

• 研究简报 •

基于微波连续流反应器的新型钝感剂的合成研究

王金玉, 薛田*, 邹帅, 王欣欣, 王爱红, 杨琴琴
(中国人民解放军61699部队, 湖北 宜昌 443200)

摘要: 微波连续流反应器相比传统反应器具具有快速、高效的优势。常规缩聚合成方法存在能耗高、生产时间长和污染大等缺点。因此,为探索微波连续流制备钝感剂工艺,本文设计了微波连续流反应器用于新型钝感剂合成。以己二酸和2-乙基-2-硝基-1,3-丙二醇为原料,在微波连续流反应器中进行缩聚反应,研究了温度、微波功率、流速和反应时间对缩聚过程性能的影响,通过FT-IR和NMR方式对其进行表征。对比常规合成和“封闭式”微波辅助合成,结果表明:微波连续流反应能有效缩短反应时间,提高合成效率及处理能力。热重分析结果表明:合成的聚酯钝感剂热分解温度在300℃以上,热稳定性更好。

关键词: 微波连续流反应器; 钝感剂; 缩聚; 工艺; 合成

中图分类号: O626.3

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.24006

Study on Synthesis of New Insensitive Propellants Based on Microwave Continuous Flow Reactor

WANG Jinyu, XUE Tian*, ZOU Shuai, WANG Xinxin,
WANG Aihong, YANG Qinqin

(61699 Unit of People's Liberation Army of China, Yichang 443200, China)

Abstract: Microwave continuous-flow reactors are a valuable alternative to conventional reactors for accelerating chemical reactions. Conventional preparation methods of polycondensation reaction has disadvantages of high energy consumption, long production time and pollution. Therefore, to explore the process of preparing insensitive propellant by microwave flow reactor method. In this paper, a microwave continuous flow reactor was designed for the synthesis of new insensitive propellants. The polycondensation reaction of adipic acid and 2-ethyl-2-nitro-1,3-propanediol was carried out in a microwave continuous flow reactor. The temperature, microwave power, flow velocity and process time was explored. The structure was characterized by FT-IR and NMR. Compared with conventional synthesis and “closed” microwave-assisted synthesis, the results showed that microwave continuous flow reaction can effectively shorten the reaction time, improve efficiency and processing capacity. TGA results showed that the thermal decomposition temperature of polyester desensitizer was above 300℃, the thermal stability was better.

Keywords: microwave flow reactor; insensitive propellant; polycondensation reaction; process; synthesis

自1986年微波辅法被引入合成化学以来,微波辐射作为热源,能有效提高有机、无机和分析化

学等不同领域的合成效率,在医药、聚合物和食品工业以及材料加工领域都有着广泛应用^[1-4]。与

收稿日期: 2024-01-11; 修订日期: 2024-03-14。

第一作者: 王金玉(1987-),女,汉族,山东菏泽人,硕士,主要从事有机合成及工艺研究方面研究, E-mail: skywang8271@sina.com。

通讯作者: 薛田,博士,高级工程师, E-mail: 1284914672@qq.com。

传统热源相比,微波不仅可以直接加热混合物中的分子,还可以加速反应并提供更温和的反应条件、更高的产率、更好的选择性以及无溶剂或无催化剂的方法。尽管微波技术有很多优点,但微波对介质的穿透深度有限、反应腔体尺寸小、工艺放大难且微波化学合成研究大部分处于实验室阶段,并且连续流合成几乎无放大效应。因此,本文使用微波连续流技术,将微波加热与流动化学相结合,解决微波合成规模放大的问题^[5-7]。与传统加热的不锈钢盘管流动反应器相比,微波流动反应器的优点在于:1)其具有微波辐照下快速加热或冷却混合物的能力,可以更快地采集数据以实现优化;2)由于反应堆材料的热膨胀系数较低并可结合工程控制,热膨胀可忽略不计。热膨胀已被证明在不锈钢盘管流动反应器中高温(300 ℃)运行时,收集到的反应混合物体积比预期大40%^[7-8]。

随着武器弹药的发展和变革,钝感剂已成为发射药技术领域的一个重要方向,而高能材料领域的安全改进激发了新型钝感剂的研发^[9-15]。小分子钝感剂具有很强的扩散能力和迁移性,但在长期贮存过程中会使弹道性能发生明显降低,导致弹药使用的寿命缩短^[16-19]。为解决迁移稳定性,高分子聚酯钝感剂吸引了广大研究者的目光。美国 Hercules 公司及雷德福陆军弹药厂将线性聚酯钝感剂对发射药进行表面处理。研究发现,高分子钝感剂迁移稳定性明显高于小分子钝感剂,且初速能得到较大提高^[13];我国研究者利用聚酯高分子钝感剂对发射药的性能做了全面的研究,发现高分子钝感枪药不但具有初速高、燃烧洁净和抗迁移性强的特点,而且具有分子量越大迁移性越小^[4-15,20]的优点;WEN等^[21]成功制备了改性超支化聚酯,有效增强了复合固体推进剂的长时间储存以及使用过程中需要优良且稳定的机械性能。因此,新的更安全、更稳定的高性能钝感剂的研发对发射药推进剂领域的人员而言十分重要。

聚己二酸-2-乙基-2-硝基丙二醇酯在发射药中作为钝感剂使用。该聚酯钝感剂初速高、燃烧洁净且抗迁移性强^[22]。聚酯的合成方法主要是通过二元醇和二元酸的缩聚合成脂肪族聚酯,选择不同催化剂来提高产率、降低能耗^[23-24]。传统的聚酯大分子制备方法存在污染大、能耗高和生产时间长等缺点。DONG等^[25]以二甲基-2,5-呋喃

二甲酸二酯(DMFD)、己二酸二甲酯(DMA)和1,4-丁二醇(BDO)为原料,0.15%(物质的量分数,下同)的混合二酸(TBT)和0.20%的混合二酸(TPP)为催化剂,在氮气保护下分别在180 ℃和200~220 ℃进行酯交换和熔融缩聚反应,合成了一系列芳香族聚己二酸-呋喃二甲酸丁二醇酯(PBAF),分子量为20%~80%。LIN等^[26]采用两步熔融缩聚法(酯化和缩聚),以对苯二甲酸和乙二醇为原料,以新型环保Ti/Mg双金属(TM)为催化剂,合成了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),合成的PET样品具有较高的分子量,有利于热稳定性。同时该研究也提供了一种低成本、环保的催化剂TM,已经成功地在液体缩聚工艺中实现了高生产。

YE等^[27]设计了连续流动微波反应器用于正磷酸脱水制备多聚磷酸工艺。该工艺通过输入功率、减压压力和正磷酸入口流速研究对脱水过程性能的影响。结果表明:微波功率对脱水过程中升温过程的影响大于减压过程,且入口流量对脱水过程的处理量和产品质量影响较大,与常规脱水工艺和微波辅助脱水工艺相比,微波加热能有效缩短脱水时间,连续流处理能有效提高微波加热处理能力。LÁZARO等^[28]采用机械化学合成,在微波辐射和连续流动条件下,以异丙醇为供氢溶剂,糠醇(FAL)一锅法转化得到 γ -戊内酯(GVL)介孔材料,并对材料可重复使用性进行研究。结果表明,在使用微波辅助和流动反应条件的3个反应周期中,GVL产量良好。缩聚反应等一些聚合反应通常需要高温的反应,反应时间长且能耗高,因此,本研究以己二酸和2-乙基-2-硝基-1,3-丙二醇(ENP)为原料,在微波连续流反应器中进行合成工艺研究,探索了反应温度、反应时间和微波功率等因素对聚酯化合物产率和分子量的影响,找到一种可以在短时间内确定最佳反应条件的方法,并采用FT-IR、NMR和GPC进行测试分析,DTG进行热稳定性分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

微波连续流反应器(定制加工); INVENIO S型傅里叶红外光谱仪; Bruker 400M型核磁共振仪(CDCl₃为溶剂和内标,德国Bruker有限公司);凝胶渗透色谱仪(美国Agilent有限公司);STA 2500型热重分析仪(德国NETZSCH公司)。

己二酸(98%,上海麦克林生化科技股份有限公司); 2-乙基-2-硝基-1,3-丙二醇(98%,西安近代化学研究所); 对甲苯磺酸(99%,上海麦克林生化科技股份有限公司); 去离子水, 自制。所用试剂均为分析纯。

1.2 钝感剂的合成

称取己二酸(146 g)、2-乙基-2-硝基丙二醇(164 g)和对甲苯磺酸(3 g)于2000 mL三口瓶中, 加入800 mL溶剂甲苯, 搅拌溶解配置成反应液, 通过蠕动泵将反应液推送至微波连续流反应器中, 调节一定的微波功率、升温时间、反应时间和蠕动泵流速等因素, 使反应液直接在盘管中进行连续流反应。反应结束后, 收集反应液, 水洗3次, 减压旋蒸去除水分及溶剂, 得到目标产物。总流程如图1所示, 合成路线如图2所示。

2 结果与讨论

2.1 合成工艺条件分析

以对甲基苯磺酸作催化剂, 研究了己二酸与2-乙基-2-硝基丙二醇进行的微波连续流酯交换缩聚反应, 通过调节设备流速、温度和功率等参数进行了参数优化。

缩聚反应温度往往对聚合的活性、选择性和分子量均有较大的影响, 因此对缩聚温度也进行了详细的考察(图3)。从图3(a)可知, 当缩聚温度为100 ℃时, 缩聚反应进行程度较低, 生成的分子量较小。但当缩聚温度位于110~130 ℃时, 聚合物均可以完全转化, 说明该体系具有较高的温度耐受性。并且, 随着温度升高, 聚合物的产率几乎不变但聚合物分子量逐渐降低, 这可能是由于高温有利于链转移和链增长速率, 但是链转移速度的增幅超过了链增长的增幅。因此, 选择110 ℃为最佳反应温度。

由于原料己二酸和2-乙基-2-硝基丙二醇在甲苯中溶解性较差, 升至一定温度溶解后, 再降温会使溶液中有固体析出, 因此考虑流速从30~100 mL/min进行研究。由图3(b)可得, 产率在流速为50 mL/min时趋于平衡。从聚合物分子量线性图变化中可以看出, 分子量随流速的增大而增大, 但当流速大于50 mL/min后减小, 这可能是由于流速的大小决定了反应液在微波中的辐射时间长短, 同时决定了反应速率的快慢。当流速大于60 mL/min时, 链转移速度的增幅与链增长的增幅几乎相同, 导致产率变化不明显, 而分子量相对于流速为50 mL/min时有很大的变化。综合考虑, 选

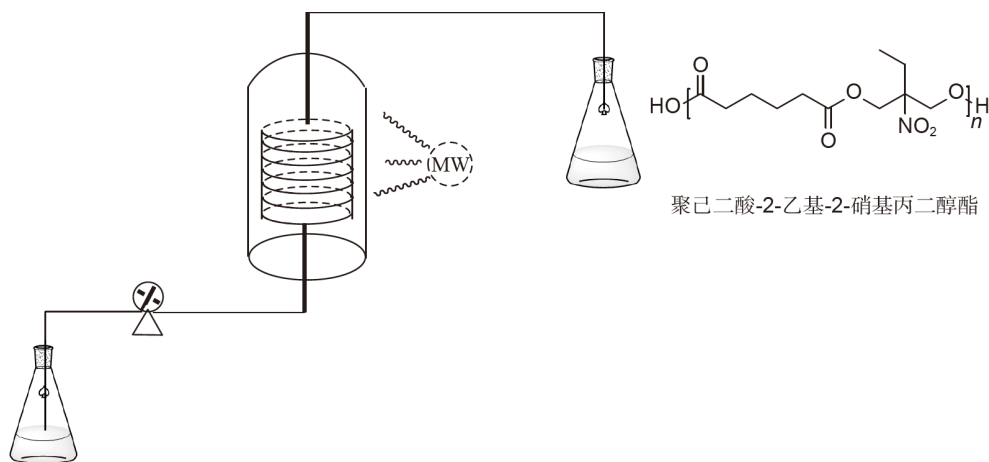


图1 微波连续流合成聚己二酸-2-乙基-2-硝基丙二醇酯流程

Figure 1 The process of synthesizing poly(2-ethyl-2-nitropropanediol adipate) by microwave continuous flow

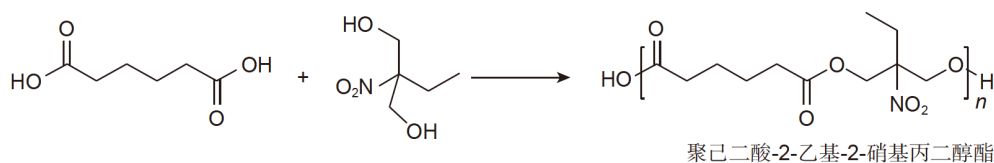


图2 聚己二酸-2-乙基-2-硝基丙二醇酯的合成路线

Figure 2 Synthetic route of poly(2-ethyl-2-nitropropylene glycol adipate)

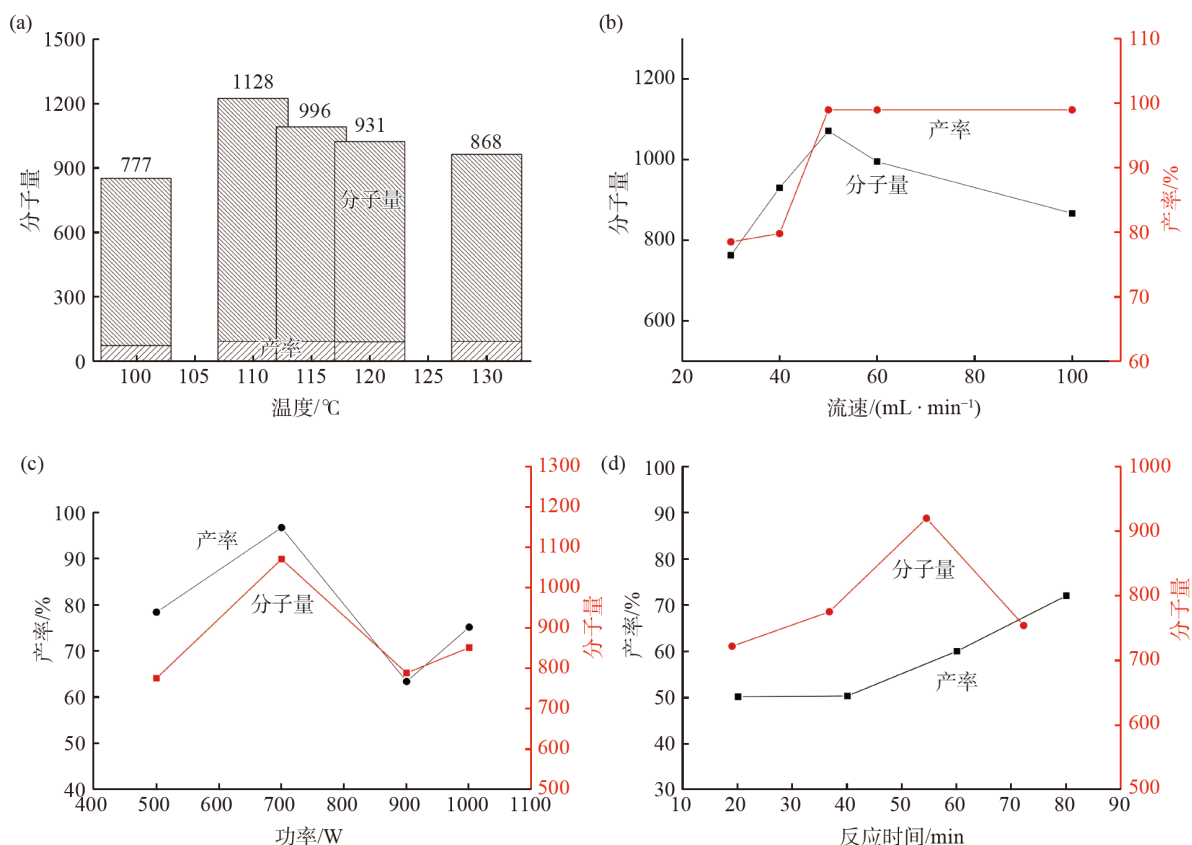


图3 工艺条件对缩聚反应的影响

Figure 3 Effect of process conditions on polycondensation reaction

择 50 mL/min 作为最优缩聚反应流速。由图 3(c) 可得,随着微波功率的增加,产率和分子量变化同步,都是在功率为 700 W 时增至最大。由表 1 可得,随着微波功率的增大,分子量先增大后减小。“封闭式”微波加热在 500 W 时,产率与分子量达到最大,后逐渐降低;微波连续流在 700 W 时达到最高值,相对“封闭式”微波加热功率较高,这可能是由于连续流合成时,物料为流动状态,导致物料接受微波辐射时间减少,温度降低,从而反应速率降低。从微波连续流数据(编号 2~5)中,判断

产品的介电损耗系数可能较高,在强微波电场中吸收热量,迅速达到产品热氧化温度,使分解速率大于聚合速率,导致分子量迅速下降。

聚合活性是衡量聚合反应进行程度的一个重要标准,反应时间则是其中一个重要因素。在对甲基苯磺酸催化酯化聚合条件下,考察了不同反应时间对缩聚反应的影响。由图 3(d)可得,随着反应时间从 20 min 逐渐延长至 80 min,聚合物产率逐渐增加,分子量先增加,在 60 min 后开始降低,因此选择 60 min 作为最优缩聚时间。

表 1 微波功率对缩聚反应的影响

Table 1 Microwave power of polycondensation reaction

编号	“封闭式”微波加热				微波连续流			
	功率/W	产率/%	分子量	分子量分布	功率/W	产率/%	分子量	分子量分布
1	300	75.25	592	1.35	500	78.57	777	1.00
2	400	82.68	741	1.39	700	>99.00	1128	1.15
3	500	88.47	1736	1.29	900	63.54	890	1.00
4	600	70.06	694	1.31	1000	75.31	873	1.02
5	700	75.62	630	1.31	1400	70.82	868	1.02

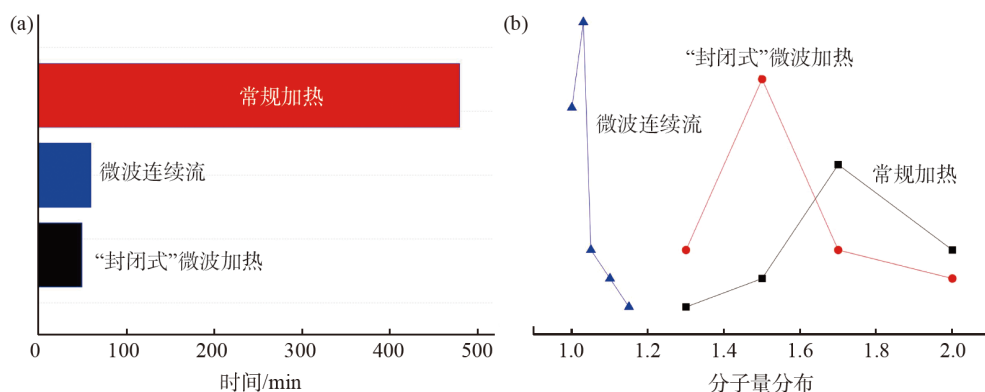


图 4 不同工艺所用时间(a)及其分子量分布情况(b)

Figure 4 Time required for different processes(a) and molecular weight distribution(b)

表 2 不同合成方式对缩聚反应的影响

Table 2 Effect of different synthesis on polycondensation reactions

合成方式	t/min	产率/%	分子量分布	时空产率/(kg/L ⁻¹ ×h ⁻¹)
常规加热	480	98.19	1.87	14.24
“封闭式”微波加热	50	87.88	1.29	25.49
微波连续流	60	>99	1.15	285.62

2.2 合成方式分析

为了充分体现微波连续流技术在缩聚过程中的优势,比较了微波连续流工艺、常规加热工艺和“封闭式”微波加热工艺的反应时间、产率、分子量分布和时空产率。由图 4(a)可得,在同一反应浓度下,从反应时间上看,“封闭式”微波加热和连续流明显优于常规加热,“封闭式”微波加热和微波连续流反应时,几乎没有区别;由图 4(b)可得,在分子量分布上,微波连续流反应明显优于“封闭式”微波加热和常规加热,且分子量分布更接近于 1,这表明在加热性能上,微波连续流加热更均匀,可以使反应物料均匀反应;由表 2 可得,在产率上,“封闭式”微波加热不仅不如微波连续流和常规加热,而且对反应容积有一定要求。这是由于微波进入吸收目标的穿透深度受到限制,仅通过使用更大的反应器很难将微波介导的合成扩大到更大的规模,而且若反应在一定压力下进行,则可能存在反应容器发生故障或破裂的重大危险。因此,微波连续流在效率 and 安全性方面,不增加反应容器的尺寸下可以扩大微波化学合成规模。

2.3 结构表征分析

采用红外光谱对合成产物结构进行分析,结果如图 5 所示。在 $\nu=2980\text{ cm}^{-1}$ 、 2945 cm^{-1} 和

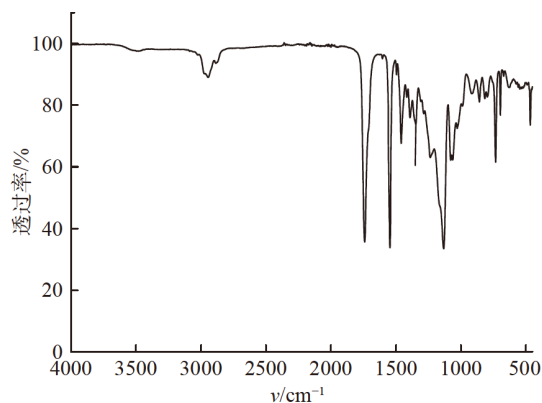


图 5 聚己二酸-2-乙基-2-硝基丙二醇酯的红外谱图

Figure 5 FT-IR spectrum of poly(2-ethyl-2-nitropropylene glycol adipate)

2880 cm^{-1} 时,为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰, $\nu=1543\text{ cm}^{-1}$ 和 1351 cm^{-1} 时,说明存在 $-\text{NO}_2$ 的伸缩振动, $\nu=1739\text{ cm}^{-1}$ 和 1237 cm^{-1} 为酯基 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}-\text{O}-$ 的特征吸收峰, $\nu=734\text{ cm}^{-1}$ 说明存在长链亚甲基($-(\text{CH}_2)_4-$)的特征峰。由上述红外光谱的结果可以初步表明所得产物为聚己二酸-2-乙基-2-硝基丙二醇酯。

采用核磁共振分析仪对合成产物进一步分析,合成产物的核磁氢谱和碳谱如图 6~7 所示,化学位移(δ)7.29 的峰对应的是溶剂 CDCl_3 的特征峰, δ 5.31 对应聚酯的端基 H, δ 2.36 和 1.67 对应

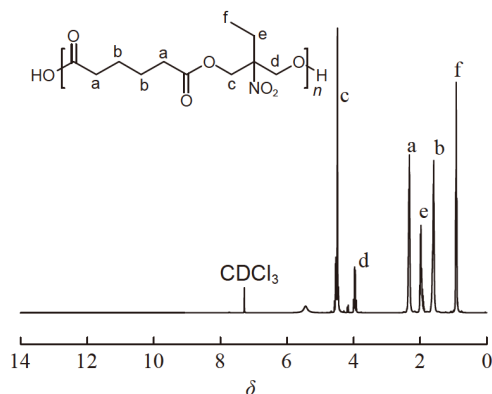
图6 聚己二酸-2-乙基-2-硝基丙二醇酯的¹H NMR谱图

Figure 6 ¹H NMR spectrum of poly(2-ethyl-2-nitropropylene glycol adipate)

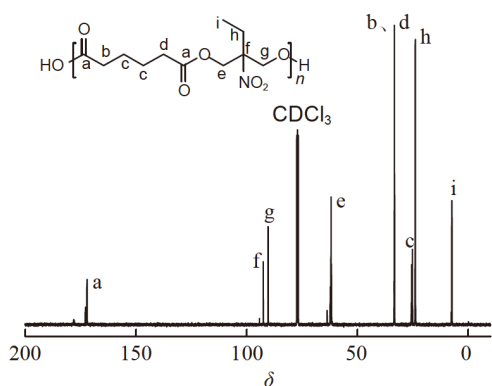
图7 聚己二酸-2-乙基-2-硝基丙二醇酯的¹³C NMR谱图

Figure 7 ¹³C NMR spectrum of poly(2-ethyl-2-nitropropylene glycol adipate)

长链亚甲基(—(CH₂)₄—)标记为a、b碳上的H, δ 4.50和3.99对应标记为c、d碳上的H, δ 1.99、0.95对应支链的亚甲基及甲基的H。δ 172.11为酯基的C特征峰, δ 92.66、90.35对应标记为f、g的C, δ 77.42对应的是溶剂CDCl₃的特征峰, δ 61.75对应标记e的C, δ 33.62和25.21对应(—(CH₂)₄—)长链亚甲基C的特征峰, δ 24.28和7.40对应支链的亚甲基及甲基的C特征峰。上述特征峰表明所得产物为聚己二酸-2-乙基-2-硝基丙二醇酯。

2.4 热稳定性分析

采用热重分析对合成产物进行热稳定性分析,如图8所示,DTG曲线是在氮气气氛下得到的聚己二酸-2-乙基-2-硝基丙二醇酯的TG和DTA曲线。在氮气气氛中,钝感剂发生的热反应主要是热分解反应。TG曲线有一个失重阶段为挥发分析出阶段,在306.7℃时发生酯基的分解。DTA

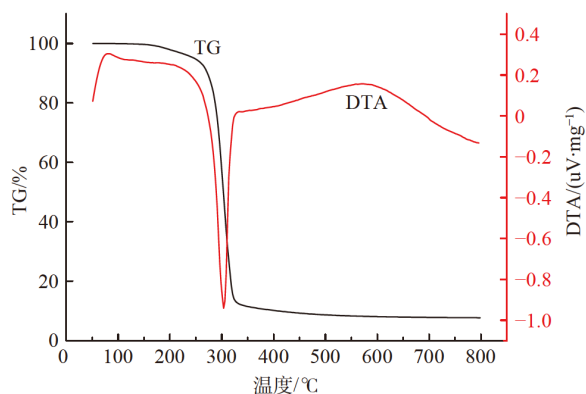


图8 聚己二酸-2-乙基-2-硝基丙二醇酯的DTG曲线

Figure 8 DTG curves of poly(2-ethyl-2-nitropropanediol adipate)

曲线中容易看出,该物质在90℃时有一个特征峰,但TG曲线几乎没有变化,判断是样品吸热融解阶段,当温度高于300℃时,TG曲线出现了加速失重的特征,质量变化达90%以上,这种特征主要是聚酯大分子化合物在氮气气氛中热分解的特征。由此可以看出,该聚酯大分子化合物热稳定性较好。

3 结论

本文研究了通过微波连续流反应器合成新型钝感剂聚己二酸-2-乙基-2-硝基丙二醇酯,与常规加热和“封闭式”微波加热相比,微波连续流法能有效缩短反应时间至60 min,分子量分布更接近于1,产率达99%,提高了合成效率。同时,微波连续流反应解决了在单个微波小瓶中制备工艺优化复杂及波辐射穿透深度和驻波腔物理限制的问题,促进了各种精细化学品生产技术从实验室向工业化的转变,具有工业化应用的潜力。

参考文献

- [1] GLASNOV T N, KAPE C O. Microwave assisted synthesis under continuous-flow conditions[J]. *Macromol Rapid comm*, 2007, **28**(4): 395-410.
- [2] VÁMOSI P, MATSUO K, MASUDA T, *et al.* Rapid optimization of reaction conditions based on comprehensive reaction analysis using a continuous flow microwave reactor[J]. *Chem Rec*, 2019, **19**(1): 77-84.
- [3] PAULUS R M, ERDMENGER T, SCHUBERT U S, *et al.* Scale-up of microwave-assisted poly-merizations in continuous-flow mode: Cationic ring-opening polymerization of 2-ethyl-2-oxazoline[J].

- Macromol Rapid comm, 2007, **28**(4): 84-491.
- [4] KOYAMA E, ITO N, SUGIYAMA J, *et al.* A continuous-flow resonator-type microwave reactor for high-efficiency organic synthesis and Claisen rearrangement as a model reaction[J]. J Flow Chem, 2018, **8**(3): 147-156.
- [5] TAJTI Á, TÓTH N, BÁLINT E, *et al.* Esterification of benzoic acid in a continuous flow microwave reactor[J]. J Flow Chem, 2018, **8**: 11-19.
- [6] ZHENG J L, TOLVANEN P, TAOUK B, *et al.* Synthesis of carbonated vegetable oils: Investigation of microwave effect in a pressurized continuous-flow recycle batch reactor[J]. Chem Eng Res Des, 2018, **132**: 9-18.
- [7] WILES C, WATTS P. Translation of microwave methodology to continuous flow for the efficient synthesis of diaryl ethers *via* a base-mediated SNAr reaction[J]. Beilstein J Org Chem, 2011, **7**(1): 1360-1371.
- [8] BALINT E, TAJITI A, KEGLEVICH G. Application of the microwave technique in continuous flow processing of organophosphorus chemical reactions[J]. Mater, 2019, **12**(5): 788-803.
- [9] YANG Y, ZHU T, YAN Z, *et al.* A study on combustion characteristics of insensitive triple-base Propellant[J]. Appl Sci, 2023, **13**(9): 5462.
- [10] COURTY L, GILLARD P, EHRHARDT J, *et al.* Experimental determination of ignition and combustion characteristics of insensitive gun propellants based on RDX and nitrocellulose[J]. Combust Flame, 2021, **229**: 111402.
- [11] 池俊杰, 邢校辉, 赵财, 等. 钝感剂在含能材料中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, **13**(1): 20-31.
(CHI J J, XING X H, ZHAO C, *et al.* Application of desensitizers in energetic materials[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2015, **13**(1): 20-31.)
- [12] TIRAK E, MONIRIRUZZAMAN M, DEGIRMENCI E, *et al.* Closed vessel burning behavior and ballistic properties of artificially-degraded spherical double-base propellants stabilized with diphenylamine[J]. Thermochim Acta, 2019, **680**: 178347.
- [13] HANG G, YU W, WANG T. Theoretical investigations on structures, stability, energetic performance, sensitivity, and mechanical properties of CL-20/TNT/HMX cocrystal explosives by molecular dynamics simulation[J]. J Mol Model, 2019, **25**(1): 10-25.
- [14] 宋亚苹. 表面钝感剂在高性能发射药中的浓度分布及稳定性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2020.
(SONG Y P. Study on concentration distribution and stability of surface deterrent in high energy propellant[D]. Nanjing: Nan Jing University of Science & Technology, 2020.)
- [15] 陈余谦. 新型高能发射药表面处理技术研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2011.
(CHEN Y Q. Study on surface treatment technology of new high energy propellant[D]. Nanjing: Nan Jing University of Science & Technology, 2011.)
- [16] ZHENG G X, YING S J, XU F M. Progressive burning performance of deterred oblate spherical powders with large web thickness[J]. Propell Explos Pyrot, 2016, **41**(1): 154-159.
- [17] DAHIWALE S M, BHONGALE C, ROY S, *et al.* Studies on ballistic parameters of dibutyl phthalate-coated triple base propellant used in large caliber artillery gun ammunition[J]. J Energ Mater, 2019, **37**(1): 98-109.
- [18] TREWARTHA S, SHAPPTER J. Determination of deterrent profiles in nitrocellulose propellant grains using confocal raman microscopy[J]. Propell Explos Pyrot, 2011, **36**(5): 451-458.
- [19] BOULKADID M K, LEFEBVRE M H, JEUNIEAU L, *et al.* Local temperature sensitivity coefficients of a deterred spherical single base gun propellant[J]. Cent Eur J Energ Mat, 2017, **14**(4): 952-965.
- [20] 魏伦, 于慧芳, 韩冰, 等. 一种新型聚酯钝感剂在发射药中的应用[J]. 火炸药学报, 2012, **35**(3): 91-94.
(WEI L, YU H F, HAN B, *et al.* Application of a novel deterrent polyester in gun propellant[D]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012, **35**(3): 91-94.)
- [21] WEN X, CHEN K, SANG C, *et al.* Applying modified hyperbranched polyester in hydroxyl-terminated polyether/ammonium/perchlorate/aluminum/cyclotrimethylenetrinitramine(HTP-E/AP/Al/RDX)composite solid propellant[J]. Polym Int, 2020, **70**(1): 123-134.
- [22] 陈斌, 汪营磊, 高福磊, 等. 聚己二酸2-乙基-2-硝基丙二醇酯及其制备方法和用途[P]. CN 110452366B, 2021.
(CHEN B, WANG Y L, GAO F L, *et al.* The preparation method and application of poly(2-ethyl-2-nitropropanediol adipate)[P]. CN 110452366B, 2021.)
- [23] FENG L, LI R, YANG H, *et al.* The hyper-branched

- polyester reinforced unsaturated polyester resin[J]. *Polymers*, 2022, **14**(6): 1127.
- [24] AL-TAYYEM B H, SWEILEH B A. Synthesis and characterization of novel bio-based polyesters and poly(ester amide)s based on isosorbide and symmetrical cyclic anhydrides[J]. *J Polym Res*, 2023, **30**(1): 18.
- [25] DONG Y, YANG Y, WANG J, *et al.* Synthesis and characterization of biobased poly(butylene adipate-co-furandicarboxylate) with excellent gas barrier properties[J]. *JAPS*, 2023, **140**(38): e54441.
- [26] LIN Q, GAO F, WANG Y, *et al.* Ethylene glycol-soluble Ti/Mg-citrate complex catalyst for synthesis of high intrinsic viscosity poly(ethylene terephthalate)[J]. *Polymer*, 2022, **246**: 124741.
- [27] YE J, ZHANG C, GAO T, *et al.* Microwave assisted preparation of polyphosphoric acid in a continuous-flow reactor[J]. *Int J Chem React Eng*, 2021, **20**(6): 641-648.
- [28] LÁZARO N, RONDA-LEAL M, PINEDA A, *et al.* One-pot multi-step synthesis of gamma- valerolactone from furfuryl alcohol: Microwave vs continuous flow reaction studies[J]. *Fuel*, 2023, **334**: 126439.