



**HAL**  
open science

# Modélisation prédictive de la cinétique de cuisson des époxyes avec prise en compte de la diffusion et de la dépendance en température : application à la résine LY 556

Christian Jochum, Njaramalala Rabearison, Jean-Claude Grandidier

► **To cite this version:**

Christian Jochum, Njaramalala Rabearison, Jean-Claude Grandidier. Modélisation prédictive de la cinétique de cuisson des époxyes avec prise en compte de la diffusion et de la dépendance en température : application à la résine LY 556. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.201. hal-00597478

**HAL Id: hal-00597478**

**<https://hal.science/hal-00597478>**

Submitted on 1 Jun 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **Modélisation prédictive de la cinétique de cuisson des époxy avec prise en compte de la diffusion et de la dépendance en température : application à la résine LY 556**

## ***Cure kinetics conversion prediction for epoxies including diffusion control and temperature dependency: application to the LY 556 epoxy***

**Christian Jochum<sup>1</sup>, Njaramalala Rabearison<sup>1</sup> et Jean-Claude Grandidier<sup>2</sup>**

1 : Laboratoire Brestois de Mécanique et des Systèmes, Service de Mécanique des Structures Navales – ENSIETA/LBMS (EA 4325)

2, rue François Verny, F-29806 Brest, France

2 : Département de Physique et Mécanique des Matériaux - Institut P' - UPR 3346 – ENSMA,

1, Avenue Clément Ader, F - 86961 Chassenuil – Futuroscope, France

e-mail : christian.jochum@laposte.net, njarakely@yahoo.fr, [grandidier@lmpm.ensma.fr](mailto:grandidier@lmpm.ensma.fr)

### **Résumé**

Ce travail traite des possibilités de prédiction du degré d'avancement de la réaction chimique de thermodurcissement lors de la cuisson des époxy. Pour cela le modèle phénoménologique de Kamal et Sourour modifié par Fournier et al. avec la prise en compte d'un facteur correctif relatif à la diffusion des espèces est étudié au niveau de ses capacités prédictives pour le domaine de température autre que celui utilisé pour l'identification des paramètres. Si les paramètres du modèle de Kamal et Sourour sont clairement évolutifs en fonction de la température selon une loi d'Arrhenius, il n'existe pas de proposition concernant les paramètres du facteur de diffusion. Plutôt qu'une simple formulation linéaire pour la dépendance à la température de ceux-ci, des lois d'évolution non linéaires sont proposées et en particulier une expression Arrhenius pour le paramètre de diffusion. Ces analyses ont été effectuées à propos de la cinétique chimique de l'époxy DGEBA LY556 avec un durcisseur anhydride au moyen d'essais de type DSC en cuisson isotherme et dynamique. Les prédictions de cinétique chimique en dehors du domaine d'identification sont très satisfaisantes pour les cuissons isothermes et assez bonnes pour les cuissons dynamiques, lesquelles démontrent toutefois quelque peu les limitations de la modélisation.

### **Abstract**

This paper focuses on conversion prediction capabilities for the curing of epoxies, provided by the Kamal and Sourour phenomenological model expanded by a diffusion factor. Starting from a previous work that investigated the identification technique of cure kinetics temperature dependent parameters over a given temperature range, the question of conversion prediction validity for other curing conditions as those used for cure kinetics parameter identification is analysed. Instead of linear temperature dependency that leads to inaccurate evolution, a proposal for non linear description of diffusion factor parameters is presented. Especially, an Arrhenius expression of the diffusion parameter is highlighted. In this framework, the cure kinetics of the LY556 epoxy system with an anhydride hardener, a well known DGEBA-type epoxy resin for filament winding process of carbon epoxy raiser tubes, was investigated by isothermal and nonisothermal differential scanning calorimetry (DSC). Prediction results provided by the modelling are in good agreement with isothermal curing data, which were not used for parameters identification. Furthermore comparisons with dynamic data are still satisfying but tend to highlight the limitation of the model

**Mots Clés :** Epoxy, cuisson, modélisation, cinétique chimique, DSC.

**Keywords :** Epoxy; Curing; Modelling; cure kinetics; Differential Scanning Calorimetry.

## **1 Introduction**

La modélisation par éléments finis de la cuisson des structures composites thermodurcissables, en qualité de moyen permettant de cerner le niveau de contraintes internes et d'optimiser la cuisson, exige un savoir de plus en plus pointu à propos de celle-ci. Dans ce contexte, il est fondamental de bien identifier la cinétique de thermo durcissement pour pouvoir décrire au mieux son évolution au sein du matériau, dont les gradients sont un des moteurs de l'apparition de contraintes internes. Cet aspect est d'autant plus important à mesure que l'épaisseur du matériau augmente compte tenu du caractère thermo activable et exothermique de la cuisson des époxy. Le couplage entre la thermique et la chimie doit donc être pris en compte. Cette approche a été réalisée pour le cas de la

cuisson de la résine LY 556, couramment employée pour l'enroulement filamentaire et notamment dans l'offshore pour les conduites en carbone-époxy (raisers) permettant l'évacuation par exemple, par grande profondeur, du pétrole vers la surface.

Si d'un point de vue de la chimie, les mécanismes réactionnels des époxy sont bien connus et permettent le développement de modèles mécanistiques complets, il n'est cependant pas encore réaliste de considérer leur intégration dans la simulation de la cuisson de pièces composites réelles avec les moyens numériques actuels. Ainsi, pour faire face à cette préoccupation industrielle les modèles phénoménologiques apparaissent tout à fait indiqués et on peut citer par exemple le modèle phénoménologique de Kamal and Sourour [1] revisité par Fournier et al. [2] pour la prise en compte d'éventuels aspects diffusifs au moyen d'un facteur de diffusion défini comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \alpha^m)(1-\alpha)^n f_d(\alpha)$$

$$\text{avec } f_d(\alpha) = \left[ \frac{2}{(1+\exp[(\alpha-\alpha_f)/b])} - 1 \right] \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{et } K_1 = A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \text{ and } K_2 = A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)$$

où  $\alpha$  désigne le degré de conversion de la réaction. Cependant, hormis les paramètres Arrhenius  $K_1$  et  $K_2$  aucune sensibilité à la température n'existe parmi les autres coefficients. Cet aspect doit être amélioré si l'on veut être capable de prendre en compte le couplage entre la thermique et la chimie d'une part, mais aussi si l'on souhaite effectuer une analyse prédictive du degré de conversion obtenu pour un cycle de cuisson donné.

## 2 Identification par cuisson isotherme de la cinétique chimique de l'époxy LY556

Ce paragraphe résume les résultats obtenus pour l'identification de la cinétique chimique de l'époxy LY556 au moyen du modèle de Kamal et Sourour avec prise en compte de la diffusion comme exposé précédemment. Plus de détails sont disponibles dans [3] à propos de l'obtention de la dépendance en température des paramètres à partir d'essais DSC effectués sur une plage de température allant de 90°C à 140°C.

### 2.1 Analyse DSC de l'époxy LY556

La résine étudiée est un système anhydride à trois composants de Ciba. Le mélange consiste en une epoxy bifonctionnelle de type DGEBA (Araldite LY556, EEW=183-192 g/eq, n=0.3), un durcisseur tétra fonctionnel anhydride (methyl-tetrahydrophthalic anhydride HY917, anhydride masse équivalent = 166g/eq) et un accélérateur (1-methyl imidazole DY070). Ces composants LY556/HY917/DY070 sont mélangés selon les ratios massiques 100/90/2. Les mesures ont été effectuées par une DSC 20 Mettler Toledo. Des rampes de chauffage de 1°C/min., 2°C/min. et 5°C/min. ont été réalisées pour les cuissons dynamiques entre 25°C et 185°C. Les mesures isothermes ont été effectuées aux paliers de 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, et 140°C. des masses d'époxy de 8 à 12 mg ont été utilisées pour chaque analyse DSC.

### 2.2 Correction du modèle de Kamal et Sourour par la prise en compte de la diffusion

La résolution de l'équation de la cinétique chimique du modèle de Kamal et Sourour tend mathématiquement vers un degré de conversion égal à 100%. Si cette résolution est satisfaisante au début de l'évolution de la cinétique chimique, cela ne l'est plus en comparaison avec le niveau de degré de conversion final constaté expérimentalement à la fin de la cuisson. En effet, à mesure que la cuisson évolue, la vitesse du degré de conversion chimique décroît et la réaction de

thermodurcissement devient de plus en plus contrôlée par la diffusion [2, 4, 5, 6, 7]. Atteindre ainsi 100% de conversion est utopique. La diffusion ralentit la réaction et doit de ce fait être prise en compte, en particulier au voisinage de l'état vitreux. Au début de la cuisson, la vitesse est dominée par la réactivité des molécules [5] avant d'être contrôlée par les phénomènes de diffusion. Fournier et al. [2] ont proposé une approche semi-empirique basée sur la considération du volume libre pour étendre le modèle de Kamal et Sourour au moyen d'un facteur de diffusion tel que défini par l'équation 1.  $\alpha_f$  désigne le degré de conversion final pour le plateau de cuisson isotherme considéré et peut directement être obtenu comme le ratio entre l'enthalpie totale  $H_T$  de la réaction pour le plateau de température  $T$  et l'enthalpie ultime  $H_U$  que peut produire la réaction chimique.  $b$  est un paramètre de diffusion empirique propre au système époxy considéré. Cette modélisation de Fournier et al. apparaît comme étant la relation la plus courante pour décrire l'effet de la diffusion sur le modèle de Kamal et Sourour, afin de renseigner celui-ci dans le domaine contrôlé par la diffusion [6].

### 2.3 Dépendance en température des paramètres de la cinétique chimique obtenus sur la plage de 90°C à 140°C

La méthodologie consiste en l'utilisation d'une technique d'identification directe [3] des paramètres  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $b$  et  $\alpha_f$  dès lors que l'ordre  $m+n$  de la réaction est connu. Considérant que l'ordre de la partie auto catalytique de la réaction est  $m=1$ , une valeur en accord pour les époxy dans la littérature [4, 5, 8], et conformément à l'équation 1, la bonne valeur de  $n$  doit conduire à une évolution linéaire

pour le tracé de  $\left[ \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{experimental}}}{(1-\alpha)^n} \right]$  en fonction du degré de conversion expérimental, avec  $K_1$  comme ordonnée à l'origine et  $K_2$  comme pente pour le degré de conversion, avant apparition de la diffusion ( $f_d(\alpha)=1$ ). Les lois de dépendance à la température obtenues sont exposées dans le tableau 1

A1 (s-1)	A2 (s-1)	E1 (kJ/mol)	E2 (kJ/mol)
1339879.17	21042820.69	69.14	72.62
m=1		n=2	
$b = 7.1588 \text{ E-4} \cdot T(^{\circ}\text{K}) - 2.2816 \text{ E-1}$		$\alpha_f = 4.0646 \text{ E-3} \cdot T(^{\circ}\text{K}) - 8.2434 \text{ E-1}$	

Tab. 1 Paramètres de la cinétique chimique obtenus pour la modélisation de Kamal et Sourour complétée par Fournier et al. pour la diffusion sur la plage de 90°C à 140°C.

### 2.4 Discussion

Les résultats de l'identification des paramètres de la cinétique chimique en fonction de la température ont été obtenus sur une gamme de température donnée, allant ici de 90°C à 140°C. S'il est bien établi que les paramètres  $K_1$  et  $K_2$  du modèle de Kamal et Sourour obéissent à une loi d'évolution arrhénienne, permettant de ce fait l'utilisation de leur sensibilité à la température en dehors du domaine d'identification, il n'en est pas de même pour les termes du facteur de diffusion qui sont simplement présentés ici sous une forme d'évolution linéaire. Ce point est critiquable car souvent inapproprié dans le domaine de l'extrapolation. On remarquera en particulier que le degré de conversion final ne peut excéder 100% et que par conséquent une loi d'évolution linéaire est maladroite. Une nouvelle proposition de dépendance à la température des paramètres  $b$  et  $\alpha_f$  en accord avec la physique de la cuisson est exposée au chapitre suivant.

## 3 Proposition d'une dépendance à la température pour les paramètres $b$ et $\alpha_f$ relatifs au facteur de diffusion de Fournier et al.

### 3.1 Une modélisation non linéaire de la dépendance à la température du degré de conversion final $\alpha_f$ .

Le degré de conversion ne pouvant excéder 100%, celui-ci doit être limité dans son évolution pour y tendre asymptotiquement. Ainsi, la figure 1, indique que l'utilisation d'une loi d'évolution linéaire aboutit à une discontinuité lorsque  $\alpha_f$  atteint l'unité.

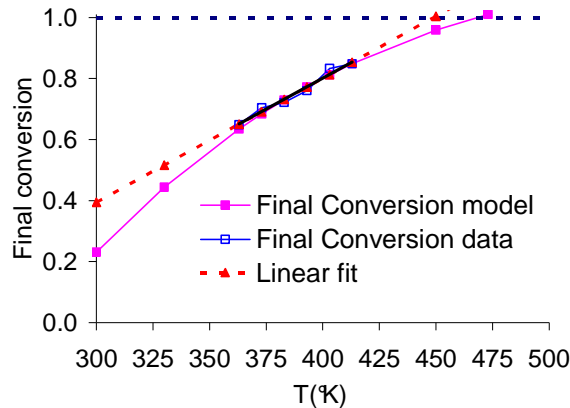


Fig. 1 Evolution du degré de conversion final  $\alpha_f$  en fonction de la température de cuisson isotherme.

D'un point de vue de la cinétique chimique une discontinuité dans l'évolution de degré de conversion final n'est pas correcte puisque l'évolution de la conversion se fait alors de manière asymptotique pour des plateaux de cuisson de plus en plus élevés. Ce ralentissement pour le degré de conversion final doit être pris en compte. Pour cela une correction de la loi d'évolution linéaire présentée précédemment dans le tableau 1 est recherchée sous la forme d'une correction par une exponentielle décroissante telle que :

$$\alpha_f = \{A.T + B\} \cdot \exp\left[\frac{-T}{C}\right] \quad (\text{Eq. 2})$$

où A, B et C sont des constantes.

L'évolution correspondante est illustrée sur la figure 1. Cette approche apparaît raisonnable d'un point de vue quantitatif pour les très faibles plateaux de cuisson pour lesquels le degré de conversion final atteignable est également très faible comme proposé sur la figure 1.

### 3.2 Proposition d'une loi arrhénienne pour la dépendance en température du paramètre de diffusion b

La même question de la compatibilité avec la cinétique chimique se pose en ce qui concerne l'évolution linéaire proposée pour le paramètre de diffusion b. Comme illustré sur la figure 2 cette évolution linéaire du paramètre b conduit à une valeur négative à la température ambiante et ceci n'a pas de justification particulière. Par ailleurs, les effets diffusifs sont de plus en plus prononcés avec l'augmentation de la température du plateau de cuisson isotherme, comme l'indique la figure 2. Le paramètre de diffusion peut alors être considéré comme traduisant un phénomène dépendant du niveau de température. Il a alors été décidé de rechercher son évolution selon une formulation arrhénienne afin de rendre compte de ce constat de dépendance à la température sous la forme suivante:

$$b = A_3 \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

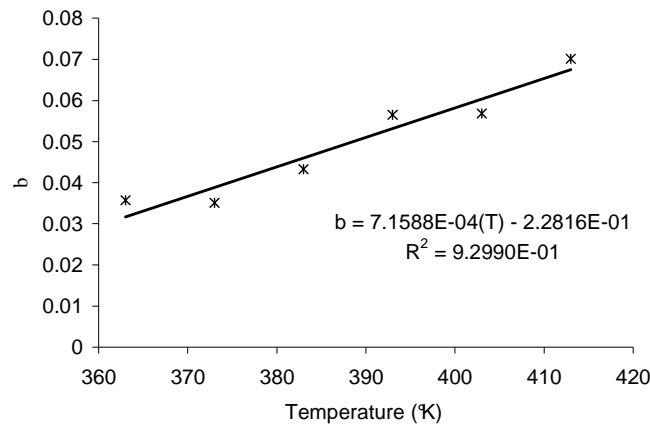


Fig. 2 Evolution linéaire du paramètre de diffusion b, pour la gamme d'identification en température allant de 363°K (90°C) à 413°K (140°C).

Les résultats obtenus à propos de cette approche arrhénienne sont exposés sur les figures 3 et 4.

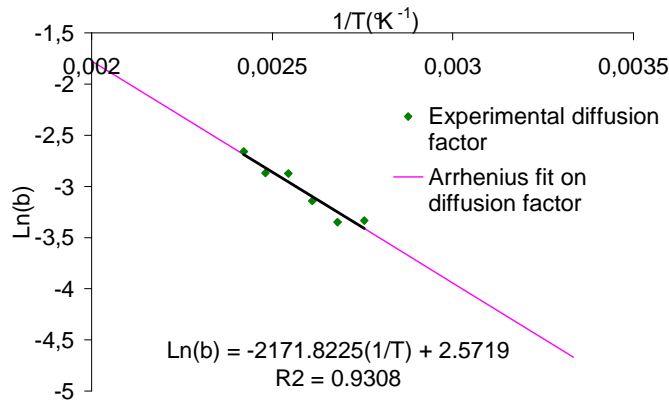


Fig. 3 Identification par une loi Arrhenius du facteur de diffusion en fonction de la température.

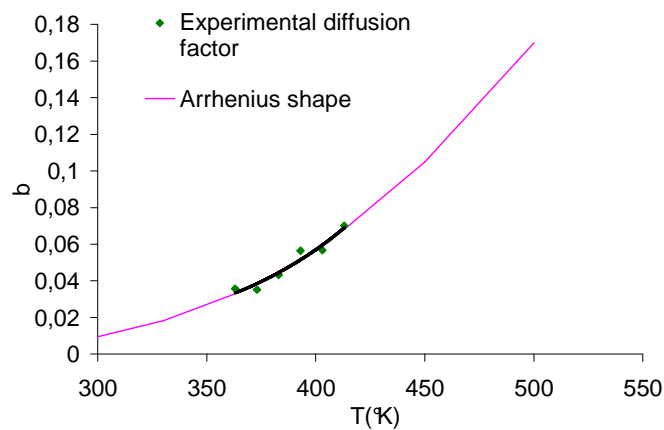


Fig. 4 Evolution de type Arrhenius obtenue pour le facteur de diffusion b en fonction de la température.

Les lois d'évolutions non linéaires proposées pour le degré de conversion final et le paramètre de diffusion b sont décrites dans le tableau 2.

$$b = A_3 \cdot \exp\left[\frac{-E_3}{R \cdot T(^{\circ}\text{K} - 273.15)}\right]; \text{ avec } A_3 = 13.0907 \text{ et } E_3 = 18.07 \text{ kJ/mol}$$

$$\alpha_f = \{A \cdot (T(^{\circ}\text{K}) - 273.15) + B\} \cdot \exp\left[\frac{-T(^{\circ}\text{K} - 273.15)}{C}\right],$$

avec  $A = 92.6580 \text{ E-4}$ ,  $B = 1 \text{ E-6}$  et  $C = 329.8079$

Tab. 2 Lois d'évolutions non linéaires proposés pour le paramètre de diffusion  $b$  et le degré de conversion final  $\alpha_f$  au sujet du système époxy LY556.

Finalement, une dépendance complète à la température pour tous les paramètres décrivant le modèle de cinétique chimique de Kamal et Sourour, corrigé par le facteur de diffusion de Fournier et al. a été proposée avec en particulier des lois d'évolution non linéaires pour les termes du facteur de diffusion. Cependant, la qualité de l'identification des dépendances à la température des paramètres de la cinétique chimique présentée dans ce travail doit être examinée au niveau de la performance de la prédiction de la cinétique chimique. Une comparaison entre les mesures DSC et les résultats prédictifs obtenus est présentée et discutées dans le chapitre suivant dans le cas des cuissons en isotherme mais aussi en dynamique.

#### 4 Résultats prédictifs obtenus, comparaison avec les données expérimentales

Ces comparaisons concernent des données expérimentales correspondant à des cuissons isothermes ne se situant pas dans l'intervalle de température utilisé pour l'identification des paramètres. Cette manière de procéder teste véritablement la capacité prédictive de la modélisation et des paramètres correspondants. Une étape supplémentaire dans le test de la robustesse du modèle prédictif est également présentée en traitant le cas des cuissons dynamiques avec des rampes de chauffage de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ,  $2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  et  $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  D'un point de vue technique, la résolution de l'équation différentielle de la cinétique chimique (Eq. 1) a été effectuée par la méthode Euler explicite, telle que justifiée dans [3].

##### 4.1 Résultats prédictifs en cuisson isotherme

La qualité prédictive du modèle a été appliquée au cas des cuissons isothermes à  $160^{\circ}\text{C}$  et  $180^{\circ}\text{C}$ . D'un point de vue expérimental ces cuissons ont pu être réalisées et préchauffant initialement le four de la DSC à l'isotherme souhaitée. La capsule contenant l'échantillon de résine à étudier y est ensuite introduite rapidement et sa faible masse autorise de négliger la prise en compte de l'inertie thermique en supposant l'échantillon à la température de l'isotherme juste avant le départ de la réaction chimique. Ainsi, la température du four a été prise comme température pour la résolution de l'équation différentielle de la cinétique chimique. Les résultats obtenus sont exposés sur les figures 5 et 6.

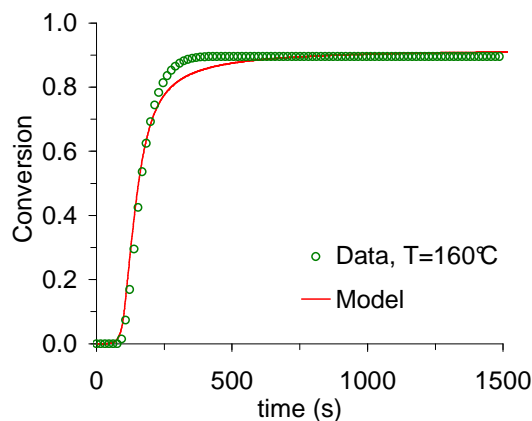


Fig. 5 Degré de conversion obtenu pour la cuisson isotherme à  $160^{\circ}\text{C}$ .

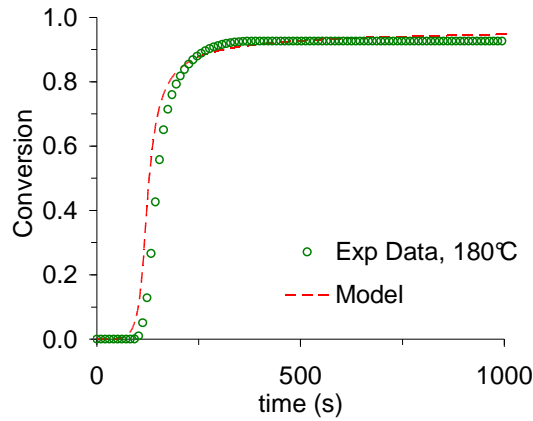


Fig. 6 Degré de conversion obtenu pour la cuisson isotherme à 180°C.

Les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants dans la gamme des hautes températures de cuisson, mais de surcroît ceci est également le cas pour une cuisson isotherme à plus faible niveau comme illustré sur la figure 7 pour le cas de la cuisson à 80°C.

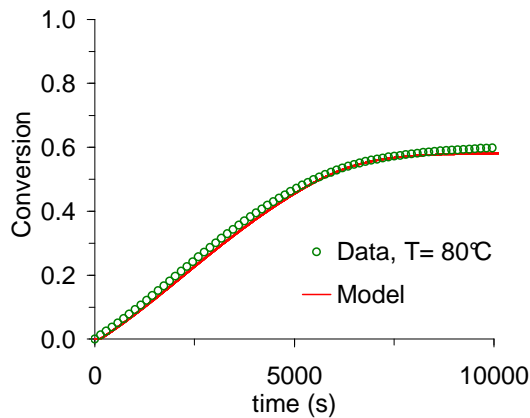


Fig. 7 Degré de conversion obtenu pour la cuisson isotherme à 80°C.

#### 4.2 Résultats prédictifs en cuisson dynamique

Un des intérêts de la modélisation de la cinétique chimique est aussi de pouvoir prétendre à la prédiction du degré de conversion dans le cas de température de cuisson variables au cours du temps. Ceci est particulièrement crucial pour toute modélisation par éléments finis de la cuisson de pièces composites réelles. Ces structures sont exposées à des gradients thermiques et la température n'y est pas nécessairement constante durant la cuisson. Ce type de situation thermique dynamique a été testé au niveau de la robustesse de la modélisation et des paramètres correspondants en considérant le cas des cuissons sous rampe de chauffage à respectivement 1°C/min., 2°C/min. et 5°C/min. Les résultats comparatifs avec les mesures DSC sont exposés sur les figures 8 à 10.



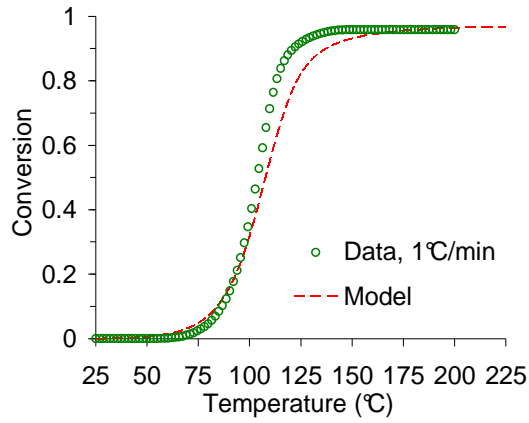


Fig. 8 Degré de conversion obtenu pour la cuisson dynamique à 1°C/min.

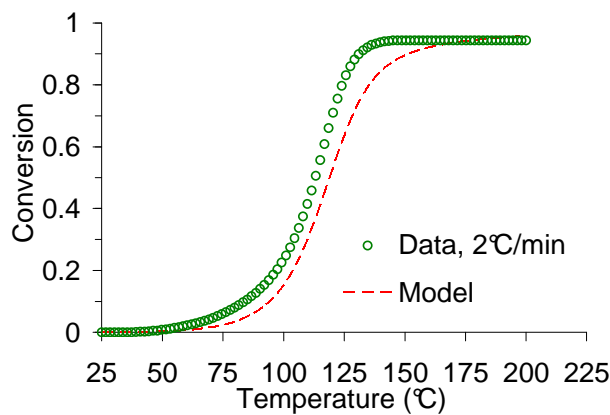


Fig. 9 Degré de conversion obtenu pour la cuisson dynamique à 2°C/min.

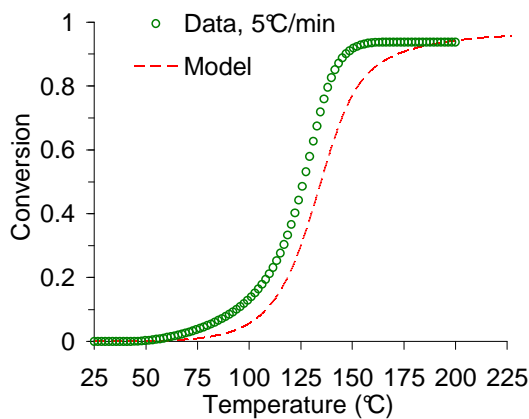


Fig. 10 Degré de conversion obtenu pour la cuisson dynamique à 5°C/min.

Les résultats obtenus pour la prédiction en situation de cuisson dynamique sont assez satisfaisants. On note cependant un décalage en température sur la conversion proposée par la modélisation, à mesure que la vitesse de chauffage augmente. Ceci illustre peut-être les limitations de la modélisation ou de la technique d'identification des paramètres basée sur des analyses par DSC en cuisson isotherme. Néanmoins le niveau de conversion final obtenu reste tout à fait satisfaisant ainsi que l'exploitation en l'état de la prédiction pour des cuissons mixtes comme illustré sur la figure 11.

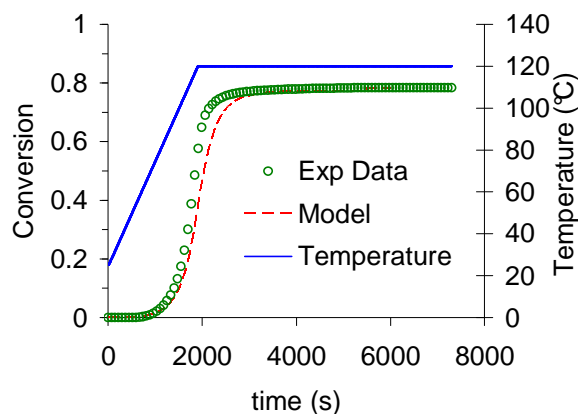


Fig. 11 Degré de conversion obtenu en cuisson mixte chauffage à  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  + isotherme  $120^{\circ}\text{C}$ .

## 5 Conclusion

La correction du modèle phénoménologique de Kamal et Sourour pour la cinétique chimique du système époxy LY556 avec le facteur de diffusion proposé par Fournier et al. a été complètement identifiée quant à sa dépendance en température. Les lois d'évolution des paramètres du modèle en fonction de la température ont été identifiées ainsi que la méthodologie correspondante. Cela conduit à la constitution d'un modèle prédictif suffisamment robuste pour donner de bons résultats pour des simulations de cuisson en dehors de la gamme de température utilisée pour l'identification des paramètres du modèle. En outre, comme l'attestent les résultats obtenus en situation de cuisson dynamique, la robustesse du modèle est suffisante à ce stade pour envisager la résolution de la cinétique chimique au sein d'un code de calcul industriel pour l'étude de la cuisson de pièces réelles tri dimensionnelles. Cette application fait l'objet des développements actuels de la part des auteurs.

## Remerciements

Ce travail a été financé par la communauté urbaine de Brest Métropole Océane et le Fond Social Européen. Un soutien matériel a été apporté par l'ENSTA Bretagne et l'IFREMER. Les auteurs expriment leurs reconnaissances et leurs remerciements auprès de ces quatre acteurs principaux.

## Références

- [1] Kamal, M.R., Sourour, S., "Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics". *Thermochim acta*, Vol. 14(1-2): pp.41-59, 1976.
- [2] Fournier, J., Williams, G., Dutch, C., Aldridge, G. A., "Changes in molecular dynamics during bulk polymerization of an epoxide amine system as studied by dielectric relaxation spectroscopy", *Macromolecules*, Vol. 29(22): pp.7097 – 7107, 1996.
- [3] N. Rabearison, Ch. Jochum et J.-C. Grandidier "A cure kinetics, diffusion controlled and temperature dependent identification of the Araldite LY556 epoxy", *Journal of Materials Science*, , DOI 10.1007/s10853-010-4815-7, 2010.
- [4] Lopez, J., Lopez-Bueno, I., Nogueira, P., Ramirez, C., Abad, M.J., Barral, L. Cano, J., "Effect of poly (styrene-co-acrylonitrile) on an epoxy amine resin", *Polymer Journal*, Vol. 42: pp.1669-1677, 2001.
- [5] M. Harsch, J. Karger-Kocsis and M. Holst, "Influence of fillers and additives on the cure kinetics of an epoxy/anhydride resin", *European Polymer Journal*, Vol. 43: pp. 1168-1178, 2007.
- [6] Perrin, F.X., Nguyen, H. T. M., Vernet J.L. "Chimico-diffusion kinetics and TTT cure diagrams of DGEBA-DGEBF/amine resins cured with phenol catalyst", *European Polymer Journal*,. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.09.020., 2007.

- [7] Van Mele, B., Van Assche, G., Van Hemelrijck ,A., "*Modulated Differential Scanning Calorimetry to study reacting polymer system*", *Journal of reinforced plastic and composites*, Vol.18, (10), 1999.
- [8] Bejoy, F., Lakshmana,R., Van den Poel, G., Posada, F., Groeninckx, G. Ramaswamy, R. Sabu, T., "*Cure kinetics, morphological and dynamic mechanical analysis of diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resin modified with hydroxyl terminated poly(ether ether ketone) containing pendent tertiary butyl groups*", *Polymer Journal*, Vol. 47: pp. 5411-5419, 2006.