



Application Note AN-RS-053

Stima del valore amminico negli epossidici con spettroscopia Raman

Un approccio complementare alla titolazione potenziometrica

Il valore amminico (VA), spesso utilizzato per quantificare la quantità di gruppi amminici reattivi negli agenti indurenti, è un parametro fondamentale per ottimizzare la stechiometria delle formulazioni epossidiche. Un sistema epossidico resina/indurente con un valore VA ottimale garantisce una polimerizzazione completa, essenziale per ottenere le proprietà desiderate del prodotto finale[1].

Il metodo standard per determinare il valore di VA è l'ASTM D2073, che prevede la titolazione con un acido forte [2]. Sebbene accurata, questa procedura richiede molto tempo, genera rifiuti pericolosi e non è ideale per la valutazione ad alta produttività. La

spettroscopia Raman offre un'alternativa rapida, non distruttiva e senza contatto. La correlazione dei dati Raman con i risultati di un metodo primario consente l'utilizzo della spettroscopia Raman come metodo secondario per la stima del valore di ammina. Ciò supporta il controllo di qualità delle resine epossidiche consentendo un'analisi qualitativa rapida e in-process dei prodotti intermedi e finali. Questo studio proof-of-concept indaga la fattibilità dell'utilizzo della spettroscopia Raman per prevedere il valore di VA di un indurente epossidico attraverso la correlazione con la titolazione.

INTRODUZIONE

Il valore di ammina viene tradizionalmente determinato utilizzando la titolazione acido forte/base debole secondo i metodi ASTM [3]. Sebbene preciso, questo approccio è laborioso e richiede l'impiego di sostanze chimiche, la preparazione del campione e tempo sufficiente per una titolazione completa fino al punto finale. Al contrario, la spettroscopia Raman offre un'alternativa

più rapida ed efficiente e consente un'analisi rapida, non distruttiva e senza contatto degli indurenti, senza la necessità di preparare il campione. Questa Application Note descrive in dettaglio l'uso della spettroscopia Raman per determinare il valore di ammina di un indurente, con risultati convalidati tramite confronto statistico con i metodi di titolazione convenzionali.

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Sebbene l'AV possa essere valutato direttamente da un materiale mediante spettroscopia Raman, l'indurente è stato prima disiolto in acido acetico glaciale (AcOH) seguendo il protocollo descritto nella Application Note [AN-T-239](#). Questo approccio garantisce che sia la spettroscopia Raman che la titolazione potenziometrica (**Figura 1**) siano state eseguite su soluzioni di prova identiche, consentendo un valido confronto tra i due metodi.

I campioni preparati da un kit di resina epossidica disponibile in commercio sono stati suddivisi in set di calibrazione, di convalida e incogniti (ciechi). Il set di calibrazione è stato preparato sciogliendo 0 (bianco), 68, 116, 208, 315 e 554 mg di indurente in 25 mL di AcOH. I campioni di convalida sono stati preparati con 308 e 514 mg di indurente nello stesso volume di solvente. Inoltre, sono stati preparati cinque campioni ciechi (A-E) con quantità incognite di indurente per valutare le prestazioni del modello. Tutti i campioni sono stati preparati in becher da 100 mL.

Il valore amminico è stato calcolato in questo modo:



Figure 1. Metrohm offre soluzioni Raman e di titolazione all'avanguardia per tutte le vostre esigenze di analisi.

$$\text{Amine value (mg KOH/g)} = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 56.1}{m}$$

V_1 = volume di HClO_4 consumato dal campione (mL)

V_2 = volume di HClO_4 consumato dal vuoto (mL)

N = normalità della soluzione di HClO_4

m = massa del campione (g)

Il valore VA calcolato è indipendente dalla quantità di indurente nella soluzione, poiché la formula si normalizza in base alla massa del campione. Pertanto,

per tutte le misurazioni del valore VA è stata assunta una massa standard del campione pari a 0,5 g.

Gli spettri Raman sono stati acquisiti posizionando la sonda contro la parete esterna del becher contenente i campioni di prova. Questo approccio senza contatto riduce al minimo la contaminazione e garantisce misurazioni riproducibili. Le specifiche dello strumento e degli accessori sono riassunte nella Tabella 1.

Tabella 1. Per lo studio sono stati utilizzati sistemi Raman e di titolazione.

Sistema Raman	
Laser-excitation	785 nm (preferred)
Accessory	BAC102 Fiber Probe
Software	SpecSuite
Titration system	
Titrator	907 Titrando
Burette	Dosino (50 mL)
Electrode	Solvotrode
Software	OMNIS

RISULTATI

Titolazione

In base alla titolazione, i valori medi di volume (VA) del set di calibrazione erano pari a 30,8, 54,9, 95,2, 147,7, 196,0 e 258,7 mg di KOH/g. Il modello di calibrazione basato sul volume di titolazione ha prodotto una correlazione lineare quasi perfetta, con $R^2 = 1,0000$ e RMSEC (errore quadratico medio di calibrazione) di 0,018 (**Figura 2**). I valori medi di volume previsti per i campioni di validazione erano pari a 144,1 e 241,9 mg di KOH/g, rispettivamente per i campioni da 308 e 514 mg, con una deviazione di $\pm 0,2\%$ rispetto ai valori misurati.

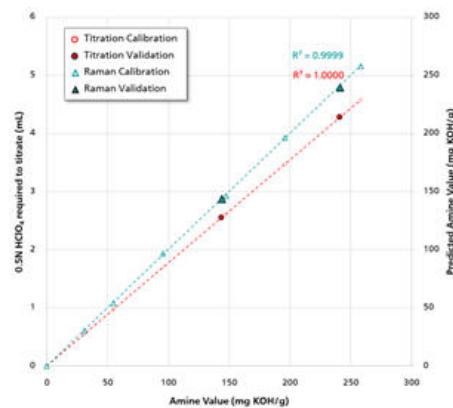


Figura 2. Dati di calibrazione e convalida per la previsione basata su Raman (verde) e la titolazione (rosso) della concentrazione di ammina.

Spettri Raman dell'indurente e del solvente

L'indurente ha mostrato un forte picco Raman a 1002 cm^{-1} , coerente con ammine aromatiche come anilina e fenilendiammina (Figura 3). L'acido acetico glaciale ha mostrato un picco significativo attribuito alla vibrazione C–C a 893 cm^{-1} . Le regioni $650\text{--}850$, $930\text{--}1270$ e $1550\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ hanno mostrato una sovrapposizione spettrale minima tra l'indurente e AcOH, rendendole bande vibrazionali adatte per l'analisi quantitativa di AV.

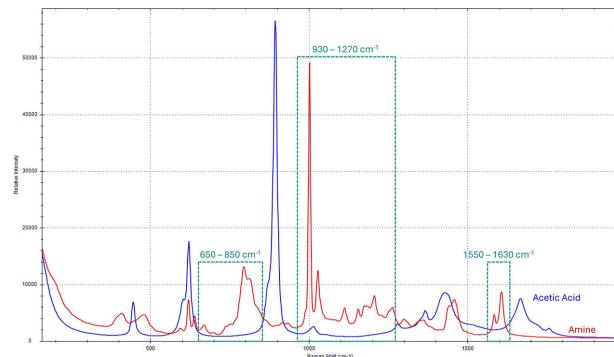


Figura 3. Spettri Raman dell'indurente e dell'AcOH. Le regioni spettrali utilizzate per l'analisi chemometrica sono evidenziate nei riquadri verdi.

Quantificazione delle ammine con Raman

L'intensità del picco Raman a 1003 cm^{-1} è aumentata proporzionalmente con AV, mostrando una forte correlazione lineare (Figura 4). La regressione lineare semplice ha prodotto $R^2 = 0,9965$ anche senza tecniche chemometriche avanzate. Questo risultato evidenzia le capacità quantitative intrinseche della spettroscopia Raman attraverso la correlazione diretta intensità/concentrazione del picco.

Un modello di calibrazione più completo, che incorpora bande vibrazionali chiave, ha ulteriormente migliorato le prestazioni, ottenendo $R^2 = 0,9999$ e $\text{RMSEC} = 0,79$. Questo modello ha previsto accuratamente il valore di VA dei campioni di convalida con una deviazione di $\pm 0,5\%$ dai valori misurati (Figura 2). I risultati basati sulla spettroscopia Raman erano altamente coerenti con quelli ottenuti per titolazione. Questi risultati supportano l'uso della spettroscopia Raman come tecnica secondaria affidabile per la stima rapida e non distruttiva del valore di VA nelle formulazioni epossidiche.

Valutazione del campione sconosciuta

Il valore di VA dei campioni ciechi è stato previsto utilizzando il modello di calibrazione Raman e confrontato con i risultati della titolazione (Tabella 2). I valori di VA previsti da Raman corrispondevano strettamente a quelli ottenuti tramite titolazione, con

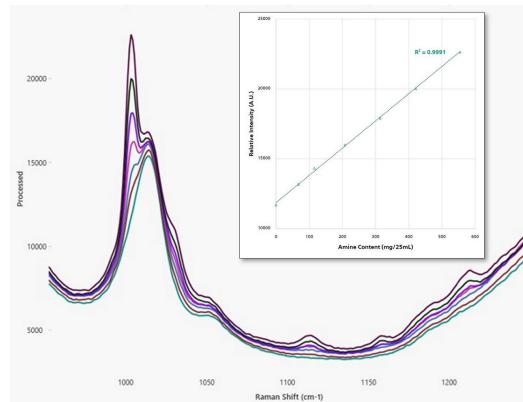


Figura 4. Spettri Raman degli standard di calibrazione e semplice regressione lineare dell'intensità Raman rispetto ad AV.

una deviazione compresa tra $0,10$ e $4,4\%$ e $\text{RMSE} = 2,53$. Ciò dimostra che la spettroscopia Raman è un metodo secondario affidabile per la determinazione del valore di VA.

In questo studio, la titolazione presenta un margine di

errore intrinseco di circa $\pm 2\%$. Poiché la spettroscopia Raman è un metodo secondario, comporta intrinsecamente l'incertezza del metodo primario, inclusa la variabilità della preparazione del campione. Di conseguenza, l'errore totale nel valore di viscosità predetto da Raman generalmente supererà quello della titolazione, a meno che Raman non venga validato in modo indipendente come metodo

primario. L'errore effettivo attribuibile alla sola tecnica Raman è probabilmente inferiore all'errore totale osservato, che include l'incertezza propagata dal riferimento di titolazione. Inoltre, si prevede che l'accuratezza e la robustezza del modello di calibrazione Raman miglioreranno con l'inclusione di un set di dati più ampio e diversificato.

Tabella 2. Confronto dell'AV previsto in campioni ciechi mediante spettroscopia Raman e titolazione.

Amine value (mg KOH/g)		
Campione	Titolazione	Raman-predicted
A	245.3	245.5
B	193.0	190.8
C	101.9	97.7
D	96.3	93.9
E	63.5	61.8
RMSE		2.53

CONCLUSIONE

La spettroscopia Raman rappresenta un metodo secondario rapido e affidabile per la stima del valore di viscosità (VA) degli indurenti epossidici. Le previsioni Raman, basate su un modello di calibrazione basato su bande vibrazionali caratteristiche, hanno mostrato un'eccellente concordanza con la titolazione potenziometrica standard, con deviazioni entro $\pm 3\%$. La validazione con campioni ciechi ne ha ulteriormente confermato

l'accuratezza. Sebbene la titolazione rimanga il metodo principale per la determinazione del valore di viscosità (VA), la spettroscopia Raman offre vantaggi significativi grazie alla sua velocità, semplicità e natura non distruttiva, rendendola adatta per un utilizzo supplementare nel controllo qualità e nel monitoraggio di processo dei sistemi in resina epossidica.

RIFERIMENTI

1. Sukanto, H.; Raharjo, W. W.; Ariawan, D.; et al. Epoxy Resins Thermosetting for Mechanical Engineering. *Open Engineering* **2021**, 11 (1), 797–814. <https://doi.org/10.1515/eng-2021-0078>.
2. Standard Test Methods for Total, Primary, Secondary, and Tertiary Amine Values of Fatty Amines by Alternative Indicator Method. <https://store.astm.org/d2074-07r19.html> (accessed 2025-06-17).
3. Izumi, A.; Shudo, Y.; Shibayama, M. Network Structure Evolution of a Hexamethylenetetramine-Cured Phenolic Resin. *Polym J* **2019**, 51 (2), 155–160. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0133-8>.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Sonda Raman con trigger a portata elevata (785 nm)
Gruppo sonda Raman con conduttore ottico di qualità da laboratorio a portata elevata, con trigger manuale, diametro di 105 um, fibra con NA 0,22 per eccitazione a 785 nm diametro di 300um, NA 0,22 per acquisizione Raman, densità ottica >6; fino 150 cm-1; fibra lunga 1,5 m con connettore FC/PC sul lato spettrometro e connettore FC/PC sul lato laser. Finestra in quarzo sigillata con adesivo per il campionamento senza contatto. Distanza di lavoro 5,5 mm. Non adatta all'immersione. Questa sonda è compatibile con la famiglia di prodotti i-Raman Prime e STRam.

BAC102-785-HT