

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.023

酰肼类成核剂己二酸二苯基二酰肼对PBS 复合材料性能的影响

张雅轩^{1,2}, 任亮^{1,2}, 马辉^{1,2}, 张月莉^{1,2}, 沈韵达^{1,2}, 王耀彬^{1,2}, 王娇^{1,2}

(1. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012; 2. 合成树脂与特种纤维教育部工程研究中心, 长春 130012)

摘要: 聚丁二酸丁二酯(PBS)是近些年兴起的一类绿色环保高分子材料,具有良好的生物可降解性和生物相容性,是最具发展潜力的环境友好材料之一。然而PBS冲击强度较低,结晶性能较差,限制了其进一步的发展和应用。针对以上不足,采用酰肼类成核剂己二酸二苯基二酰肼(TMC-306)对PBS树脂进行改性,研究了酰肼类成核剂的添加量对PBS复合材料力学性能、结晶性能、加工性能以及微观形貌的影响。结果表明,TMC-306的引入明显改善了PBS/TMC-306复合材料的力学性能和结晶性能,当TMC-306添加量为15份时,PBS复合材料的冲击强度从41 J/m提高至102 J/m,提升了149%,结晶度从48.40%提高至62.01%,提升了28.12%。X射线衍射测试结果表明,成核剂TMC-306使复合材料晶面的衍射峰面积略微增大,与纯PBS晶型基本一致。流变测试结果表明,随着成核剂添加量的增加,PBS复合材料的储能模量、损耗模量和复数黏度均逐步增大,熔体强度得到了提高,这说明成核剂同时也改善了复合材料的加工性能。扫描电子显微镜测试结果表明,随着TMC-306的增加,PBS复合材料的断面由平整光滑变为“阶梯”式结构,且在添加量为15份时最为明显,这与力学测试结果相一致。

关键词: 聚丁二酸丁二酯;酰肼类成核剂;复合材料;性能

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0146-06

Effect of hydrazide nucleating agent adipic acid diphenyl hydrazide on properties of PBS composites

ZHANG Yaxuan^{1,2}, REN Liang^{1,2}, MA Hui^{1,2}, ZHANG Yueli^{1,2}, SHEN Yunda^{1,2}, WANG Yaobin^{1,2}, WANG Jiao^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China; 2. Engineering Research Center for synthetic resin and special fiber, Ministry of Education, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract : Polybutylene succinate (PBS) is a type of green and environmentally friendly polymer material that has emerged in recent years. It has good biodegradability and biocompatibility and is one of the most promising environmentally friendly materials. However, PBS has low impact strength and poor crystallization performance, which limits its further development and application. In response to the above shortcomings, the acyl hydrazide nucleating agent adipic acid diphenyl hydrazide (TMC-306) to modify PBS resin was adopted, and the effect of the amount of acyl hydrazide nucleating agent on the mechanical properties, crystallization performance, processing performance, and microstructure of PBS composite materials was studied. The results show that the introduction of TMC-306 significantly improve the mechanical and crystallization properties of PBS/TMC-306 composite materials. When the amount of TMC-306 added is 0.15 phr, the impact strength of PBS composite materials increase from 41 J/m to 102 J/m, increased by 149%, and the crystallinity increase from 48.40% to 62.01%, increased by 28.12%. X-ray diffraction testing analysis shows that the nucleating agent TMC-306 slightly increases the diffraction peak area of the crystal plane of the composite material, which is consistent with the pure PBS crystal form. The rheological test results show that with the increase of nucleating agent addition, the storage modulus, loss modulus, and complex viscosity of PBS composite materials gradually increase, and the melt strength is improved. This indicates that the nucleating agent also improves the processing performance of the composite materials. Scanning electron microscope shows that with the increase of TMC-306, the cross-section of PBS composite material changes from flat and smooth to a "stepped" structure, and it is most obvious at the addition amount of 0.15 phr, which is consistent with the mechanical test results.

Keywords : poly(butylene succinate) ; hydrazide nucleating agent; composite ; performance

通信作者: 任亮, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事生物基高分子材料研究

收稿日期: 2023-11-02

引用格式: 张雅轩, 任亮, 马辉, 等. 酰肼类成核剂己二酸二苯基二酰肼对PBS复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(1): 146-151.

ZHANG Yaxuan, REN Liang, MA Hui, et al. Effect of hydrazide nucleating agent adipic acid diphenyl hydrazide on properties of PBS composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 146-151.

塑料垃圾仍然是一个长期存在且尚未解决的问题,由于新冠肺炎疫情,这一情况已达到了临界点^[1]。在疫情期间,产生800多万吨一次性塑料垃圾(包括手套、口罩和个人防护设备),预计75%的垃圾填埋场堵塞和海洋漂浮的情况是由冠状病毒塑料垃圾造成的^[2]。因此,近年来对于生物可降解材料的研究成指数倍增长^[3-6]。因为它们可以在自然界或经过处理后分解成水、二氧化碳或其他物质,对环境无害。常见的生物可降解聚合物包括聚乳酸(PLA)、聚碳酸亚丙酯、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚己内酯、聚羟基脂肪酸酯^[7-11]等。

其中,PBS有着优异的热稳定性、耐化学药品性、可控性^[12-13],这使得PBS在塑料制品中占得一席之地。但是PBS缓慢的结晶速度和晶体尺寸不稳定性限制了其在生产生活中的应用^[14]。目前调整韧性、结晶温度,添加成核剂,控制PBS的加热冷却循环等方式可以有效改善这一缺点^[15-16]。其中添加成核剂这一方式对于改善聚合物的结晶行为可以提供多方面的优势,从而可以适应更广泛的应用领域,提高材料性能和工艺可控性^[17]。

但目前成核剂的主要研究对象是以聚丙烯为主的聚烯烃领域,针对PBS专用化成核剂的研究主要以无机物为主^[18],诸如滑石粉、羧酸盐、单壁或多壁碳纳米管等^[19-20],但这些成核剂均难以达到一个相对满意的工业化使用效果。Fan等^[21]研究了有机类成核剂聚己二酸二酰胺(BHAD),结果表明,酰胺类成核剂BHAD对PLA有着出色的成核能力。这类成核剂通常在化学合成和晶体生长过程中引导或诱导晶体的形成,它们具有高效性,并且在应用过程中能够有效控制晶体的尺寸和形状,提高产率,减少杂质^[23]。

为研究酰胺类成核剂对PBS的作用效果,笔者采用酰胺类成核剂己二酸二苯基二酰胺对PBS进行改性,探究了TMC-306对PBS结构与性能的影响,为进一步发展PBS的市场前景和拓宽PBS的应用领域提供一些思路。

1 实验部分

1.1 原材料

PBS:1020MD,日本昭和电工株式会社;

己二酸二苯基二酰胺:TMC-306,山西省化工研究所;

无水乙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限

公司。

1.2 仪器及设备

真空干燥箱:HG-9013A,上海一恒科技仪器有限公司;

转矩流变仪:Polylab OS,德国HAAKE公司;

热压机:XLB,青岛亚东橡胶机有限公司;

电子悬臂梁冲击试验机:XJU-5.5,承德市金建检测仪器有限公司;

万能电子拉力机:Instron-1121,美国英斯特朗公司;

差示扫描量热(DSC)仪:瑞士METTLER TOLEDO公司;

旋转流变仪:AR2000,美国TA仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5600,日本JEOL电子株式会社;

X射线衍射(XRD)仪:MiniFlex600-C,兴和仪器(上海)有限公司。

1.3 实验过程

1.3.1 PBS/TMC-306复合材料的制备

将烘干PBS树脂100份与成核剂TMC-306在转矩流变仪中进行熔融共混,TMC-306的添加量分别为2,5,10,15,20,25,30份,混炼温度为140℃,混炼转速为60 r/min,混炼时间7 min,制备了一系列PBS/TMC-306复合材料,分别命名为PT2,PT5,PT10,PT15,PT20,PT25,PT30,图1为制备过程示意图。

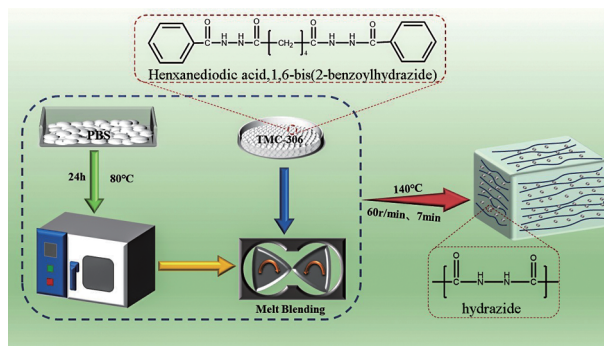


图1 PBS复合材料的制备过程

Fig. 1 Preparation process of PBS composites

1.3.2 测试表征

将PBS复合材料制成63.5 mm×12.7 mm×3.2 mm的V型缺口冲击样品和50.0 mm×4.0 mm×1.0 mm的哑铃型拉伸样品,分别按GB/T 1843-2008和GB/T 1040-2006进行冲击和拉伸测试,冲击速率为3.5 m/s,拉伸速率为50 mm/min。每组样品不间断

重复测试5~6次,结果取多次测试的平均值以减小实验和测试的误差。

DSC测试:取5~10 mg样品在高纯氮气的氛围下进行测试,测试温度为-50~150℃。测试过程采用升温-降温-升温三步法,速率均为10℃/min,每步之间恒温5 min以消除热历史。最终选取降温过程和二次升温过程绘制DSC曲线。

流变测试:将样品制成厚度为1 mm,直径为25 mm的标准圆形,测试频率为0.1~100 rad/s,测试温度为130℃。

XRD测试:将样品制成10 mm×10 mm×1 mm方形薄片,扫描速率为5°/min,测试范围为5°~50°。

微观形貌分析:对样品的表面进行喷金处理,使其表面覆盖上一层均匀的金膜,随后置于样品台上进行断面形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

TMC-306添加量对复合材料缺口冲击强度和断裂伸长率的影响如图2所示。从图2可以发现,PBS的缺口冲击强度较差(40 J/m),而随着TMC-306添加量的增加,材料的韧性得到明显提升。当添加量为15份时,缺口冲击强度达到了102 J/m,提高了149%(与纯PBS相比)。这可能是由于成核剂在PBS复合材料中引入了新的晶核,这些晶核作为生长的起点细化了晶粒,使材料更加均匀,同时增加了晶界的数量和调整了晶界的性质,以此增强了材料的抗裂纹扩展能力和承受冲击负荷而不破裂,从而提高了冲击性能。但成核剂的添加量达到一定份数后,导致了晶核过于密集,小晶粒之间的晶界过于频繁。反而会增加应力集中的机会,从而使材料冲击性能下降。从图2还可以发现,随着TMC-306添加量的增加,断裂伸长率呈现先增加后减小的趋势。当TMC-306的添加量为15份时,材料的

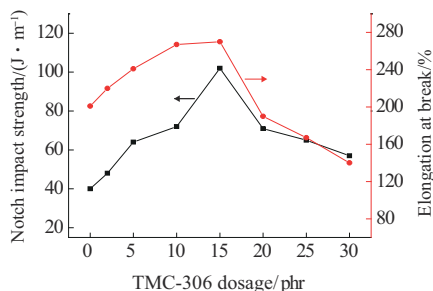


图2 TMC-306添加量对复合材料缺口冲击强度及断裂伸长率的影响

Fig. 2 Effect of TMC-306 amounts on the notch impact strength and elongation at break of composites

断裂伸长率为270%,提升了34.3%。

图3为TMC-306添加量对PBS复合材料拉伸性能的影响。随着TMC-306添加量的增加,材料的拉伸弹性模量和拉伸强度呈现出先减小后增加的趋势。当TMC-306的添加量为15份,材料的拉伸强度为28 MPa,减小了20%;拉伸弹性模量为495 MPa,降低了9.3%。

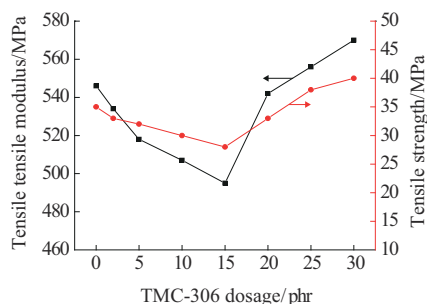


图3 TMC-306添加量对复合材料拉伸性能的影响

Fig. 3 Effect of TMC-306 amounts on tensile properties of composites

2.2 DSC分析

图4是PBS及其复合材料在熔融消除热历史后,以10℃/min的温度变化速率测试得到的DSC结晶曲线(a)与熔融曲线(b)。从图4a结晶曲线及表1可以看出,PBS/TMC-306复合材料的结晶峰顶点即结晶温度(T_c)有较为明显的提高(纯PBS结晶温度为73.63℃)。当TMC-306添加量为15份时, T_c 为62.26℃,相比降低了15.44%,这可能是因为TMC-306有助于晶体的形成和生长,从而降低了结晶温度。同时,结晶焓呈现先增大后减小的趋势,最大

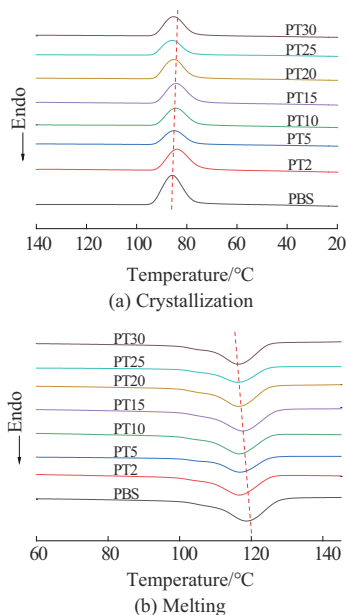


图4 PBS及其复合材料DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of PBS and PBS composites

值为96.8 J/g (TMC-306为15份)。图4b显示材料的熔融温度(T_m)略有下降,TMC-306为15份时, T_m 相比于纯PBS下降了3.8℃,而随着TMC-306含量继续增大, T_m 有小幅提升但变化不大。同时,熔融焓(ΔH_m)随着添加量的增大而升高,TMC-306添加量为15份时, ΔH_m 从53.48 J/g (PBS)增加到68.51 J/g,提升了28.10%。 T_c 与 T_m 较为明显的变化表明了TMC-306的加入对PBS结晶能力有着较大的影响。TMC-306在PBS基体中提供了一个固定的晶核,使物质在较低的温度下开始结晶,更容易形成晶体结构,而不需要等待更高的温度。

PBS/TMC-306复合材料的结晶度根据公式(1)进行计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^0} \times 100\% \quad (2-1)$$

其中: X_c 为复合材料的结晶度, ΔH_m 为复合材料的熔融焓, ΔH^0 为PBS的100%完全结晶时候的熔融焓,为110.5 J/g, ΔH_c 为复合材料的结晶焓。计算结果详见表1。

表1 PBS及其复合材料的DSC数据
Tab. 1 DSC data of PBS and PBS composites

Sample	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PBS	117.83	73.63	94.8	53.48	48.40
PT2	116.17	71.33	95.1	56.98	51.56
PT5	115.50	68.26	95.9	60.13	54.41
PT10	114.33	66.88	96.4	64.34	58.22
PT15	114.03	62.26	96.8	68.51	62.01
PT20	114.33	65.11	95.7	56.33	50.97
PT25	115.00	66.74	94.3	54.64	49.44
PT30	115.14	67.38	93.2	48.32	43.72

2.3 流变分析

为了进一步研究TMC-306的加入对复合材料影响,使用旋转流变仪对其流变性能进行了分析。图5是PBS及其复合材料复数黏度(η^*)与角频率(ω)关系曲线。从图5中可以看出,材料的 η^* 随着 ω 的增加而减小。 ω 较低时,TMC-306使复合材料的 η^*

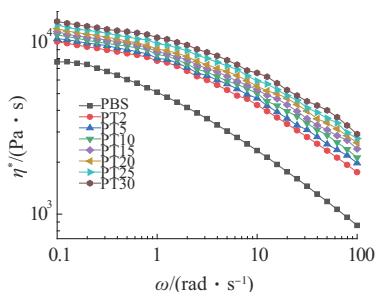


图5 TMC-306添加量对PBS及其复合材料 η^* 的影响

Fig. 5 Effect of TMC-306 amounts on η^* of PBS and its composites

迅速增加。当 ω 为10 rad/s,TMC-306为15份时,材料的 η^* 为5 267 Pa·s,TMC-306为30份时, η^* 为6 596 Pa·s,相比纯PBS的 η^* 分别增加了125.21%与182.12%。成核剂TMC-306提供了额外的核心点,使物质更容易结晶,粒子之间的排列更有序。同时也使材料中的颗粒或晶核增多,这些颗粒或晶核阻碍了物质的流动,从而提高了材料的 η^* 。

图6为TMC-306添加量对PBS及其复合材料储能模量(G')的影响。从图6可以看出,随着 ω 的增大,PBS/TMC-306复合材料的 G' 呈现不断上升的趋势,同时TMC-306的增加也导致了 G' 的增加。在低频区域,TMC-306为15份时,复合材料 G' 为2 020 Pa,增加了64.49%(与纯PBS相比);在高频区域时, G' 为941 60 Pa,增加了22.58%(与纯PBS相比),增加幅度明显下降。这可能是TMC-306可以促使材料中的晶体结构更加有序和紧密,从而提高材料的密度和结晶度,进而提高 G' 。随着 ω 的不断增大,TMC-306放入材料中会表现出更多的耗散性损失,这会降低 G' 的增幅。黏性和耗散性特性变得更加显著,因此对 G' 的改进会减弱。

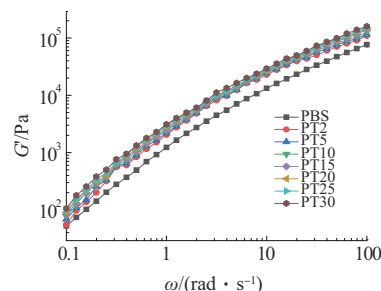


图6 TMC-306添加量对PBS及其复合材料 G' 的影响

Fig. 6 Effect of TMC-306 amounts on G' of PBS and its composites

图7为TMC-306添加量对PBS及其复合材料损耗模量(G'')的影响。从图7可观察到,随着TMC-306的增加,其 G'' 不断增大。在 ω 为1 rad/s时,PBS复合材料的 G'' 从7 050 Pa增大到了11 350 Pa,分别增加了51.42%与147.63%(与纯PBS相比)。TMC-

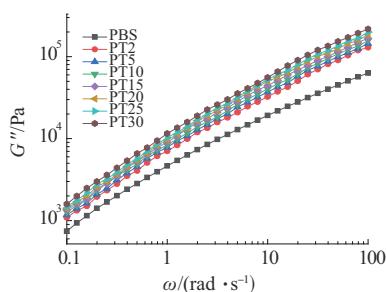


图7 TMC-306添加量对PBS及其复合材料 G'' 的影响

Fig. 7 Effect of TMC-306 amounts on G'' of PBS and its composites

306可以通过改善材料的内部结构和性质,引入新的能量损耗机制,提高材料的黏弹性以及降低弹性模量等方式,增加材料的 G'' 。

2.4 XRD分析

图8为PBS及其复合材料XRD曲线。从图8可以观察到,TMC-306的加入基本没有改变PBS树脂的晶型,但使材料的峰面积略有增加,使结晶度得到改善。这可能是成核剂TMC-306的酰肼基结构使晶体更好地有序定向排列、晶格之间更好匹配,这与DSC测试结果相符合。

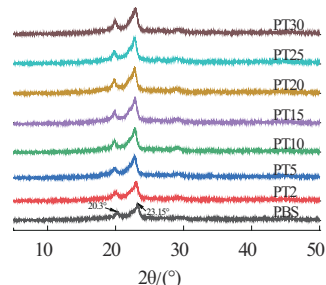


图8 PBS及其复合材料XRD曲线

Fig. 8 XRD curves of PBS and PBS composites

2.5 微观形貌分析

以上从宏观尺度上研究了PBS/TMC-306复合材料的性能,结果表明酰肼类成核剂TMC-306使PBS树脂的冲击强度和结晶度等性能得到了较大的提升。这里从微观尺度上探究PBS复合材料的形貌,进而找到微观结构与材料性能之间的关系。图9是不同TMC-306添加量的PBS复合材料冲击断面微观形貌图。当体系中没有成核剂时,材料表现为脆性断裂,形貌展现为光滑的平面(如图9a所示),TMC-306的加入使复合材料的冲击断面表现为应

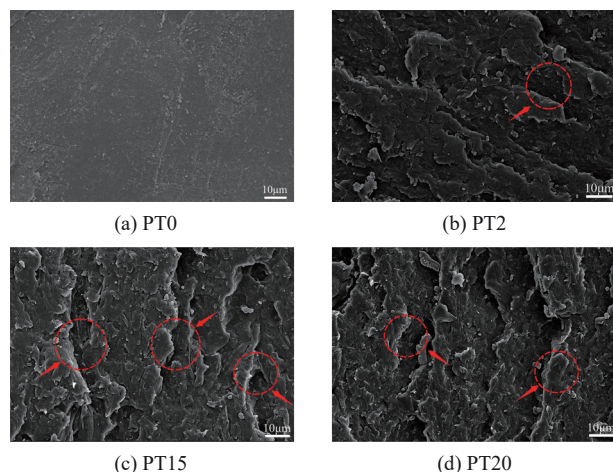


图9 PBS及其复合材料SEM照片

Fig. 9 SEM images of PBS and PBS composites

力发白,有趣的是,随着成核剂添加量的增加,观察到的应力发白数量先增加后减小,这与材料的冲击强度变化是一致的,表明了应力发白是材料的主要增韧机理。

3 结论

通过熔融共混工艺制备了PBS/TMC-306复合材料,研究了成核剂TMC-306对复合材料结构与性能的影响,具体结论如下:

(1) 成核剂TMC-306的引入明显地改善了复合材料的韧性,当添加量为15份时,复合材料的缺口冲击强度达到了102 J/m,提升了149%。

(2) DSC和XRD分析表明:TMC-306诱导了材料内部形成更多的晶体,改善了晶体的尺寸,使得晶体的排列更为有序、提高了结晶度。同时,改善材料的熔融温度和热稳定性,降低了材料的结晶温度,使得材料更易加工。

(3) 流变测试发现,PBS复合材料的 η^* , G' 与 G'' 都有显著的提升,加工成型性能得到改善。

(4) SEM表明,TMC-306的酰肼基结构使复合材料的表面变得粗糙,呈现“阶梯”状的微观形态,增韧的主要机理为应力发白。

参考文献

- [1] 杨越,陈玲,薛澜.海洋垃圾和塑料污染防治迈向全球治理新阶段[J]. 中华环境, 2023(9):30-32.
YANG Yue, CHEN Ling, XUE Lan. The prevention and control of marine litter and plastic pollution has entered a new stage of global governance[J]. China Environment, 2023(9):30-32.
- [2] 张利芝. 疫情致全球塑料垃圾暴增[J]. 生态经济, 2020(10):5-8.
ZHANG Lizhi. The pandemic has led to a surge in plastic waste around the world[J]. Ecological Economy, 2020(10):5-8.
- [3] VROMAN I, TIGHZERT L. Biodegradable Polymers[J]. Materials, 2009(2):307-344.
- [4] GUADAGNO L, RAIMONDO M, CATAURO M, et al. Design of self-healing biodegradable polymers[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2022, 147(9):5 463-5 472.
- [5] OKADA M. Chemical syntheses of biodegradable polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(1):87-133.
- [6] BRUGGEMAN J P, DE Bruin B J, BETTINGER C J, et al. Biodegradable poly (polyol sebacate) polymers[J]. Biomaterials, 2008, 29(36):4 726-4 735.
- [7] 李桂丽,许京生,冯巧,等.可降解塑料聚乳酸共混增韧改性进展[J]. 塑料, 2023, 52(5):134-139.
LI Guili, XU Jingsheng, FENG Qiao, et al. Progress in blending modification of degradable plastic poly(lactic acid) [J]. Plastics, 2023, 52(5):134-139.
- [8] RIZZARELLI P, CARROCCIO S. Thermo-oxidative processes in

- biodegradable poly (butylene succinate) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(10):1 825–1 838.
- [9] ACIERNO S, DI Maio E, IANNACE S, et al. Structure development during crystallization of polycaprolactone[J]. *Rheologica Acta*, 2006, 45:387–392.
- [10] MEEREBOER K W, MISRA M, MOHANTY A K. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(17):5 519–5 558.
- [11] 周卫东, 张维, 王小威, 等. 聚丁二酸丁二醇酯作为生物材料的应用及研究进展[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(7):145–147.
- ZHOU Weidong, ZHANG Wei, WANG Xiaowei, et al. Application and research development of poly (butylene succinate)-based biomaterial[J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(7):145–147.
- [12] SHI X Q, AIMI K, ITO H, et al. Characterization of the mixed-crystal structure of poly (butylene terephthalate/succinate/adipate) biodegradable copolymer fibers[J]. *Polymer*, 2005, 46(3):751–760.
- [13] DI Lorenzo M L, ANDROSCH R, RIGHETTI M C. Low-temperature crystallization of poly (butylene succinate)[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 94:384–391.
- [14] MENG F, QIU Z. Enhanced crystallization rate of biodegradable poly (butylene succinate-co-ethylene succinate) by poly (butylene fumarate) as an efficient polymeric nucleating agent[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(117):96 290–96 296.
- [15] WANG H, FENG H, WANG X, et al. Effects of crystallization temperature and blend ratio on the crystal structure of poly (butylene adipate) in the poly (butylene adipate)/poly (butylene succinate) blends[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32: 488–496.
- [16] YAN X, CHEN L, TIAN H, et al. Enhancement of the compatibility, mechanical properties, and heat resistance of poly (butylene succinate-co-terephthalate)/poly (butylene succinate) blends by the addition of chain extender and nucleating agent[J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(3).DOI:10.1007/s10965-023-03486-z.
- [17] YE H M, WANG R D, LIU J, et al. Isomorphism in poly (butylene succinate-co-butylene fumarate) and its application as a polymeric nucleating agent for poly (butylene succinate) [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(14):5 667–5 675.
- [18] 李向阳, 杨林柱, 翟国强, 等. 成核剂对聚丁二酸丁二醇酯结晶与性能的影响[J]. *中国塑料*, 2021, 35(8):146–151.
- LI Xiangyang, YANG Linzhu, ZHAI Guoqiang, et al. Effect of nucleating agent on crystallization and properties of poly(butylene succinate)[J]. *China Plastics*, 2021, 35(8):146–151.
- [19] ZHANG X, WANG X. Effect of carboxylic acid nucleating agent on crystallization and mechanical properties of PLA/PBS blends [J]. *Polymer Science, SERIES A*, 2018, 60:332–341.
- [20] 林经萍, 杨海明, 王宏. 无机亚磷酸盐应用于聚酰胺复合材料的性能研究[J]. *辽宁化工*, 2023, 52(9):1 286–1 289.
- LIN Jingping, YANG Haiming, WANG Hong. Inorganic phosphate is used in the performance study of polyamide composites [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2023, 52(9):1 286–1 289.
- [21] FAN Y, ZHU J, YAN S, et al. Nucleating effect and crystal morphology controlling based on binary phase behavior between organic nucleating agent and poly (L-lactic acid) [J]. *Polymer*, 2015, 67:63–71.
- [22] FEIGELSON R S. Crystal growth history: Theory and melt growth processes[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2022, 594. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2022.126800.
- [23] LIU C, NODA I, MARTIN D C, et al. Growth of anisotropic single crystals of a random copolymer, poly[(R) -3-hydroxybutyrate-co-(R) -3-hydroxyhexanoate] driven by cooperative -CH $\cdots$ O H-bonding[J]. *Polymer*, 2018, 154:111–118.