

# Determination of the hydrogen equivalent weight for amine curing agents via DSC

## Determinazione del peso equivalente di idrogeno per indurenti amminici via DSC

Daniele Vaccari and Alberto Spaggiari - Kerakoll SpA



D. Vaccari

A. Spaggiari

### Summary

An accurate and quick method for the determination of the amine hydrogen equivalent weight (AHEW) through the differential scan calorimetry (DSC) is introduced. The method, compared with ISO 9702 standard, shows lower error percentage and, at the same time, a general applicability which can be extended to the main classes of amine hardeners.

### Riassunto

*Viene presentato un metodo affidabile e veloce per la determinazione del peso equivalente di idrogeno amminico (AHEW) per mezzo della calorimetria a scansione differenziale (DSC). Il metodo, confrontato con la norma ISO 9702, risulta avere percentuali di errore molto inferiori e, al tempo stesso, un'applicabilità generale, estendibile alle principali classi di indurenti amminici.*

### INTRODUCTION

Amine hardeners are widely used for the polymerization at ambient temperature of epoxy resins, a group of thermosetting products which are well known and highly used by the industry, whose versatility and usefulness have been proved by the great amount of formulations which are based on these products <sup>[1]</sup>.

One of the main problems which the formulator have to cope with, when he uses these raw materials, is undoubtedly the search for a proper compromise between the mechanical properties of a completely cured or only partially crosslinked product. In fact, usually, the technical specifications provided by the manufacturer only give general information, so giving to the researcher the task of identifying the ideal catalysis ratio, going through subsequent tests. Obviously, this procedure, which is empirical and time consuming, involves the use of a great amount of material and time, without guaranteeing the perfect balancing between the amount of reactive groups found in the epoxy binder and those found in the amine hardener.

### INTRODUZIONE

*Gli indurenti amminici sono largamente impiegati nella polimerizzazione a temperatura ambiente delle resine epossidiche, una famiglia di prodotti termoindurenti ben nota e altamente sfruttata nell'industria, la cui versatilità ed utilità sono dimostrate dal grande novero di formulazioni in cui vengono impiegate <sup>[1]</sup>.*

*Uno dei problemi principali che il formulatore deve affrontare, quando si trova ad utilizzare queste materie prime, è senza dubbio quello di trovare il giusto compromesso tra le proprietà meccaniche di un prodotto completamente indurito o solo parzialmente reticolato. Generalmente, infatti, la documentazione tecnica del produttore offre solo un'indicazione di massima, demandando al ricercatore il compito di individuare il rapporto di catalisi ideale, per prove successive. Va da sé che questa procedura, empirica e lunga, comporta un notevole dispendio di materiale e di tempo, senza comunque garantire di aver perfettamente centrato il corretto bilanciamento tra il numero di gruppi reattivi presenti nel legante epossidico e quelli presenti nell'indurente amminico.*

The concentration of epoxy reactive group is given by the epoxy equivalent weight (EEW), which can be established without problems and which can be measured easily and precisely through the acid-base titration, as from the ASTM D 1652 standard [2].

A more critical topic regards the amine hardeners, since the direct acid-base titrations as well as the amine value (expressed as mgKOH/g), for example, do not provide structural information allowing to obtain the equivalent weight of the amine hydrogens. Actually, the reaction with the epoxy involves the primary, secondary and tertiary amine groups, according to mechanisms which work at different speeds. The amine equivalent weight (AHEW) and the amine value, therefore, are not always aligned and not always matching the various reactive species is immediate. This is true especially when hardeners based on product complex mixtures are involved, besides their related addition products, the so called adducts, whose chemical structure is not precisely defined.

In this paper, as an implementation and development of the work carried out by Gonzales Garcia et al. [3], a general method for the determination of the AHEW amine hardeners through the differential scanning calorimetry (DSC) is presented. This technique is based on the assumption that under perfect stoichiometric conditions, the epoxy+amine mixture produces the largest amount of heat, which can be easily detected via DSC. Together with the description of the method, is taken into account the comparison with the working protocol as from the ISO 9702 standard, which is the reference standard to carry out this type of determination [4].

## EXPERIMENTAL PART

### Materials

All the raw materials and reagents have been provided by each supplier without further treatments or refinements.

Araldite® DY-P was used as monofunctional epoxy titrant (Huntsman; 4-tert-butylphenylglycidyl ether; EEW = 222 – 224 g eq<sup>-1</sup>).

The amine hardeners were chosen according to the actual availability and to their distribution in the various industrial supply markets for this sector (architectural, structural and others).

### Standardization of the epoxy titrant

The epoxy equivalent weight (EEW) for the epoxy titrant was determined according to the ASTM D 1652-04 standard, through HBr, obtained in situ from HClO<sub>4</sub> and tetrabutylammonium bromide in acetic anhydride. The final datum was averaged in three different measurements per each sample.

*La concentrazione dei gruppi reattivi epossidici è indicata dal peso equivalente epossidico (in inglese EEW), la cui determinazione non presenta particolari problemi e può essere misurato agevolmente e in modo preciso tramite una titolazione acido-base, come descritto dalla norma ASTM D 1652 [2]. Più complicato è il discorso relativo agli indurenti amminici, dal momento che le titolazioni acido-base dirette, come il numero amminico (espresso in mgKOH/g) ad esempio, non forniscono informazioni strutturali che permettano di ricavare il peso equivalente degli idrogeni amminici. La reazione con l'eossido coinvolge infatti gruppi amminici primari, secondari e anche terziari, seguendo meccanismi e velocità diverse. Peso equivalente amminico (AHEW) e numero amminico, pertanto, non sono sempre allineati e quindi non sempre è automatico avere la corrispondenza tra le varie specie reattive. Questo è vero a maggior ragione quando sono coinvolti indurenti formati da miscele complesse di prodotti, oltre ai loro corrispettivi prodotti di addizione, i cosiddetti addotti, per i quali la struttura chimica non è definita in modo esatto. In questa sede, quindi, per estensione ed approfondimento di uno studio embrionale ad opera di González Garcia et al. [3], proponiamo un metodo generale per la determinazione del AHEW di indurenti amminici per mezzo della calorimetria a scansione differenziale (DSC). Questo metodo si fonda sul presupposto che, in condizioni di perfetta stechiometria, la miscela epossidica+ammina produca la maggior quantità di calore, facilmente individuabile via DSC. Parallelamente alla descrizione del metodo, verrà anche preso in esame un confronto con il protocollo operativo previsto dallo standard ISO 9702, norma di riferimento per effettuare questo tipo di determinazione [4].*

## PARTE SPERIMENTALE

### Materiali

*Tutti le materie prime e i reagenti sono stati ottenuti dai rispettivi produttori ed impiegati senza ulteriori purificazioni o trattamenti.*

*Come titolante epossidico monofunzionale è stato usato Araldite® DY-P (Huntsman; 4-tert-butilfenilglicidil etere; EEW = 222 – 224 g eq<sup>-1</sup>).*

*Gli indurenti amminici sono stati scelti in virtù della disponibilità e della diffusione nei vari mercati delle forniture industriali del settore (decorativo, strutturale e non solo).*

### Standardizzazione del titolante epossidico

*Il peso equivalente epossidico (EEW) per il titolante epossidico è stato determinato secondo la norma ASTM D 1652-04, per mezzo di HBr, generato in situ da HClO<sub>4</sub> e tetrabutylammonio bromuro in anidride acetica. Il dato finale è stato mediato su 3 differenti misure per ogni campione.*

### DSC test

DSC test have been carried out using a Mettler-Toledo calorimeter, DSC1 model, under nitrogen flux condition and aluminium disposable crucibles. The testing sample was prepared mixing the epoxy titrant and the amine analyte with an accurately designed epoxy/amine (E/A) weight ratio. From the freshly prepared mixture, about 20-30 mg are subjected to DSC analysis through an increase in the temperature ranging from 0°C to 250°C with a constant heating rate of 20°C/min. Then the reaction heat which developed was measured and the final datum was averaged on three different measurements per each sample.

### ISO 9702 titration

The assessment of AHEW is based on the determination of the primary, tertiary and total amine nitrogen % through as many as selective titrimetric methods which are described in the related standard. The secondary nitrogen has been obtained from the difference with other parameters. The equivalent weight was then calculated keeping into account only the contributions of the primary and secondary nitrogen. Each determination was repeated at least three times to obtain an average value.

## RESULTS AND DISCUSSION

Differential scanning calorimetry (DSC) measures the difference of exchanged heat between the material to be tested and a reference material. Usually, the reference is represented by an empty sample holder crucible. The heat flux (eq. 1) which is found between the sample and the reference sample depends on the sample mass, on the heating rate and on the difference between the specific heat amounts of the two materials.

$$HF = m_c \cdot (Cp_c - Cp_r) \frac{dT}{dt} \quad (\text{eq. 1})$$

In a reactive mixture, the heat flux is also affected by the reaction enthalpy<sup>[5]</sup>. In such a system, the larger the contents of reactive material, the higher the heat amount which is recorded. Analyzing the heat flux which has been produced by some mixtures having E/A ratio ranging between 0 and 1, the result is that the amount of reactive material and therefore the amount of heat generated, will increase when approaches the equivalent point corresponding to stoichiometric ratio. Considering a typical DSC titration, one can observe that as the epoxy titrant % increases in the sample, the heat formed reaches a highest level to decrease afterward when the equivalent point has been exceeded (fig. 1).

It is then possible to represent in the graph the couples of

### Analisi DSC

Le analisi DSC sono state eseguite con un calorimetro Mettler-Toledo modello DSC1, sotto flusso di azoto, con portacampioni usa e getta in alluminio. Il campione d'analisi è stato preparato miscelando il titolante epossidico e l'analita amminico con rapporto in peso epossido/ammina (E/A) accuratamente definito. Dalla miscela fresca si prelevano circa 20-30 mg da sottoporre ad analisi DSC, con una rampa di riscaldamento da 0°C a 250°C con velocità d'incremento della temperatura di 20°C/min. Si misura poi il calore di reazione sviluppato. Il dato finale è stato mediato su 3 differenti misure per ogni campione.

### Titolazione ISO 9702

La valutazione del AHEW si basa sulla determinazione della percentuale di azoto amminico primario, terziario e totale attraverso altrettanti metodi titrimetrici selettivi descritti nello standard corrispondente. L'azoto secondario è ricavato per differenza dagli altri parametri. Il peso equivalente è poi calcolato tenendo in considerazione solo i contributi dell'azoto primario e secondario. Ogni determinazione è stata ripetuta almeno tre volte per ricavare un valor medio.

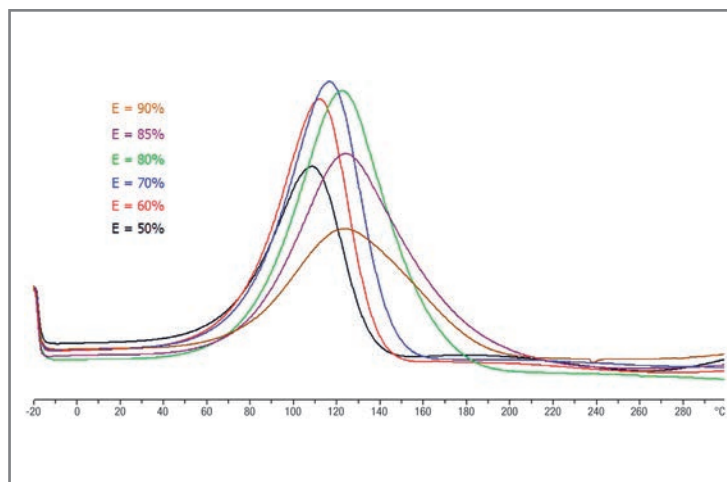
## RISULTATI E DISCUSSIONE

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) misura la differenza di calore scambiato tra il materiale da analizzare ed un materiale di riferimento. Solitamente il riferimento è costituito dal crogiolo portacampione vuoto. Il flusso di calore (eq. 1) che si instaura tra il campione ed il riferimento dipende dalla massa del campione, dalla velocità di riscaldamento e dalla differenza tra i calori specifici dei due materiali:

$$HF = m_c \cdot (Cp_c - Cp_r) \frac{dT}{dt} \quad (\text{eq. 1})$$

In una miscela reattiva, il flusso di calore è influenzato anche dalla entalpia di reazione<sup>[5]</sup>. In un siffatto sistema, maggiore è il contenuto di materiale reattivo, maggiore è il flusso di calore registrato. Analizzando il flusso di calore generato da un certo numero di miscele con rapporto E/A variabile tra 0 e 1, avremo che il quantitativo di materiale reattivo, e quindi anche la quantità di calore generato, aumenterà all'approssimarsi del punto equivalente corrispondente al rapporto stechiometrico.

Considerando una tipica titolazione DSC, possiamo osservare che, man mano che si aumenta la % di titolante epossidico nel campione, il calore generato raggiunge un massimo, per poi ridiscendere una volta che il punto equivalente è stato superato (fig. 1).



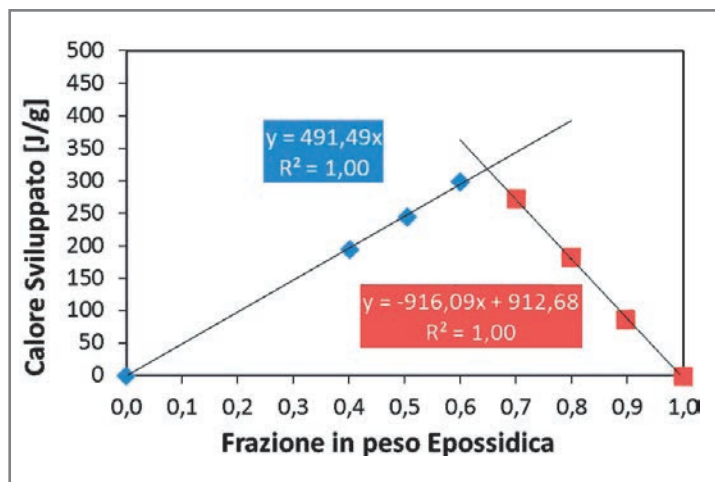
**Fig. 1 DSC thermogram of six reactive mixtures with different epoxy titrant amount**  
**Termogramma DSC di 6 miscele reattive a diverso contenuto di titolante epossidico**

coordinates (weight fraction of the titrant versus the heat developed) extrapolating two straight lines, one of them describing the increasing branch of the line and the other describing the decreasing one. The intersection of these two straight lines will give the heat datum at the highest level (fig. 2). At this stage, once the equivalent weight of the titrant (EEW) has been known and the resin/amine ratio has been obtained which give the highest heat amount developed, it is possible to obtain easily the equivalent weight of the amine hardener (eq. 2).

$$AHEW = \frac{\%_{ammina}}{\%_{titrant}} \cdot EEW \quad (\text{eq. 2})$$

The method has been optimized using a pure amine (aminoethylpiperazine, available on the market under the name of DEH<sup>®</sup> 39, Dow Chemicals). Using the simplest case where the hardener structure is perfectly known, it has been possible to compare also the titration according to the ISO 9702 standard. With both methods a rather negligible experimental error also with the same magnitude order was obtained. Nevertheless, numerically, the ISO titration error is more than double when compared to the one coming from the DSC titration (table 1).

Afterwards, other three curing agents were tested that are based on complex mixtures of several reactive species which are commonly used in the building products area, comparing and testing these two methods on a more uncertain testing field. Assessing the high quality of the method on the base of the reliability, represented by the absolute value of the experimental error, it is possible to conclude that the error done using the ISO 9702 is even one order of magnitude



**Fig. 2 Development of the heat developed as a function of the weight fraction of the epoxy resin**  
**Andamento del calore sviluppato in funzione della frazione in peso di resina epossidica**

*Risulta quindi agevole portare in grafico le coppie di coordinate (frazione in peso di titolante vs. calore sviluppato) ed estrapolare due rette, una che descrive il ramo crescente dell'andamento ed una per quello decrescente. Queste rette, messe a sistema, forniranno il dato del calore nel punto di massimo (fig. 2).*

*A questo punto, noto il peso equivalente del titolante (EEW) e ricavato come appena visto il rapporto resina/ammina che dà il massimo calore sviluppato, si ottiene facilmente il peso equivalente dell'indurente amminico (eq. 2):*

$$AHEW = \frac{\%_{ammina}}{\%_{titolante}} \cdot EEW \quad (\text{eq. 2})$$

*Il metodo è stato ottimizzato utilizzando un'ammina pura (amminoetilpiperazina, commercialmente disponibile con il nome DEH<sup>®</sup> 39, Dow Chemicals). Sfruttando il caso più semplice in cui sia perfettamente nota la struttura dell'indurente, abbiamo potuto paragonare anche la titolazione secondo la norma ISO 9702. Con entrambi i metodi abbiamo ottenuto un errore sperimentale piuttosto contenuto e dello stesso ordine di grandezza. Ciononostante, numericamente, l'errore sulla titolazione ISO è più che doppio rispetto a quello con titolazione DSC (tab. 1).*

*Successivamente, abbiamo analizzato altri 3 prodotti indurenti, costituiti da miscele complesse di più componenti reattivi, comuni nel settore dei prodotti per edilizia, mettendo alla prova i due metodi su di un terreno più incerto.*

*Valutando la bontà del metodo sulla base dell'affidabilità, rappresentata dal valore assoluto dell'errore sperimentale, si può chiaramente desumere che l'errore commesso utilizzando la ISO 9702 è addirittura di un ordine di*

higher than the one obtained from the DSC technique which, on the contrary, is still the same amount as in the ideal case of the aminoethylpiperazine used as a model.

The complete AHEW results obtained from the titration according to ISO 9702 and DSC are summarized in tab. 1.

*grandezza superiore a quello prodotto dalla tecnica DSC, che, al contrario, si conferma quantitativamente analogo al caso ideale della amminoetilpiperazina usata come modello. I risultati completi di AHEW ottenuti dalla titolazione secondo la ISO 9702 e DSC sono stati riassunti in tab. 1.*

Hardener Indurente	Supplier Produttore	Chemistry Natura chimica	AHEW (SDS) AHEW (scheda tecnica)	ISO 9702		DSC Method Metodo DSC	
				AHEW	Err%	AHEW	Err%
DEH® 39	Dow	Aminoethylpiperazine Amminoetilpiperazina	43	49±4	7,4%	46,0±1,3	2,9%
ANCAMINE® 2320	Air Products	Cycloaliphatic polyamines Poliammine cicloalifatiche	95	109±35	32%	117±4	3,5%
ARADUR® 46 S	Huntsman	Cycloaliphatic polyamines Poliammine cicloalifatiche	95	99±42	42%	100±4	4,2%
HARD D 228	BASF	Polyamines from fatty acids and polyethylene amines Poliammide da acidi grassi e polietilenammine	115	142±23	16%	118±3	2,8%

**Tab. 1 Comparison between the AHEW values obtained from titration and DSC (ISO 9702). Each datum is the average of three different determinations**

**Confronto tra i valori di AHEW ottenuti tramite titolazione (ISO 9702) e DSC. Ogni dato è la media di tre determinazioni diverse**

The high uncertainty found in the ISO 9702 method is to be explained with the possible interferences which can be arise during the selective derivatization reactions, used to select the primary and secondary nitrogen reactivity from the others. Furthermore, solubility problems in the solvents described in the standard are clearly evident.

In particular, during the HARD D 228 titration, the salification products separate from the environment, leading to the formation of oily residuals which can no longer be mixed.

All these problems together originate the high uncertainty found during the measuring activity. These issues do not affect the DSC method which has been described in this paper resulting in a much lower uncertainty on the measurement. Hereafter other examples of the application of the above mentioned DSC method are reported. It is then clear that, extending the methodology to other types of amine hardeners, its wide applicability and adaptability is confirmed to various substrates (tab. 2).

## CONCLUSIONS

This paper dealt with an innovative and practical method for the determination of AHEW through DSC which has proved an effective technique to obtain a reliable and quick

*L'elevata incertezza riscontrata nel metodo ISO 9702 è da imputarsi alle possibili interferenze che si possono creare durante le reazioni di derivatizzazione selettiva impiegate per isolare le reattività di azoto primario e secondario dalle altre. Ci sono poi evidenti problemi di solubilità nei solventi descritti nella norma. In particolare, durante la titolazione di HARD D 228, i prodotti di salificazione si separano dall'ambiente portando alla formazione di residui oleosi non più miscibili. Tutti questi problemi, sommati tra loro, comportano l'elevata incertezza riscontrata sulla misura. Queste problematiche sono assenti nel metodo DSC da noi descritto, risultando in una incertezza sulla misura nettamente inferiore. Di seguito sono riportati altri esempi di applicazione del metodo DSC presentato. Appare evidente che, estendendo la metodologia ad altre tipologie di indurenti amminici, si conferma la sua ampia applicabilità ed adattabilità a diversi substrati (tab. 2).*

## CONCLUSIONI

*Il lavoro ha presentato un innovativo e pratico metodo per la determinazione del AHEW tramite DSC, che si è rivelato essere un efficace mezzo per avere un valore affidabile e veloce, altrimenti ottenibile solo con procedure più laboriose e,*

Hardener <i>Indurente</i>	Supplier <i>Produttore</i>	Chemistry <i>Natura chimica</i>	AHEW (SDS) AHEW (scheda tecnica)	DSC Method <i>Metodo DSC</i>	
				AHEW	Err%
DEH® 2919	Dow	Cycloaliphatic polyamines <i>Poliammine cicloalifatiche</i>	95	96±5	5,2%
TEPA	Huntsman	Polyethylenamines <i>Polietilenammine</i>	28-30	32,0±1,7	5,3%
ECA-29	Huntsman	Polyethylenamines <i>Polietilenammine</i>	36-38	41±2	4,9%
Dytek® DCH 99	Invista	1,2-cyclohexanediamines <i>1,2-cicloesandiammina</i>	28,5	29,1±1,4	4,8%
Vestamin® IPD	Evonik	Isophoronediamine <i>Isoforondiammina</i>	42,6	43,3±1,5	3,5%
1,3-BAC	Mitsubishi GC	1,3-bis-(aminomethyl)-cyclohexane <i>1,3-bis-(amminometil)-cicloesano</i>	35,5	36,9±1,7	4,6%
MXDA	Mitsubishi GC	Meta-xylendiamine <i>Meta-xilendiammina</i>	34	34,5±1,2	3,5%

**Tab. 2 AHEW values obtained through DSC. Each datum is the average of three different determinations**  
**Valori di AHEW ottenuti tramite DSC. Ogni dato è la media di tre determinazioni diverse**

value, which can be obtained otherwise only using more time consuming processes, and, above all, featuring higher uncertainties. Thus, also with unknown amine hardeners or complex mixtures of these materials, it is possible to know the precise stoichiometric ratio for the reaction with the epoxy resin.

The results, presented for various types of amine hardeners, have also proved the general validity of this technique. Further developments and studies, still in due course, will be promptly introduced and described in the most suitable way.

## REFERENCES

- [1] H. Lee and K. Neville Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York, 1967.
- [2] ASTM International, ASTM D 1652-97. Standard method for epoxy content of epoxy resins.
- [3] F. González Garcia, et al. Polymer Testing, 2007, (26), 95.
- [4] International Standard Organization, ISO 9702:1996. Plastics. Amine epoxy hardeners. Determination of primary, secondary and tertiary amine group nitrogen content.
- [5] M. Wagner Thermal Analysis in Practice, Mettler Toledo Collected Application, 2009.

*soprattutto, affette da incertezze maggiori. In questo modo, anche in presenza di indurenti amminici di natura incognita o miscele complesse di essi, è possibile conoscere l'esatto rapporto stechiometrico per la reazione con la resina epossidica. I risultati, presentati su diverse tipologie di indurenti amminici, hanno inoltre dimostrato la validità generale di questo approccio. Ulteriori sviluppi ed approfondimenti tuttora in corso verranno prontamente presentati e descritti nelle sedi più opportune.*

## about the authors

**Daniele Vaccari** is an organic chemist and he received the degree and the Ph.D in chemistry at the University of Modena. At Kerakoll since 2008, he is working in the field of polyurethane and hybrid polymer synthesis as well as Fundamental Research division.

*Daniele Vaccari è un chimico organico e ha conseguito la laurea e il dottorato di ricerca in chimica presso l'Università di Modena. In Kerakoll dal 2008, si occupa di sintesi di polimeri poliuretanic e ibridi così come di Ricerca di Base.*

**Alberto Spaggiari** is an organic chemist and he received his degree and his Ph.D. in Chemistry at the University of Modena and the Northwestern University of Chicago. After working as a chemist in various laboratories in Italy and in the USA, he spent many years in research activities at the University of Modena. At Kerakoll since 2006, he is the Responsible of the Fundamental Research division.

*Alberto Spaggiari è un chimico organico e ha conseguito la laurea e il dottorato di ricerca in chimica presso l'Università di Modena e la Northwestern University di Chicago. Dopo aver lavorato come chimico in vari laboratori in Italia e negli USA, ha svolto attività di ricerca presso l'Università di Modena. In Kerakoll dal 2006, è Responsabile del Settore Ricerca di Base.*