PHƯƠNG PHÁP XANH TỔNG HỢP POLY (FURFURYL ALCOHOL) SỬ DỤNG CHẤT LỎNG ION

NGUYỄN THỊ NHẬT THẮNG

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh nguyenthinhatthang@iuh.edu.vn

Tóm tắt. Một phương pháp xanh và bền vững để tổng hợp poly(furfuryl alcohol) (PFA) được tiến hành bằng cách sử dụng dung môi là chất lỏng ion. Ba hệ chất lỏng ion đã được nghiên cứu cho quá trình trùng hợp của furfuryl alcohol (FA). Dữ liệu thực nghiệm đã chứng minh rằng hỗn hợp chất lỏng ion của ethylene glycol và zinc chloride (ZnCl₂) được sử dụng hiệu quả để trùng hợp FA mà không cần bất kỳ dung môi và chất xúc tác có tính acid nào khi so sánh với các phương pháp truyền thống khác. Các đặc trưng của PFA tổng hợp được đánh giá thông qua các phương pháp phân tích hiện đại như FT-IR, ¹H-NMR, và ¹³C-NMR. Số liệu khảo sát động học phản ứng thể hiện tốc độ trùng hợp của FA trong chất lỏng ion, một dung môi "xanh" và thân thiện với môi trường, như một chất xúc tác.

Từ khóa: poly(furfuryl alcohol); chất lỏng ion; sự trùng hợp; chất xúc tác

GREEN SYNTHESIS OF POLY (FURFURYL ALCOHOL) USING ION LIQUID

Abstract. A green pathway for the synthesis of poly(furfuryl alcohol) (PFA) was carried out using ionic liquid as a solvent. Three ionic liquid systems have been studied for the polymerization of furfuryl alcohol (FA). The results demonstrated that ionic liquid mixes of ethylene glycol and zinc chloride have been effectively used for FA polymerization without any acidic solvents and catalysts in the comparison with other traditional methods. The characteristics of the synthetic PFA were studied using modern analytical methods such as FT-IR, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR. Reaction kinetic data showed that the polymerization rate of FA in ionic liquids follows the pseudo-second-order model. The novelty of this study is to use ionic liquid, a "green" and environmentally friendly solvent, as a catalyst.

Keywords: poly(furfuryl alcohol); ionic liquid; polymerization; catalysts

1. GIỚI THIỆU

Gần đây, chất lỏng ion (IL) thế hệ mới, không chỉ có nhiều tính năng và đặc tính của IL mà còn không độc, rẻ tiền, sẵn có và điều chế đơn giản, được đề xuất ứng dụng đa dạng trong các lĩnh vực [1]. Bên cạnh vai trò của chất lỏng ion như là môi trường phản ứng [2], chất lỏng ion thế hệ mới còn được sử dụng để chiết xuất, phân tách và ứng dụng trong hóa học phân tích [3]. Hỗn hợp chất lỏng ion thế hệ mới có thể được ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp hữu cơ [4] hoặc ứng dụng trong điện hoá [5]. Chất lỏng ion thế hệ mới cũng được coi là nguyên liệu tiềm năng cho các chiến lược bền vững trong xử lý nước, năng lượng sạch và công nghệ sinh học [6].

Furfuryl alcohol (FA), một trong những hợp chất trung gian hóa học quan trọng với nhiều ứng dụng khác nhau, được tổng hợp trực tiếp từ furfural, một nguồn dồi dào từ sinh khối [7]. FA là một hợp chất dị vòng có chứa oxy và nhóm hydroxymethyl làm cho nó hòa tan được trong nước [8]. Sự hiện diện của nhóm hydroxyl làm cho FA có thể được polymer hóa trong môi trường acid bao gồm các acid hữu cơ [9,10], acid khoáng [11], acid sulfuric [12], acid hydrochloric [13], và acid Lewis [14] để tạo thành poly-(furfuryl alcohol) (PFA). Thêm vào đó, PFA tổng hợp có khả năng tự nối mạch cao ở nhiệt độ môi trường để tạo thành poly-mer nhiệt rắn đã trở nên hấp dẫn đối với nhiều ứng dụng bao gồm xử lý gỗ [15], keo nhiệt rắn [16], bảo vệ anode nhôm [17], bê tông polymer [18], chất làm cứng [19], và composite sinh học [20-22]. PFA cũng được tận dụng để điều chế carbon có cấu trúc nano được sử dụng làm rây phân tử, màng, chất xúc tác, điện cực, tụ điện [23]. Do PFA có nhiều ứng dụng và nguồn nguyên liệu ban đầu "xanh" của FA, phản ứng trùng hợp của FA vẫn đang được nghiên cứu [24]. Tuy nhiên, như đã đề cập ở các nghiên cứu trước đây, hầu hết PFA đã được tổng hợp khi có mặt chất xúc tác acid và dung môi hữu cơ. Cho đến nay,

FA vẫn chưa được polymer hóa bằng cách sử dụng chất lỏng ion thế hệ mới có chức năng đồng thời như chất xúc tác và dung môi.

Trong nghiên cứu này, lần đầu tiên ba loại chất lỏng ion thế hệ mới (ethylene glycol: ZnCl₂, choline chlorine: urea, urea: ZnCl₂) được sử dụng để tổng hợp PFA. Các đặc trưng về cấu trúc của PFA tổng hợp được phân tích và động học của phản ứng trùng hợp FA được thảo luận, cũng như năng lượng hoạt hóa của phản ứng được tính toán. Nghiên cứu cho thấy khả năng sử dụng các vai trò đa chức năng của chất lỏng ion thế hệ mới. Những kết quả đạt được này hứa hẹn một quy trình "xanh", đơn giản và tiết kiệm thời gian để tổng hợp PFA từ nguồn nguyên liệu tái tạo.



Sơ đồ 1. Phương trình phản ứng trùng ngưng tạo thành PFA

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu

Choline chlorine (ChCl, > 98%, Alfa Aesar), kẽm chlorine khan (ZnCl₂, > 98%, Alfa Aesar), urea (> 98%, Alfa Aesar) và ethylene glycol (EG, 99%, Alfa Aesar) được mua từ các công ty hóa chất Việt Nam. Furfuryl alcohol (FA, 98%) và *p*-toluenesulfonic acid monohydrate được mua từ Merck (Việt Nam). Các dung môi và hóa chất khác có độ tinh khiết cao được sử dụng. Nước khử ion được sử dụng trong tất cả các thí nghiệm.

2.2. Tổng hợp PFA

Đầu tiên, chất lỏng ion được chuẩn bị theo tỉ lệ mol từ một trong các hỗn hợp EG: ZnCl₂ (4: 1), ChCl: urea (1: 2), và urea: ZnCl₂ (3.5: 1) và được đun nóng đến khi tạo thành hỗn hợp đồng nhất. [25]. PFA được tổng hợp bằng cách thêm 0.3 gram chất lỏng ion vào 2.0 gram FA trong bình phản ứng có khuấy từ. Sau đó, hỗn hợp đồng nhất này được khuấy gia nhiệt trong bể điều nhiệt. Sau thời gian 8 giờ, phản ứng được dừng lại và để qua đêm ở nhiệt độ phòng. Polymer được cô lập bằng cách hòa tan với tetrahydrofuran và kết tủa trong lượng dư nước khu ion. Sản phẩm được sấy tại nhiệt độ phòng trong chân không cho đến khi trọng lượng không đổi.

2.3. Các phương pháp phân tích

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được thực hiện bằng máy quang phổ Bruker Tensor 27 (Đức) trong vùng 4000–500 cm⁻¹. Quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân (¹H NMR và ¹³C NMR) thu được trên thiết bị JNM-ECP 400 (JEOL) sử dụng dung môi d_6 -DMSO.

KÉT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bảng 1 trình bày kết quả thí nghiệm đối với phản ứng trùng hợp FA xúc tác bởi chất lỏng ion được tạo thành từ các thành phần khác nhau. Quan sát thấy rằng FA không thể bị trùng hợp bởi hỗn hợp ChCl: urê (1: 2) và urea: $ZnCl_2$ (3.5: 1) ở 65 °C. Tuy nhiên, chất lỏng ion từ hỗn hợp EG: $ZnCl_2$ (4: 1) đóng vai trò như chất xúc tác cho quá trình trùng hợp FA ở 65 °C trong đó độ chuyển hóa FA đạt 92% trong 8 giờ. Do đó, hệ EG: $ZnCl_2$ (4: 1) được chọn cho những thí nghiệm tiếp theo để tổng hợp PFA cũng như khảo sát động học của phản ứng trùng hợp FA.

Hệ chất lỏng ion	Nhiệt độ phản ứng	Thời gian phản ứng	Độ chuyển hóa
(tỉ lệ mol)	(°C)	(h)	FA (%) ^b
EG: ZnCl ₂ (4:1)	65	8	92
ChCl: urea (1:2)	65	-	-
Urea: ZnCl ₂ (3.5:1)	65	_	_

Bång 1. Ånh hưởng của thành phần chất lỏng ion đối với phản ứng trùng hợp FAª

^aTỉ lệ khối lượng chất lỏng ion/FA là 15%.

^bĐộ chuyển hóa xác định bằng phân tích trọng lượng.

Phổ FT-IR của polymer PFA được thể hiện trong hình 1. Các đỉnh đặc trưng tại các đỉnh peak 3127,1600, 1507, 1150, 1020, 794, 718 và 600 cm⁻¹ được cho là do dao động của các vòng furan ở polymer PFA được chỉ ra như trong hình 1. Các dải hấp thụ tại 2930 và 1350 cm⁻¹ là do sự biến dạng của các nhóm chức béo

trong khi tín hiệu ở peak 3435 cm⁻¹ là từ dao động dãn nối của các nhóm hydroxyl trong PFA. Các đỉnh hấp thụ ở 1711 và 1600 cm⁻¹ trong phổ FT-IR của PFA là tín hiệu để phân biệt polymer PFA và monomer FA, những dao động này xuất hiện do sự dao động dãn nối nhóm carbonyl của γ -diketon và dao động điển hình của 2,5-diketone furan. Những kết quả chỉ ra rằng FA đã được polymer hóa thành công trong chất lỏng ion EG: ZnCl₂(4:1). Kết quả phổ FT-IR này cũng tương tự như kết quả ở các nghiên cứu khác [26].



Hình 1. Phổ FT-IR của polymer PFA.

Cấu trúc của PFA đã được xác nhận bởi phổ ¹H NMR. Như trong **hình 2**, proton (H1, H2, H3) trong vòng furan ở 7.48, 6.32, và 6.11 (ppm) tương ứng. Còn tại peak 3.93 ppm là proton của nhóm methylene (H4) trên chuỗi chính polymer. Cần lưu ý rằng PFA là hỗn hợp của các cấu trúc polymer khác nhau do tự liên kết chéo và ngưng tụ. Do đó, đỉnh đặc trưng ở 4.34 ppm được liên kết với proton methylene (H6) của liên kết $-CH_2 - O - CH_2 -$ giữa các vòng furan. Tín hiệu ở peak 5.18 ppm có thể quy kết cho proton (H5) nhóm -OH cuối mạch của chuỗi polymer.



Hình 2. Phổ ¹H NMR của PFA

Phổ ¹³C NMR của PFA được mô tả trong hình 3. Các đỉnh ở 154.1 và 109.9 ppm được tạo thành do carbon (C6) và (C4) của vòng furan trong chuỗi polymer trong khi các tín hiệu ở 143.5, 111.8 và 109.2 ppm là do carbon ở các vị trí (C1), (C2) và (C3) của vòng furan ở cuối chuỗi polymer. Tín hiệu của cầu methylene carbon (C5) nối các vòng furan xuất hiện ở 29.7 ppm. Tín hiệu ở 65.1 và 60.9 ppm có thể được gán cho

carbon methylene (C8) của liên kết $-CH_2 - O - CH_2$ và carbon (C7) của nhóm hydroxyl cuối mạch $-CH_2$ – OH. Vị trí các peak thu được trong nghiên cứu này tương thích với vị trí các peak từ nghiên cứu khác [27].



Hình 3. Phổ ¹³C NMR của PFA

Ånh hưởng của tỷ lệ khối lượng xúc tác và FA đến sự chuyển hóa FA ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau mô tả trong đồ thị 1. Phản ứng trùng hợp được thực hiện trong chất lỏng ion ở 65 °C với các lượng khác nhau của chất lỏng ion: 5, 10 và 15% khối lượng. Dữ liệu thực nghiệm chỉ ra rằng sự chuyển đổi FA tăng khi tăng tỷ lệ khối lượng chất lỏng ion/FA. Độ chuyển hóa FA đạt 57 và 74% tương ứng hàm lượng xúc tác 5 và 10% khối lượng sau 14 giờ phản ứng. Tuy nhiên, chỉ sau 8 giờ phản ứng, độ chuyển hóa FA có thể đạt tới 92% tại 15% khối lượng xúc tác.



Đồ thị 1. Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng chất lỏng ion/FA đến độ chuyển hóa của FA

Các mô hình động học bậc giả của phản ứng trùng hợp FA trong chất lỏng ion được khảo sát thông qua dữ liệu thực nghiệm. FA đã được thêm vào một lượng định trước của chất lỏng ion và hỗn hợp được khuấy ở

65 °C. PFA được kết tủa trong một lượng nước dư và được làm khô trong chân không cho đến khối lượng không đổi. Chuyển đổi monomer được tính thông qua trọng lượng của monomer ban đầu và PFA thu được. Động học bậc nhất trình bày phương trình ln[FA]₀/[FA]_t dưới dạng hàm thời gian trong khi động học bậc hai tuân theo phương trình $1/[FA]_t = kt + 1/[FA]_0$ trong đó 0 và t biểu thị thời điểm ban đầu và tại thời điểm t. Kết quả động học thể hiện ở **bảng 2** và **bảng 3**. Dữ liệu động học được vẽ trong **đồ thị 2**. Kết quả cho thấy rằng động học của phản ứng trùng hợp FA tuân theo các mô hình bậc hai với hệ số hồi quy rất cao (R² ~ 0.99). Điều này phù hợp với báo cáo trước đây coi nồng độ ban đầu của monomer là không đổi do phản ứng không chứa dung môi [28].

DES 15 wt%		DES 10 wt%		DES 5 wt%	
t (giây)	ln([FA] _o /[FA] _t)	t (giây)	ln([FA] ₀ /[FA] _t)	t (giây)	ln([FA] _o /[FA] _t)
1800	0.09	1800	0.07	3600	0.03
3600	0.42	3600	0.19	10800	0.10
5400	0.75	18000	0.47	18000	0.28
7200	1.03	25200	0.72	25200	0.34
10800	1.37	32400	0.80	32400	0.41
14400	1.72	46800	1.03	50400	0.56

Bảng 2. Các thông số theo động học bậc nhất cho phản ứng

DES 15 wt%		DES 10 wt%		DES 5 wt%	
t (giây)	1/[FA]t	t (giây)	1/[FA]t	t (giây)	1/[FA]t
1800	95.39	1800	92.79	3600	89.39
3600	132.64	3600	104.45	10800	96.33
5400	182.97	18000	138.52	18000	114.72
7200	244.15	25200	178.37	25200	122.26
10800	341.17	32400	193.86	32400	130.43

Bảng 3. Các thông số theo động học bậc hai cho phản ứng



Đồ thị 2. Động học bậc nhất (a) và bậc hai (b) cho phản ứng trùng hợp FA sử dụng EG: ZnCl₂(4:1) như xúc tác tai 65 °C.

3. KẾT LUẬN

Chất lỏng ion EG: ZnCl₂ (4:1) được sử dụng như một dụng môi "xanh" và chất xúc tác hiệu quả cho quá trình trùng hợp FA. Chất lỏng ion này cho thấy sự chuyển hóa FA cao khi nhiệt độ phản ứng tăng từ 65 °C đến 85 °C. Cấu trúc của PFA được phân tích các đặc trưng bởi các phương pháp FT-IR, ¹H NMR, và ¹³C NMR, kết quả thu được tương tự như các nghiên cứu khác trước đây. Động học của phản ứng trùng hợp FA trong chất lỏng ion tuân theo mô hình bậc hai. Kết quả đã mở ra một tiềm năng lớn để ứng dụng chất lỏng ion trong tổng hợp PFA.

LỜI CẢM ƠN

Tác giả chân thành cảm ơn Khoa Công Nghệ Hóa Học, Trường Đại học Công nghiệp TP.HCM đã hỗ trợ cho nghiên cứu này.

© 2022 Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Application. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060–11082. DOI: 10.1021/cr300162p.
- [2] M. Sun, J. Jiang, J. Chen, Q. Yang & X. Yu. (2019). Deep eutectic solvent promoted hydrothiocyanation of alkynoates leading to Z-3-thiocyanatoacrylate. *Tetrahedron*, 75 (34), 130456.
- [3] M. Vilková, J. Płotka-Wasylka & V. Andruch. (2020). The role of water in deep eutectic solvent-base extraction. *Journal of Molecular Liquids*, 304 (112747). DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112747
- [4] Tran P.H. & Hung T.H.A. (2018). Deep eutectic solvent-catalyzed arylation of benzoxazoles with aromatic aldehydes. *RSC Adv*, 8, 11127-11133.
- [5] Huadong Tian, Rongrong Cheng, Lele Zhang ... Feng Wei. (2021). A ZnCl₂ nonaqueous deep-eutectic-solvent electrolyte for zinc-ion hybrid supercapacitors. *Materials Letters*, 301, 130237). DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130237
- [6] C. Florindo, F. Lima, B.D. Ribeiro & I.M. Marrucho. (2019). Deep Eutectic Solvents: Overcoming XXI Century Challenges. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 18, 31-36. DOI: 10.1016/j.cogsc.2018.12.003.
- [7] B. Yolanda, J. Varsha, G. Feiyang, ... C.H. Jason. (2019). Direct Synthesis of Furfuryl Alcohol from Furfural: Catalytic Performance of Monometallic and Bimetallic Mo and Ru Phosphides. *Catal. Sci. Technol*, 9, 3656-3668. DOI: 10.1039/C9CY00705A.
- [8] E.K. Djamal, B. Mohammed & L. Saad. (2015). Synthesis of poly(furfuryl alcohol)/montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization. Bull. *Mater. Sci.*, *38*, 57–63. DOI: 10.1007/s12034-014-0818-3.
- [9] C. Song, T. Wang, H. Jiang, X. Wang, Y. Cao & J. Qiu. (2010). Gas separation performance of C/CMS membranes derived from poly(furfuryl alcohol) (PFA) with different chemical structure. *Journal of Membrane Science*, 361(1-2), 22–27. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.018.
- [10] O. Lépine, M. Birot & H. Deleuze. (2009). Preparation of a Poly(furfuryl alcohol)-Coated Highly Porous Polystyrene Matrix. Macromolecular. *Materials and Engineering*, 294(9), 599–604. DOI: 0.1002/mame.200900102.
- [11] D.E. Kherroub, M. Belbachir & S. Lamouri. (2014). Study and Optimization of the Polymerization Parameter of Furfuryl Alcohol by Algerian Modified Clay, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 40(1), 143–150.
- [12] S.S. Oishi, M.C. Rezende, F.D. Origo, A.J. Damião & E.C. Botelho. (2012). Viscosity, pH, and moisture effect in the porosity of poly(furfuryl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, n/a–n/a. DOI: 10.1002/app.38332.
- [13] Y. Feng, Y. Wang & J. Yao. (2017). Furfuryl alcohol modified melamine sponge for highly efficient oil spill clean-up and recovery. J. Mater. Chem. A, 5(41), 21893–21897. DOI: 10.1039/C7TA06966A.
- [14] M. Choura, N.M. Belgacem & A. Gandini. (1996). Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking. *Macromolecules*, 29(11), 3839–3850. DOI: 10.1021/ma951522f.
- [15] Y. Dong, E. Ma, J. Li, S. Zhang & M. Hughes. (2019). Thermal properties enhancement of poplar wood by substituting poly(furfuryl alcohol) for the matrix. *Polymer Composites*, 1-8. DOI: 10.1002/pc.25438.
- [16] R. Kumar. (2020). Using Polyfurfuryl Alcohol as Thermoset Adhesive/Sealant. Green Adhesives, 129–144. DOI: 10.1002/9781119655053.ch6.

20 PHƯƠNG PHÁP XANH TỔNG HỢP POLY(FURFURYL ALCOHOL) SỬ DỤNG CHẤT LỎNG ION

- [17] S. Zhang, H. Ling, Z. Su, H. Chen, L. Hencz, M. Zhang, Y. Tang. (2018). Biomass-derived Poly(Furfuryl Alcohol) Protected Aluminium Anode for Lithium Ion Batteries. *Energy Technology*, 7(8). DOI: 10.1002/ente.201800995.
- [18] T. Sugama, L.E. Kukacka & W. Horn. (1981). Properties of water-compatible furfuryl alcohol polymer concrete. *Cement and Concrete Research*, 11(4), 497–506. DOI: 10.1016/0008-8846(81)90079-X.
- [19] K. Moazzen, M.J. Zohuriaan-Mehr, R. Jahanmardi & K. Kabiri. (2017). Toward poly(furfuryl alcohol) applications diversification: Novel self-healing network and toughening epoxy-novolac resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(12), 45921. DOI: 10.1002/app.45921.
- [20] G. Toriz, R. Arvidsson, M. Westin & P. Gatenholm. (2003). Novel cellulose ester-poly(furfuryl alcohol)-flax fiber biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(2), 337–345. DOI: 10.1002/app.11730.
- [21] N. Guigo, A. Mija, L. Vincent & N. Sbirrazzuoli. (2010). Eco-friendly composite resins based on renewable biomass resources: Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets. *European Polymer Journal*, 46(5), 1016–1023. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.02.010.
- [22] E.E.M Ahmad, A.S. Luyt & V. Djoković. (2012). Thermal and dynamic mechanical properties of bio-based poly(furfuryl alcohol)/sisal whiskers nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 70(4), 1265–1276. DOI: 10.1007/s00289-012-0847-2
- [23] H. Wang & J. Yao. (2006). Use of Poly(furfuryl alcohol) in the Fabrication of Nanostructured Carbons and Nanocomposites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(19), 6393–6404. DOI: 10.1021/ie0602660.
- [24] G. Tondi, N. Cefarin, T. Sepperer, ... L. Vaccari. (2019). Understanding the Polymerization of Polyfurfuryl Alcohol: Ring Opening and Diels-Alder Reactions. *Polymers*, *11*(12), 2126. DOI: 10.3390/polym11122126.
- [25] Emma L. Smith, Andrew P. Abbott and Karl S. Ryder. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.*, 114 (21),11060–11082. DOI: 10.1021/cr300162p.
- [26] Aysegul Gok, Lutfi Oksuz. (2007). Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Polyfuran. Journal of Macromolecular Science, Part A, 44(10). DOI: 10.1080/10601320701524021.
- [27] Regino González, Juan M. Figueroa, Hilda González. (2002). Furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene chloride. *European Polymer Journal*, 38(2), 287-297. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00090-8.
- [28] Joshua M. Sadler, In-Chul Yeh, Faye R. Toulan, ... John J. La Scala. (2018). Kinetics studies and characterization of poly(furfuryl alcohol) for use as bio-based furan novolacs. J. Appl. Polym. Sci., 35 (46608). DOI: 10.1002/app.46608.

Ngày nhận bài: 14/05/2021 Ngày chấp nhận đăng: 07/09/2021