

基于 FTIR 的环氧化植物油开环过程中 指标监测研究

李文龙¹, 叶子寒², 王 琰¹, 孙悦文¹, 毕艳兰¹, 彭 丹¹, 李 军¹

(1. 河南工业大学 粮油食品学院省部级科研平台, 郑州 450001; 2. 河南工业大学 国际教育学院, 郑州 450001)

摘要:为满足工业化生产过程中对植物油基多元醇性能的在线快速检测,以环氧化大豆油为原料,合成了57个不同羟基含量的植物油基多元醇[羟基值(KOH)94.1~229.4 mg/g、环氧值0~3.68%、聚合羟基值(KOH)85.1~207.5 mg/g],采用傅里叶红外光谱(FTIR)仪对样品进行扫描,以43个样品作为建模集,14个样品作为验证集,建立基于FTIR的不同植物油基多元醇的羟基值、环氧值和聚合羟基值的定量模型。考察了归一化、二阶导数、标准正态变量变换、多元散射校正、正交散射校正(OSC)光谱预处理方法对定量模型的影响,确定了最佳建模波段,并比较了主成分回归(PCR)、偏小二乘法(PLS)和支持向量机回归(SVR)3种建模方法的建模效果。结果表明:使用OSC预处理方法得到的羟基值、环氧值和聚合羟基值PLS模型的校正集均方根误差,相比于原始数据PLS模型分别降低12.2%、12.2%和13.0%;羟基值、环氧值和聚合羟基值建模的最佳波段分别为500~4000 cm⁻¹、800~900 cm⁻¹、1000~1200 cm⁻¹;羟基值和聚合羟基值模型的最佳建模方法为PLS,环氧值模型的最佳建模方法为PLS和PCR,羟基值、环氧值和聚合羟基值最优模型的决定系数(R²)均达到0.98以上。综上,采用FTIR技术在线快速检测植物油基多元醇羟基值、环氧值和聚合羟基值的方法是可行的。

关键词: FTIR; 植物油基多元醇; 羟基值; 环氧值; 聚合羟基值; 化学计量学

中图分类号: TS222+.1; TQ214 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2025)03-0044-06

FTIR – based method for indicator monitoring during the ring – opening of epoxidized vegetable oils

LI Wenlong¹, YE Zihan², WANG Yan¹, SUN Yuewen¹, BI Yanlan¹,
PENG Dan¹, LI Jun¹

(1. Food Engineering Technology Research Center/Key Laboratory of Henan Province, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. College of International Education, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To meet the online rapid monitoring of properties of vegetable oils – based polyols during industrial production, epoxidized soybean oils were used as the raw material to prepare 57 vegetable oils – based polyols (hydroxyl value of 94.1 – 229.4 mgKOH/g, epoxy value of 0 – 3.68%, polymeric hydroxyl value of 85.1 – 207.5 mgKOH/g) with different hydroxyl contents. Fourier transform infrared spectroscopy

(FTIR) was taken to scan those vegetable oils – based polyols with 43 of them as the calibration set and the rest as the validation set so as to establish the quantitative models of hydroxyl, epoxy, and polymeric hydroxyl values. The effects of Normalization, Second – order derivatives, Standard Normal Variable Transformation, Multiple Scattering Correction, and Orthogonal Scattering

收稿日期: 2024-01-10; 修回日期: 2024-10-20

基金项目: 河南工业大学粮油食品学院省部级科研平台开放课题项目(GO202306); 学生学术及科技创新培育项目(GJXY202406)

作者简介: 李文龙(1998), 男, 硕士研究生, 研究方向为脂质化学与品质(E-mail) 2021920094@stu.haut.edu.cn.

通信作者: 彭 丹, 教授(E-mail) pengdantju@163.com;

李 军, 博士(E-mail) lijun1989730@haut.edu.cn.

Correction (OSC) on the quantitative models of the three indicators were examined. The optimal modeling wavenumber ranges were identified and the effects of three modeling methods Principal Component Regression (PCR), Partial Least Squares (PLS), and Support Vector Machine Regression (SVR) were compared on modeling performance. The results showed that the root mean square errors of calibration of PLS models obtained using the OSC - preprocessed data were reduced by 12.2%, 12.2%, and 13.0% for hydroxyl, epoxy, and polymeric hydroxyl values, respectively, compared to those using the original data. The optimal wavenumber ranges were $500 - 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$, $800 - 900\ \text{cm}^{-1}$, and $1\ 000 - 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ for hydroxyl value, epoxy value, and polymeric hydroxyl value models, respectively. The best modeling method for hydroxyl value and polymeric hydroxyl value models was PLS, and for epoxy value model was PLS and PCR. The coefficients of determination (R^2) of the optimal models for the three indicators all reached above 0.98. Thus, it is feasible that FTIR technique is used to establish quantitative models for rapid monitoring of hydroxyl, epoxy, and polymeric hydroxyl values of vegetable oils - based polyols.

Key words: FTIR; vegetable oils - based polyols; hydroxyl value; epoxy value; polymeric hydroxyl value; chemometrics

多元醇因其化学结构的可调性,被广泛应用于表面活性剂^[1]、润滑剂^[2]、聚氨酯^[3]等领域。目前,大多数多元醇来自石油资源,由于石油储量的迅速减少和人们对环境问题的日益关注,促使人们将注意力转向植物油基多元醇的开发。植物油基多元醇通常通过对植物油或植物油衍生物进行化学或生物改性而获得,其中环氧开环法是广泛采用的一种方法。在环氧开环法制备植物油基多元醇过程中,由于开环条件不同,会存在部分环氧键残留以及聚醚副反应的发生。环氧键残留越多,表明植物油基多元醇开环程度越低,生成的羟基含量也越低。聚醚副反应发生的程度越高,开环过程中生成的有效羟基值越低。因此,同时检测环氧化植物油开环制备植物油基多元醇过程中的羟基值、环氧值和聚合羟基值(反映副反应生成的醚键)不仅可以全面地评价开环制备工艺的好坏,而且能更好地了解所制得的植物油基多元醇的性能。

现有的羟基值测定方法有化学分析法^[4]、仪器分析法^[5]、化学分析与仪器分析相结合^[6]的方法,其中以化学分析法的研究最多。化学酰化法是化学分析中最经典的羟基值测定方法,也是美国材料与试验协会(ASTM)标准 D1957 - 86 和美国分析化学家协会(AOAC)标准 965.32 推荐的方法。然而,化学酰化法测定植物油基多元醇羟基值存在以下问题:①以吡啶作为反应溶剂和酰基化试剂的催化活化剂^[6-8],吡啶是易挥发、有恶臭的液体,少量吸入会引起头晕、恶心等不良反应,大量吸入会对人体健康产生不良影响^[6,9];②测定过程中会产生新的浑浊物质影响滴定终点的判断;③测定时间长,化学试剂消耗

量大,不能满足工业化生产在线检测的需求。环氧值的测定方法通常有化学分析法^[10-11]、比色法^[12]以及光谱分析法^[13],其中盐酸 - 丙酮法是化学分析法中最常用的方法,也是 GB/T 1677-2008 推荐的方法。然而,盐酸 - 丙酮法同样存在测定时间长、化学试剂消耗量大等问题,不能满足工业化生产在线检测的需求。目前,关于聚合羟基值测定方法的研究还未见文献报道。

红外光谱法(IR)因其成本低、分析时间短、非破坏性和样品量小以及与化学计量方法结合使用时的准确性和可靠性而得到越来越多的应用^[14-16]。目前,关于 IR 测定植物油基多元醇羟基值、环氧值已有报道。如:Godoy 等^[17]描述了一种通过衰减全反射/傅里叶变换红外光谱法(FTIR)快速定量测定羟基化大豆油羟基值的方法;Tavassoli - Kafrani 等^[18]利用对甲苯磺酰异氰酸酯与多元醇的羟基基团反应,使用中频 FTIR 测定样品羟基值;Chalasan 等^[19]将羟基化合物与六甲基二硅氮烷反应生成甲硅烷基化产物,通过确定产物在 FTIR 谱图中 $1\ 251\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰面积来确定羟基值;马楠楠等^[12]将化学法与 IR 联用,选择溴化铵盐直接滴定法测定环氧树脂的环氧值,通过将其与红外扫描的光谱进行关联拟合出标准曲线用于分析其环氧基含量。

上述的 IR 虽然都能准确评定植物油基多元醇的性能,但存在前处理麻烦和只对单一指标进行评价等问题。因此,本研究通过 FTIR 对环氧开环法制备的植物油基多元醇样品直接进行扫描,并与化学法测定的羟基值、环氧值和理论计算的聚合羟基值相结合,运用化学计量学方法对环氧化植物油开环过程中的指标进行监测研究,以满足工业化生产过程中对植物

油基多元醇性能的在线快速检测。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

环氧大豆油(环氧值 6.23%),上海麦克林生化股份有限公司;氢氧化钾、乙醇(95%),天津市恒兴化学试剂制造有限公司;乙醚、乙酸酐、盐酸、丙酮,西陇科学股份有限公司;冰乙酸,天津市凯通化学试剂有限公司;无水硫酸钠、邻苯二甲酸氢钾,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;RV8 旋转蒸发仪,德国 IKA 集团;ALPHA 傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司。

1.2 实验方法

1.2.1 植物油基多元醇的制备

参考 Harry - O'kuru^[20]、Li^[21] 等方法,以环氧大豆油为原料,HCl 为催化剂,H₂O 为开环剂,通过调节 HCl 用量、反应时间等因素制备 57 个不同羟基含量的植物油基多元醇。

1.2.2 植物油基多元醇环氧值、羟基值和聚合羟基值的化学法测定

1.2.2.1 环氧值测定

参照 GB/T 1677—2008 中 A 法对植物油基多元醇进行开环预处理以完全破坏样品中的环氧基团,并测定样品的环氧值。

1.2.2.2 羟基值测定

参照 1.2.2.1 对植物油基多元醇进行开环预处理后,依次采用 50、30、20 mL 乙醚萃取 3 次,合并萃取液,加入无水硫酸钠脱除痕量水,在 35 °C 下旋蒸去除溶剂,得到植物油基多元醇的开环样品,再参考 Li 等^[22] 的方法测定开环样品羟基值(其中乙酰化条件为乙酸酐与乙酸体积比 12:3、时间 2 h),得到植物油基多元醇的总羟基值。

植物油基多元醇的实际羟基值是通过从植物油基多元醇的总羟基值中减去植物油基多元醇中残留环氧基团所产生的羟基值计算得出,如式(1)所示。

$$V_A = V_T - (E_1 \times 56.1) / 16 \times 1\,000 \quad (1)$$

式中: V_A 为植物油基多元醇的实际羟基值(KOH),mg/g; V_T 为植物油基多元醇的总羟基值(KOH),mg/g; E_1 为植物油基多元醇的环氧值。

1.2.2.3 聚合羟基值测定

植物油基多元醇聚合羟基值计算见式(2)。

$$V_P = (E_0 - E_1) / 8 \times 56.1 \times 1\,000 - V_A \quad (2)$$

式中: V_P 为植物油基多元醇的聚合羟基值(KOH),mg/g; E_0 为用于开环制备植物油基多元醇的环氧植物油的环氧值。

1.2.3 植物油基多元醇的 FTIR 光谱数据采集

FTIR 扫描前先将样品放置于 50 °C 恒温水浴锅中,以确保植物油基多元醇样品均匀。将 FTIR 参数设定为扫描范围 500 ~ 4 000 cm^{-1} 、分辨率 4 cm^{-1} 、扫描次数 32 次。首先以空气为背景进行校准,再将植物油基多元醇样品放入检测器的晶体面上采集其 FTIR 光谱。每个样品采集 3 次。

1.2.4 基于 FTIR 植物油基多元醇羟基值、环氧值和聚合羟基值定量模型建立

57 个植物油基多元醇中,43 个样品作为建模集,其余 14 个样品作为验证集。分别采用归一化(Normalize)、二阶导数(2nd)、标准正态变量变换(SNV)、多元散射校正(MSC)、正交散射校正(OSC)对原始光谱进行预处理,再通过主成分回归(PCR)、偏最小二乘法(PLS)和支持向量机回归(SVR)分别建立羟基值、环氧值、聚合羟基值的定量模型,以决定系数(R^2)、校正集均方根误差(RMSEC)、预测集均方根误差(RMSEP)和相对分析误差(RPD)为指标评价模型的性能,以上数据处理均采用 CAMO 公司的 Unscrambler10.4 软件完成。

2 结果与讨论

2.1 植物油基多元醇的化学指标

经测定,57 个植物油基多元醇的环氧值为 0 ~ 3.68%,羟基值(KOH)为 94.1 ~ 229.4 mg/g,聚合羟基值(KOH)为 85.1 ~ 207.5 mg/g。

2.2 植物油基多元醇 FTIR 原始光谱

图 1 为不同羟基含量的植物油基多元醇的 FTIR 谱图。

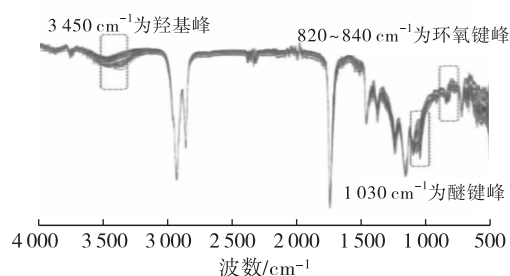


图 1 植物油基多元醇样品的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of vegetable oils - based polyols

如图 1 所示,820 ~ 840 cm^{-1} 为环氧键峰,3 450 cm^{-1} 左右为羟基峰,1 030 cm^{-1} 左右为醚键峰。随着羟基值的增加,植物油基多元醇 FTIR 谱图中羟基峰的强度不断增加,环氧值与聚合羟基

值的变化规律与羟基值一致,这说明羟基值、环氧值和聚合羟基值与其对应的峰强度间均表现为正相关关系。通过梯度选取部分植物油基多元醇对羟基值、环氧值、聚合羟基值与光谱扫描数据之间进行分析,发现其有较好的线性相关性(表 1),说明 FTIR 能够对环氧化植物油开环过程中的指标进行监测研究。从植物油基多元醇羟基值、环氧值和聚合羟基值与 FTIR 光谱间的相关性来看,其相关性仍具有优化提升的潜力。

表 1 植物油基多元醇羟基值、环氧值、聚合羟基值与光谱扫描数据间的线性关系

Table 1 Linearity between spectral data and hydroxyl, epoxy, and polymeric hydroxyl values of vegetable oils – based polyols

指标	线性方程	相关系数
羟基值	$y = -0.000\ 2x + 1.030\ 0$	0.87
环氧值	$y = -0.011\ 7x + 0.923\ 3$	0.88
聚合羟基值	$y = -0.000\ 8x + 0.913\ 2$	0.98

注: x 为对应指标的化学测定值; y 为对应指标的峰强度

Note: x . Chemical measurement value for the corresponding indicator; y . Peak intensity for the corresponding indicator

2.3 基于 FTIR 植物油基多元醇化学指标定量模型的建立

2.3.1 光谱预处理方法的选择

采集光谱数据时,由于受仪器状态、外界温度等因素影响,样品的光谱图会出现噪声干扰和基线漂移等现象,导致所建模型不稳定、适应性不好,因此建模前要对光谱数据进行适当的预处理。本研究分别采用 Normalize、2nd、SNV、MSC 和 OSC 对植物油基多元醇原始光谱数据进行预处理,并结合 PLS 建立羟基值、环氧值和聚合羟基值定量模型,对所建模型进行评价,结果见表 2。

由表 2 可知,OSC 预处理方法能够使模型的建模精度有所提高,其羟基值、环氧值和聚合羟基值模型的 RMSEC 分别为 3.970、0.108 和 3.538,相比于原始数据所建模型分别降低 12.2%、12.2% 和 13.0%,RPD 分别为 10.44、10.30、9.71,与原始数据所建模型相比分别提高了 13.8%、13.8% 和 14.9%。而经 2nd 预处理后的羟基值、环氧值和聚合羟基值模型的 RMSEC 明显升高,相比于原始数据所建模型的建模精度下降了 44.2% 以上。虽然 2nd 方法能够消除光谱的基线漂移及背景干扰,但同时也具有放大仪器噪声的作用,导致信噪比降低,影响模型的建模准确度。经综合比较,本研究选择 OSC 作为最佳的光谱预处理方法。

表 2 不同光谱预处理方法下 PLS 建模模型的结果

Table 2 Performance of PLS models under different preprocessing methods

指标	预处理方法	RMSEC	R^2	RPD
羟基值	原始数据	4.522	0.987 8	9.17
	Normalize	4.666	0.987 0	8.88
	2nd	6.697	0.973 3	6.19
	SNV	4.700	0.986 8	8.82
	MSC	4.689	0.986 9	8.84
	OSC	3.970	0.990 6	10.44
环氧值	原始数据	0.123	0.987 8	9.05
	Normalize	0.127	0.987 1	8.76
	2nd	0.182	0.973 3	6.11
	SNV	0.128	0.986 9	8.69
	MSC	0.127	0.986 9	8.76
	OSC	0.108	0.990 6	10.30
聚合羟基值	原始数据	4.065	0.986 0	8.45
	Normalize	4.187	0.985 1	8.20
	2nd	5.860	0.971 6	5.86
	SNV	4.321	0.984 2	7.95
	MSC	4.302	0.984 3	7.98
	OSC	3.538	0.989 4	9.71

2.3.2 建模波段选择

选择合适的建模波段既可以减少无关变量对模型的影响,又可以提高建模速度。本研究根据 FTIR 光谱信息的分布,对待测指标羟基值、环氧值和聚合羟基值分别进行区域划分,在 OSC 预处理光谱的基础上采用 PLS 建立模型,以 RMSEC、 R^2 和 RPD 为评价指标,确定待测指标的最佳波段,结果如表 3 所示。

表 3 不同波段下 PLS 建模模型的结果

Table 3 Performance of PLS models under different wavenumber ranges

指标	波数/ cm^{-1}	RMSEC	R^2	RPD
羟基值	500 ~ 4 000	3.970	0.990 6	10.44
	3 000 ~ 3 800	5.588	0.981 4	7.42
	3 200 ~ 3 600	5.693	0.980 7	7.28
	3 400 ~ 3 500	4.671	0.987 0	8.87
环氧值	500 ~ 4 000	0.108	0.990 6	10.30
	800 ~ 900	0.106	0.991 0	10.50
	800 ~ 860	0.112	0.989 8	9.93
	820 ~ 840	0.159	0.979 7	7.00
聚合羟基值	500 ~ 4 000	3.538	0.989 4	9.71
	1 000 ~ 1 200	3.542	0.989 4	9.70
	1 020 ~ 1 120	3.565	0.989 2	9.63

由表 3 可知,建模波长对羟基值、环氧值的建模结果影响相对较大,而对聚合羟基值的影响较小。羟基值在 500 ~ 4 000 cm^{-1} 区域的建模效果较好,其模型的 RMSEC、 R^2 和 RPD 分别为 3.970、0.990 6 和

10.44,与其他波段相比,RPD提高了17.7%以上。环氧值的最佳建模波段为 $800 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$,其模型的 R^2 大于0.99,与波段 $820 \sim 840 \text{ cm}^{-1}$ 相比,RMSEC降低了33.3%,RPD提高了50.0%,相比于全波段 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 的建模精度略有提升,表明全波段范围内不仅含有环氧值的有用信息,还存在部分干扰环氧值测定的无用信息。对于聚合羟基值,在 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1020 \sim 1120 \text{ cm}^{-1}$ 3个波段的建模结果相差不大。综合考虑待测指标的信息分布及模型性能,本研究分别选择 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 、 $800 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 作为羟基值、环氧值和聚合羟基值的建模波段。

2.3.3 建模方法选择及模型验证

分别采用PLS、PCR和SVR对最佳波段OSC预处理后的光谱数据与待测指标进行关联,建立羟基值、环氧值和聚合羟基值的定量模型,评价模型的建模效果,结果如表4所示。

由表4可知,3种建模方法中PLS建立的模型性能相对较好,羟基值、环氧值和聚合羟基值模型的RPD分别为10.44、10.50和9.70,相比于SVR的建模结果分别提高了15.0%、20.8%和13.7%。这可能是因为SVR是一种非线性的建模方法,通过非线性变换将原有非线性问题转化为高维空间的线性问

题并求解^[23],而待测指标羟基值、环氧值和聚合羟基值与光谱数据间具有较好的线性关系,通过SVR可能引起了“维数灾难”,导致模型的建模效果不佳。除环氧值PCR模型性能与PLS模型相当外,羟基值和聚合羟基值PCR模型的建模精度均低于PLS模型,其RPD分别为9.04和8.28。

表4 不同建模方法的建模结果比较

Table 4 Performance of models using different modeling methods

指标	建模方法	RMSEC	R^2	RPD
羟基值	PLS	3.970	0.990 6	10.44
	PCR	4.587	0.987 4	9.04
	SVR	4.567	0.989 5	9.08
环氧值	PLS	0.106	0.991 0	10.50
	PCR	0.106	0.991 0	10.50
	SVR	0.128	0.989 0	8.69
聚合羟基值	PLS	3.542	0.989 4	9.70
	PCR	4.147	0.985 4	8.28
	SVR	4.029	0.989 0	8.53

为了验证模型的准确性和稳定性,利用所建PLS、PCR和SVR模型对14个验证集植物油基多元醇样品的羟基值、环氧值和聚合羟基值进行预测,并与化学测定值进行比较,结果见图2和表5。

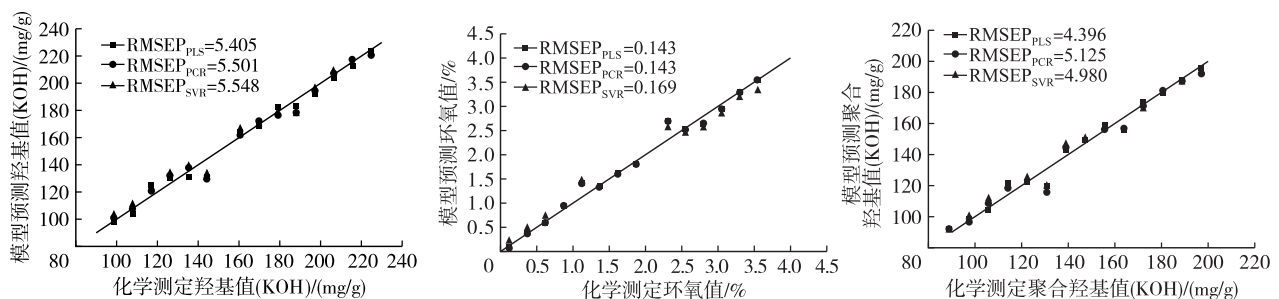


图2 验证集植物油基多元醇样品羟基值、环氧值和聚合羟基值的预测结果

Fig. 2 Prediction of hydroxyl, epoxy, and polymeric hydroxyl values of vegetable oils – based polyols in validation set

表5 验证集植物油基多元醇样品羟基值、环氧值和聚合羟基值的测定值与预测值间的平均相对误差

Table 5 Average relative errors between predicted and tested values of hydroxyl, epoxy, and polymeric hydroxyl values of vegetable oils – based polyols in validation set %

指标	PLS 模型	PCR 模型	SVR 模型
羟基值	2.83	2.52	3.00
环氧值	8.20	8.19	14.88
聚合羟基值	2.45	2.51	3.12

由图2可知,在建立的植物油基多元醇羟基值、环氧值和聚合羟基值的验证模型中,PLS模型预测性能最佳,其RMSEP分别为5.405、0.143和4.396,较

SVR模型预测精度分别提高了2.6%、15.4%和11.7%,除环氧值PCR模型预测性能与PLS模型相当外,羟基值和聚合羟基值PCR模型预测精度均低于PLS模型,其RMSEP分别为5.501和5.125。由表5可知,环氧值和聚合羟基值的PLS模型和PCR模型测定值与预测值间的平均相对误差相差不大,均小于其对应的SVR模型的,羟基值PLS模型测定值与预测值间的平均相对误差介于PCR模型和SVR模型之间。综上,植物油基多元醇羟基值和聚合羟基值的最佳建模方法为PLS,环氧值的为PLS和PCR。

3 结论

本研究通过对植物油基多元醇样品进行FTIR

扫描,结合化学计量学方法,最终得到羟基值、环氧值和聚合羟基值预测模型的最佳预处理方法均为OSC,最优波段分别为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 、 $800 \sim 900\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,000 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$,最佳建模方法均为PLS,且环氧值的PCR模型与PLS模型相当。3个指标最佳模型的决定系数均大于0.98,表明本研究建立的环氧化植物油开环过程中指标的预测模型能够有效评价植物油基多元醇的性能。

参考文献:

- [1] AHMED N, KERMANSHAHI B, GHAZANI S M, et al. Avocado-derived polyols for use as novel co-surfactants in low energy self-emulsifying microemulsions [J/OL]. Sci Rep, 2020, 10: 5566 [2024-01-10]. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62334-y>.
- [2] SARDON H, MECERREYES D, BASTERRETXEA A, et al. From lab to market: Current strategies for the production of biobased polyols [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2021, 9: 10664-10677.
- [3] GHASEMLOU M, DAVER F, IVANOVA E P, et al. Polyurethanes from seed oil-based polyols: A review of synthesis, mechanical and thermal properties [J/OL]. Ind Crop Prod, 2019, 142: 111841 [2024-01-10]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111841>.
- [4] FERNANDES E, VICENTE J, CRUZ R, et al. A methodology free of pyridine for measuring hydroxyl value in polymers and oils [J]. Polym Test, 2014, 33: 16-20.
- [5] HEIKKA R A, IMMONEN K T, MINKKINEN P O, et al. Determination of acid value, hydroxyl value and water content in reactions between dicarboxylic acids and diols using near-infrared spectroscopy and non-linear partial least squares regression [J]. Anal Chim Acta, 1997, 349: 287-294.
- [6] TAVASSOLI-KAFRANI M H, CURTIS J M, VAN DE VOORT F R. A primary method for the determination of hydroxyl value of polyols by Fourier transform mid-infrared spectroscopy [J]. J Am Oil Chem Soc, 2014, 91: 925-933.
- [7] CATETO C A, BARREIRO M F, RODRIGUES A E, et al. Lignins as macromonomers for polyurethane synthesis: A comparative study on hydroxyl group determination [J]. J Appl Polym Sci, 2008, 109: 3008-3017.
- [8] TOSH B, SAIKIA C N, DASS N N. Homogeneous esterification of cellulose in the lithium chloride-N,N-dimethylacetamide solvent system: Effect of temperature and catalyst [J]. Carbohydr Res, 2000, 327: 345-352.
- [9] ALEX A S, KUMAR V, SEKKAR V, et al. A fast and effective pyridine-free method for the determination of hydroxyl value of hydroxyl-terminated polybutadiene and other hydroxy compounds [J]. J Energ Mater, 2017, 35: 292-299.
- [10] 安勇,李世荣. 测定环氧值方法的改进 [J]. 安徽化工, 2003(4): 7-9.
- [11] 刘杰,唐丽. 一种快速实用的环氧值测定方法 [J]. 染整技术, 2012, 34(4): 43-44,8.
- [12] 马楠楠,赵娟,陈福花. 红外与化学法联用表征环氧树脂环氧值 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(5): 3-6.
- [13] DANNENBERG H. Determination of functional groups in epoxy resins by near-infrared spectroscopy [J]. Polym Eng Sci, 1963, 3(1): 78-88.
- [14] PARREIRA T F, FERREIRA M M C, SALES H J S, et al. Quantitative determination of epoxidized soybean oil using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration [J]. Appl Spectrosc, 2002, 56(12): 1607-1614.
- [15] AL-ALAWI A, VOORT F R V D, SEDMAN J. New FTIR method for the determination of FFA in oils [J]. J Am Oil Chem Soc, 2004, 81(5): 441-446.
- [16] SEDMAN J, VOORT F R V D, ISMAIL A A, et al. Industrial validation of Fourier transform infrared *trans* and iodine value analyses of fats and oils [J]. J Am Oil Chem Soc, 1998, 75(1): 33-39.
- [17] GODOY S C, FERRÃO M F, GERBASE A E. Determination of the hydroxyl value of soybean polyol by attenuated total reflectance/Fourier transform infrared spectroscopy [J]. J Am Oil Chem Soc, 2007, 84: 503-508.
- [18] TAVASSOLI-KAFRANI M H, CURTIS J M, VAN DE VOORT F R. A single-sample method to determine the hydroxyl values of polyols using mid-FTIR spectroscopy [J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2015, 117(1): 65-72.
- [19] CHALASANI S R K, DEWASTHALE S, HABLLOT E, et al. A spectroscopic method for hydroxyl value determination of polyols [J]. J Am Oil Chem Soc, 2013, 90: 1787-1793.
- [20] HARRY-O'KURU R E, MOHAMED A, XU J, et al. Synthesis and characterization of corn oil polyhydroxy fatty acids designed as additive agent for many applications [J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(8): 1211-1221.
- [21] LI J, KUANG Y, BI Y, et al. Preparation of biopolyols by pyrrolidone ionic liquid-catalyzed ring-opening of epoxidized soybean oils [J/OL]. Ind Crop Prod, 2022, 185: 115112 [2024-01-10]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115112>.
- [22] LI J, LI W, YE Z, et al. Determination of hydroxyl value of vegetable oils-based polyols through ring-preopening, solvent-extraction, and acetylation method [J/OL]. J Am Oil Chem Soc, 2024, 4: 12842 [2024-01-10]. <https://doi.org/10.1002/aocs.12842>.
- [23] 彭丹,李林青,刘亚丽,等. 基于近红外光谱两种植物油过氧化值通用模型研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1828-1832.