

# ÉTUDE RHÉOLOGIQUE DE LA RÉTICULATION DU SYSTÈME TÉTRAGLYCIDYLDIAMINODIPHÉNYLMÉTHANE- DIAMINODIPHÉNYLSULFONE—I. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

D. SERRANO et D. HARRAN

Université de Pau et des Pays de l'Adour, Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Laboratoire  
de Physique des Matériaux Industriels, Avenue de l'Université, 64000 Pau, France

(Reçu le 3 août 1987)

**Résumé**—La cinétique de réticulation du mélange TGDDM-DDS (tétraépoxyde-diamine) a été étudiée à température constante ( $T = 180^\circ$ ), en faisant varier la concentration dans un large domaine autour de la stoechiométrie. Les courbes de variation du module viscoélastique, déterminées par cisaillement sinusoïdal entre disques parallèles, montrent nettement les phénomènes de gélification et de vitrification. Pour les faibles concentrations en amine, la gélification entraîne une légère décroissance du module de perte  $G''$ , avant que celui-ci n'augmente de nouveau. Les résultats montrent qu'une concentration de l'ordre de 100 g TGDDM pour 33 g DDS (nettement inférieure à la stoechiométrie) permet d'obtenir les meilleures propriétés d'élasticité du matériau en fin de traitement thermique. Cette valeur est très proche de la concentration effectivement utilisée dans l'industrie et indique que les réactions du type époxyde-hydroxyle et époxyde-époxyde jouent un rôle déterminant dans la réticulation de la résine.

## INTRODUCTION

Le système thermodurcissable tétraglycidyl-diamino-diphénylméthane-diaminodiphénylsulfone (TGDDM-DDS) est couramment utilisé comme matrice pour matériaux composites hautes performances. Les prépolymères commerciaux TGDDM contiennent de nombreuses impuretés [1, 2], qui jouent un rôle déterminant sur la cinétique et la structure du réseau final, et l'on sait que la nature de ces impuretés est notablement différente pour les deux produits commerciaux disponibles [1]. De nombreux travaux ont déjà été réalisés, notamment avec le prépolymère Ciba Geigy MY 720 [3-8]. Nous présentons ici une étude complète du système TGDDM-DDS par méthode rhéologique avec la résine de base LOPOX B 3302 fournie par CdF Chimie. Dans le présent article, nous avons étudié l'influence de la concentration du mélange, à température constante. Dans un article suivant, nous aborderons l'influence de la température de traitement thermique.

## TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les cinétiques rhéologiques ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre Instron 3250, par cisaillement sinusoïdal entre plateaux parallèles. Toutes les mesures ont été réalisées à fréquence fixe ( $\omega = 30$  rad/sec) et amplitude angulaire constante ( $\alpha_m = 0,533^\circ$ ). La procédure expérimentale a été décrite de façon détaillée dans de précédents articles [9, 10]. On obtient ainsi des courbes telles que celle représentée en Fig. 1.

Les résultats sont en excellent accord avec ceux obtenus à l'aide d'un rhéomètre Rheometrics RDA 700, par cisaillement sinusoïdal entre plateaux parallèles, avec une déformation décroissante en fonction du temps. Dans certains cas, les cinétiques ont été complétées par un balayage en température de façon à déterminer le domaine de transition vitreuse et la valeur du module viscoélastique au plateau caoutchoutique.

La température de traitement thermique a été maintenue constante et égale à  $180^\circ$ . Nous avons fait varier le rapport stoechiométrique  $R = A/E$  (rapport du nombre de fonctions amines sur le nombre de fonctions époxydes) de 0,24 à 1,30. Ce domaine encadre la valeur unité et la valeur  $R = 0,63$  habituellement utilisée dans l'industrie, correspondant à 100 g de prépolymère TGDDM pour 30 g d'agent réticulant DDS. Le rapport stoechiométrique est en effet calculé à partir de l'équivalent époxyde moyen, qui est de 130,5 g. L'écart de ce dernier par rapport à l'équivalent époxyde théorique (105,5 g) met en évidence l'importance des impuretés. La composition structurale d'un prépolymère synthétisé selon la même méthode que le produit commercial a été étudiée par RMN<sup>13</sup>C et HPLC [1]: il contient une fraction relativement importante de monomères di- et trifonctionnels, et une quantité plus faible de dimères, de trimères et d'oligomères de degré plus élevé.

Nous avons regroupé en Fig. 2 les différentes réactions chimiques qui sont attendues pour ce système [11]. Les impuretés présentes dans le prépolymère, la proximité des fonctions époxydes et l'écart à la stoechiométrie font que le mécanisme réactionnel peut être très complexe, les réactions d'homopolymérisation ou du type époxyde-hydroxyle pouvant prendre une importance considérable.

## RAPPEL SUR LES MODALITES D'ANALYSE DE LA CINÉTIQUE RHEOLOGIQUE

Les courbes cinétiques expérimentales  $\log G^* = f(t)$ , dont un exemple est montré en Fig. 1, présentent la même allure que les courbes déjà étudiées avec la résine DGEBA-DDS [10], et peuvent s'interpréter de la même façon.

La croissance du module élastique  $G'$  et du module de perte  $G''$  n'est pas monotone: ces courbes font apparaître deux paliers successifs dont le premier est partiellement marqué seulement (pour les cinétiques rapides, il est nécessaire de dilater l'axe des temps). Le palier final est naturellement associé à la vitrification, ainsi que le maximum de  $G''$  et de  $\tan \delta = G''/G'$ . Nous avons montré par ailleurs que le premier palier est lié à la gélification du système et nous avons proposé de repérer le point de gel soit par le début de l'épaulement correspondant à ce premier palier de

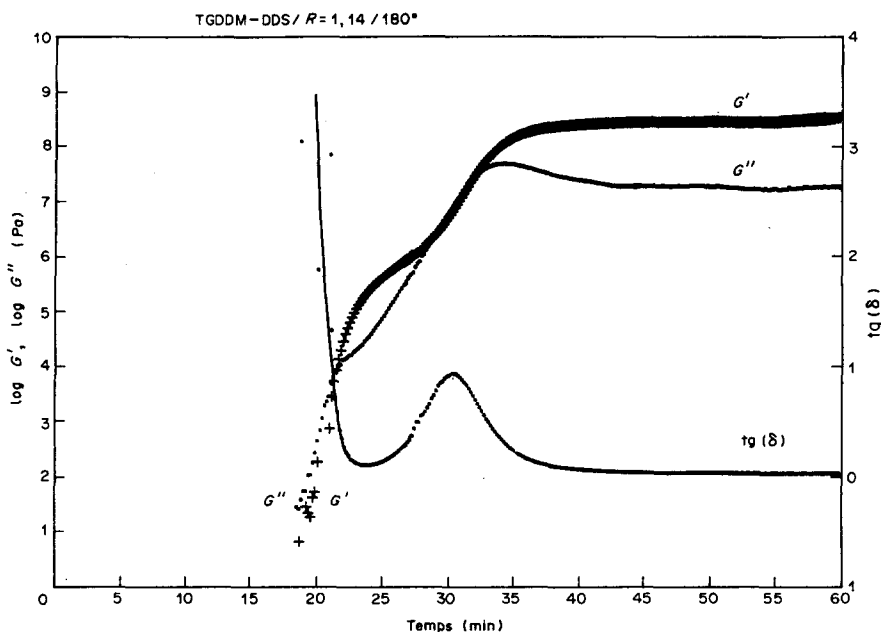


Fig. 1. Exemple de cinétique rhéologique (Instron 3250).  $T = 180^\circ$   $R = 1,14$   $\omega = 30$  rad/sec.

$G''$  soit, quand celui-ci n'apparaît plus, par le point où se produit une diminution de pente de cette courbe, entre deux portions linéaires [9, 10].

Cette définition du point de gel sur les courbes rhéologiques a été confirmée récemment avec le système DGEBA-DDM [12] (diglycidyl éther du bisphénol A—diaminodiphénylméthane en quantités stoechiométriques). Pour ce système, dans la gamme de température étudiée, seules les réactions normales époxyde-amine primaire et époxyde-amine secondaire interviennent, avec des réactivités voisines pour les amines. Des réactions secondaires du type époxyde hydroxyle n'apparaissent qu'en fin de traitement thermique. Des mesures du taux de conversion d'époxyde au point de gel, défini comme précédemment, réalisées par RMN<sup>13</sup>C et IRTF, ont conduit à la valeur moyenne  $X_{gel} = (0,59 \pm 0,02)$  en excellent accord avec la valeur 0,58 prévue par la théorie classique de Flory-Stockmayer. D'autre part, le modèle de percolation, appliqué aux courbes de variation de la viscosité du système TGDDM-DDS, a montré que le seuil critique de gélification correspond à une viscosité de l'ordre de  $1000 \text{ Pa} \cdot \text{sec}^{-1}$  [13], valeur proche de la valeur moyenne mesurée au point de gel défini comme indiqué précédemment, sur l'ensemble des courbes  $\log G^* = f(t)$ .

#### RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les courbes  $\log G^* = f(t)$  et  $\text{tg } \delta = f(t)$  rassemblées dans les Figs 3 et 4 montrent l'évolution de la cinétique de réticulation quand le rapport stoechiométrique varie de  $R = 1,30$  à  $R = 0,24$ . On constate que la cinétique rhéologique est nettement ralentie quand le rapport  $R$  diminue. Plus précisément, on observe que, si ces courbes conservent globalement la même allure, la transition vitreuse est davantage retardée que la transition de gélification, surtout pour  $R < 0,6$ . Ces deux phénomènes apparaissent mieux découplés, le palier de  $G''$  est ainsi de plus en plus marqué quand  $R$  diminue. On peut remarquer en outre que le module de perte  $G''$  présente une légère décroissance après le point de gel,

avant d'augmenter de nouveau, pour les mélanges qui sont en nette sous-stoechiométrie.

Cette observation est à rapprocher des résultats obtenus avec un pendule de torsion. Gillham *et al.*, [14] ont montré depuis longtemps que la gélification d'une résine thermodurcissable se traduit avec cette technique par un maximum de l'amortissement, c'est-à-dire du module de perte  $G''$ , lequel est d'ailleurs très prononcé quand le phénomène est bien séparé de la transition vitreuse. Mais certains auteurs ont suggéré que ce maximum était dû aux interactions entre le résine et le support qui la soutient. Le dispositif de pompage annulaire avec godet fixe et piston mobile permet de s'affranchir de ces interactions et montre cependant un léger maximum de  $G''$  à la gélification, pour un système tel que DGEBA-DDM  $R = 1$  [15]. Par contre ce même système, étudié par cisaillement entre plans parallèles ne montre qu'une diminution de pente de  $\log G'' = f(t)$ , ou un léger épaulement de cette courbe pour les plus hautes températures [10]. L'allure des courbes présentées ici avec le système TGDDM-DDS, dans les cas où les deux phénomènes de gélification et de vitrification sont très découplés (nette sous-stoechiométrie et haute température), s'apparente donc davantage à celles obtenues avec les autres techniques.

#### (1) Module viscoélastique au point de gel

Les valeurs des paramètres  $G'$  et  $G''$ , mesurées au point de gel sont reportées dans les Figs 7 et 8. Comme cela a déjà été observé avec d'autres systèmes, le module élastique  $G'$  est approximativement constant au point de gel, mais seulement pour les rapports supérieurs à  $R = 0,6$ . Les valeurs décroissent au-dessous. Les réseaux construits au point de gel présentent donc les mêmes propriétés élastiques pour  $R > 0,6$ . Ces réseaux ne sont cependant pas équiv-

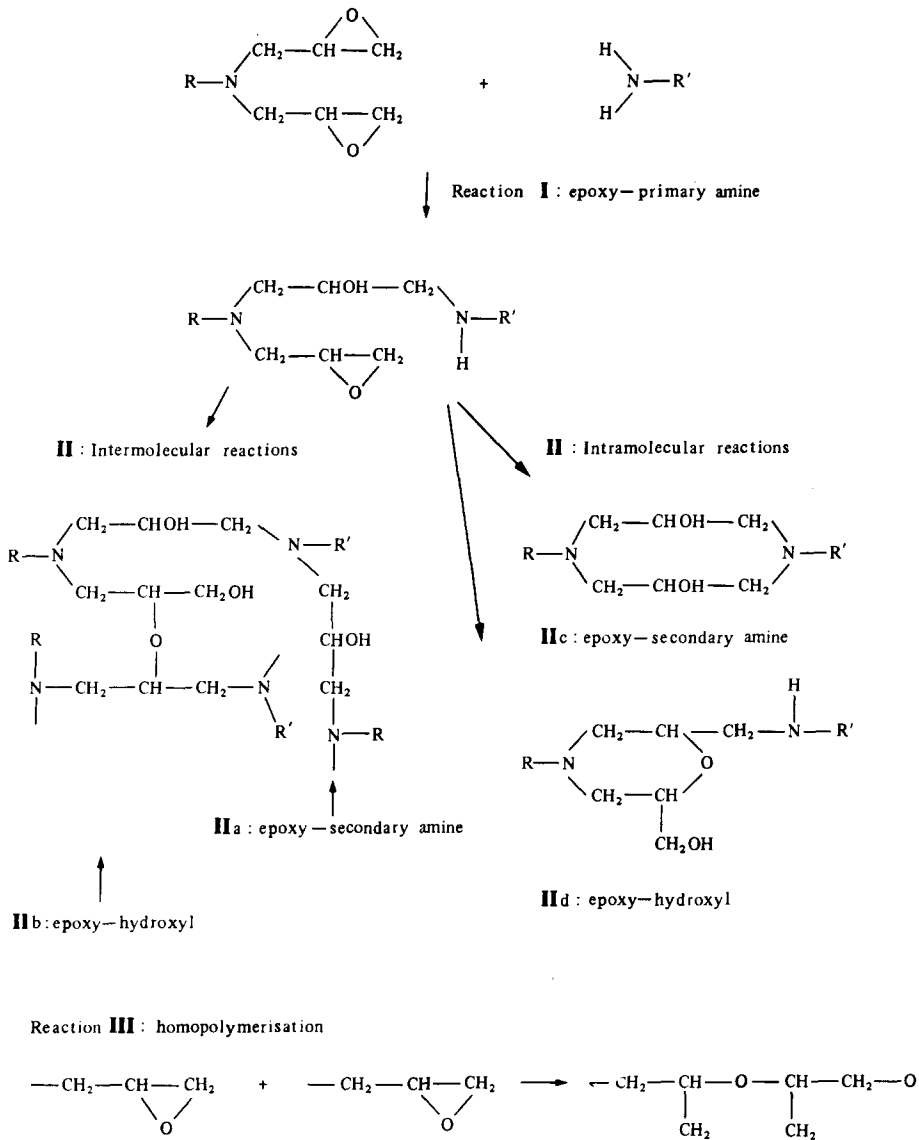


Fig. 2. Réactions chimiques attendues pour le système TGDDM-DDS [11].

alents puisque le module de perte  $G''$  varie dans ce même domaine de concentration, indiquant que la viscosité du milieu ( $\eta' = G''/\omega$ ) augmente avec la concentration en agent réticulant.

La valeur moyenne du module élastique  $G'$  gel est tout à fait comparable avec celles obtenues avec d'autres systèmes puisque:

- log  $G'$  gel  $\simeq$  4,3 (Pa) pour  
TGDDM-DDS  $R > 0,6$   $T = 180^\circ$
- log  $G'$  gel  $\simeq$  4,4 (Pa) pour  
DGEBA-DDS  $R = 1$   $T$  variable
- log  $G'$  gel  $\simeq$  4,65 (Pa) pour  
DGEBA-DDM  $R = 1$   $T$  variable
- log  $G'$  gel  $\simeq$  4,45 (Pa) pour  
DGEBA-*m*PDA  $R = 1$   $T$  variable.

Le facteur de perte  $\text{tg } \delta = G''/G'$ , mesuré au point de gel, varie peu avec  $R$  et garde en moyenne une valeur légèrement inférieure à l'unité. La viscosité au point de gel  $\eta = \sqrt{G'^2 + G''^2}/\omega$  vaut ainsi  $750 \text{ Pa}\cdot\text{sec}^{-1}$  en moyenne.

(2) Variation des paramètres cinétiques

L'évolution des courbes expérimentales  $\log G^* = f(t)$  a déjà montré que la cinétique est accélérée par une augmentation du rapport  $R$ . Cet effet a été mesuré sur la valeur de la pente  $v'' = d(\log G'')/dt$  calculée dans les parties linéaires situées avant et après le point de gel (Fig. 5). L'augmentation de  $\ln v''$  avec  $R$  traduit l'augmentation de la probabilité de rencontre entre fonctions époxydes et fonctions amines. Mais ce paramètre  $\ln v''$  croît encore au-delà de  $R = 1$ , ce qui indique que les nouvelles fonctions

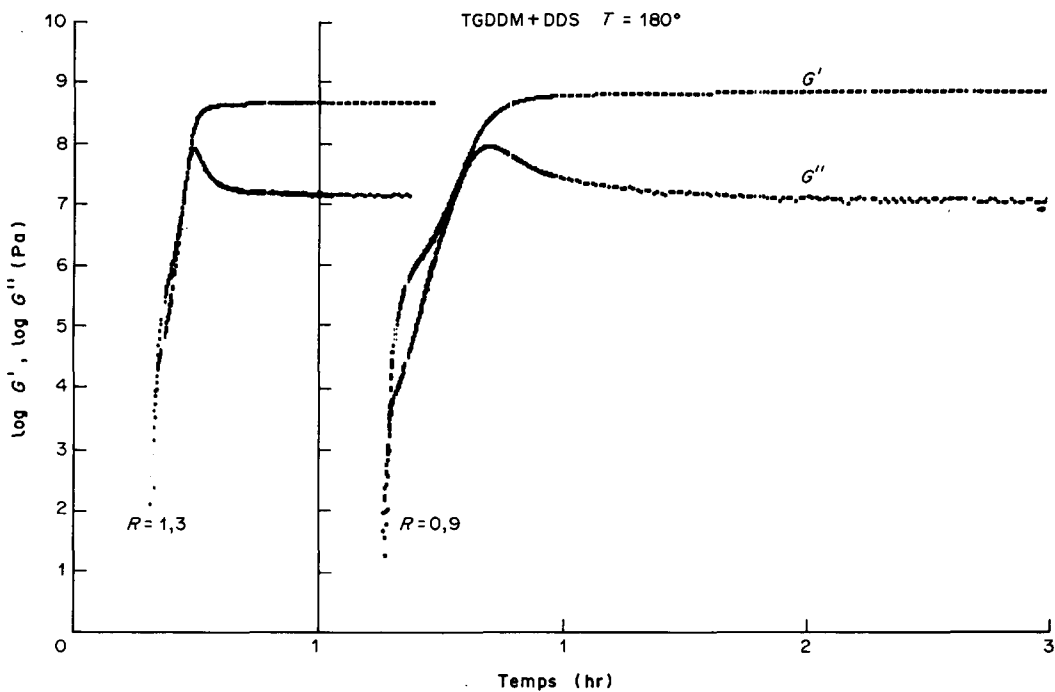


Fig. 3a. Evolution de la cinétique rhéologique avec la concentration. Courbes  $\log G^* = f(t)$ .

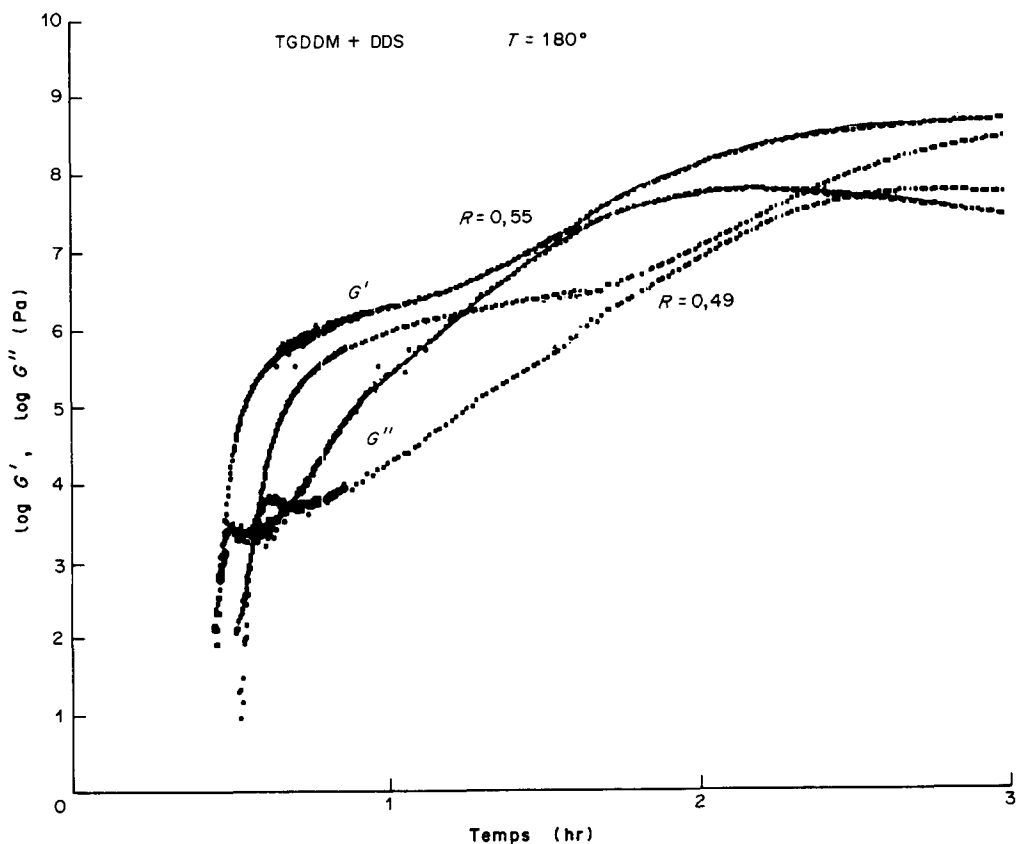


Fig. 3b. Evolution de la cinétique rhéologique avec la concentration. Courbes  $\log G^* = f(t)$ .

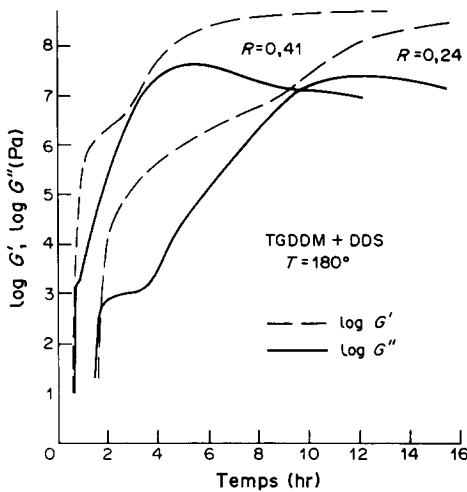


Fig. 3c. Evolution de la cinétique rhéologique avec la concentration. Courbes  $\log G^* = f(t)$ .

amines, qui sont théoriquement en excès par rapport aux époxydes, réagissent cependant. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les amines secondaires sont beaucoup moins réactives que les amines primaires, et interviennent très peu dans le mécanisme réactionnel, le DDS se comporte pratiquement comme un durcisseur difonctionnel [7, 11].

La cinétique peut être également caractérisée par les temps de gel et de vitrification. Leurs variations sont représentées en Fig. 6. Le temps de gel diminue quand le rapport  $R$  augmente, mais jusqu'à  $R = 0,65$  seulement; il reste pratiquement constant au-delà, aux incertitudes près. Ce résultat est donc en accord avec l'augmentation de  $\ln v''$  mesuré avant le point de gel, jusqu'à  $R = 0,65$ , mais semble contradictoire au-delà. On peut l'interpréter par un changement important du mécanisme réactionnel. Pour les faibles stoechiométries, il doit y avoir une grande part de réactions de type secondaire, même avant le point de gel; celles-ci sont progressivement remplacées par des réactions époxydes-amine pour  $R$  supérieur, la cinétique de gélification restant la même.

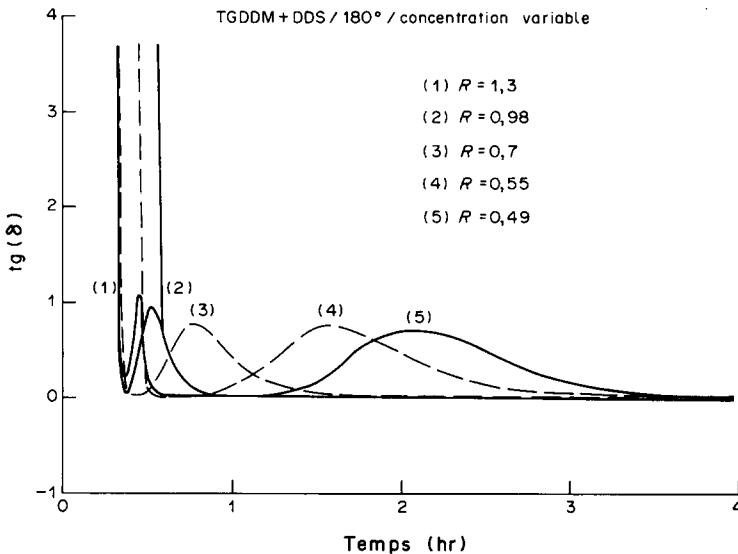


Fig. 4. Evolution des courbes  $\text{tg } \delta = f(t)$  avec la concentration.

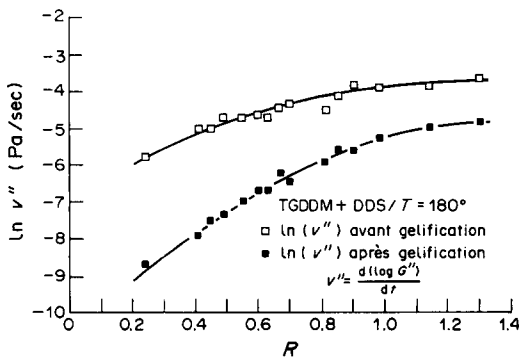


Fig. 5. Variation avec la concentration de  $\ln v''$  mesuré avant et après le point de gel;  $v'' = d(\log G'')/dt$ .

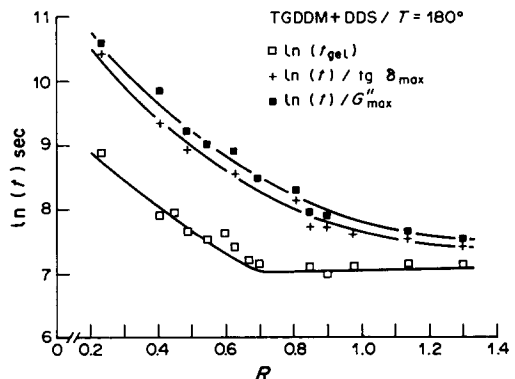


Fig. 6. Variation avec la concentration des temps de gel et de vitrification. (Repérée au max de  $G''$  et au max de  $\text{tg } \delta$ ).

La décroissance des temps de vitrification, mesurés arbitrairement au maximum de  $G''$  et au maximum de  $\text{tg } \delta$ , est continue quand le rapport  $R$  augmente, même jusqu'à  $R = 1,3$ . Ceci peut s'expliquer comme précédemment en supposant que le DDS est pratiquement difonctionnel et que le mélange est en fait en sous-stoechiométrie même pour  $R = 1,3$ . La cinétique de vitrification ne suit donc pas la même loi que la cinétique de gélification.

### (3) Variation du module viscoélastique à la transition vitreuse

Les Figs 7 et 8 rassemblent les valeurs du module élastique  $G'$  et du module de perte  $G''$  à la transition vitreuse. En fait, les maximums de  $G''$  et de  $\text{tg } \delta = G''/G'$  qui définissent habituellement cette transition représentent plutôt le milieu de celle-ci; nous avons considéré également le minimum de  $\text{tg } \delta$ , en supposant qu'il correspond approximativement au début du domaine de vitrification, et nous avons mesuré les modules en ces points.

Au minimum de  $\text{tg } \delta$ , le module élastique  $G'$  reste sensiblement constant quelle que soit la valeur de  $R$ , alors que le module de perte  $G''$  augmente régulièrement avec  $R$ ; l'évolution observée est très voisine de celle obtenue au point de gel.

Par contre, les valeurs mesurées au milieu de la transition vitreuse font apparaître un maximum du module élastique  $G'$  pour le rapport  $R = 0,7 \pm 0,1$ . Ce maximum correspond à un rapport de 3,5 entre les valeurs de  $G'$  les plus faibles et les plus élevées (mesurées pour  $G''_{\text{max}}$  par exemple). La densité de réticulation, qui varie comme  $G'/T$  (il y aurait proportionnalité si l'on n'était pas en cours de transition vitreuse) est donc maximum pour un rapport  $R = A/E$  voisin de 0,7, bien inférieur au rapport stoechiométrique.

Pour  $R > 0,7$ , on peut supposer d'après les résultats précédents qu'une fraction importante des fonctions amines secondaires ne réagit pas et joue donc le rôle de plastifiant en affaiblissant le réseau.

Pour  $R < 0,7$  par contre, les fonctions amines sont en défaut important, les fonctions époxydes sont donc très proches les unes des autres, ce qui favorise les réactions intramolécules d'homopolymérisation et d'éthérisation. Ces réactions ne participent pas à

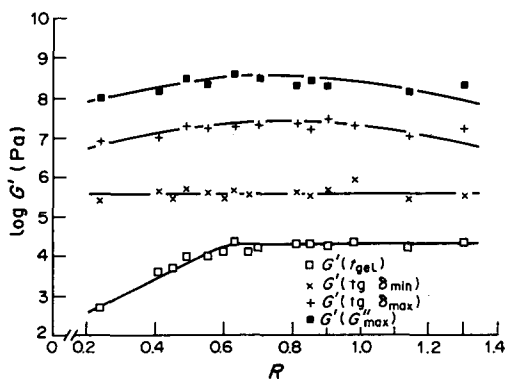


Fig. 7. Variation avec la concentration du module d'élasticité  $G'$  mesuré au point de gel et à la vitrification (repérée au min. de  $\text{tg } \delta$ , au max de  $G''$  et au max de  $\text{tg } \delta$ ).

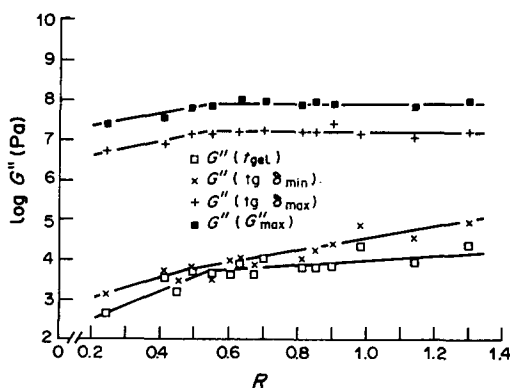


Fig. 8. Variation avec la concentration du module de perte  $G''$  mesuré au point de gel et à la vitrification (repérée au min de  $\text{tg } \delta$ , au max de  $G''$  et au max de  $\text{tg } \delta$ ).

la réticulation du réseau et ne permettent pas d'atteindre des propriétés mécaniques élevées.

Il semble ainsi que la valeur  $R \approx 0,7$  représente un bon compromis entre ces deux effets antagonistes, et permette d'obtenir les meilleures propriétés finales de la résine du point de vue du module d'élasticité.

Le module de perte  $G''$ , mesuré à la transition vitreuse ne fait pas apparaître de maximum. Les valeurs obtenues sont sensiblement constantes pour  $R > 0,5$  et décroissent pour les valeurs plus faibles de  $R$ .

### (4) Température de transition vitreuse et module caoutchoutique

Les cinétiques de réticulation effectuées avec le Rheometrics RDA 700 ont été suivies d'un balayage en température de  $180^\circ$  à  $320^\circ$  (vitesse  $1,2^\circ/\text{min}$ ), de façon à déterminer la température de transition vitreuse (repérée au maximum de  $\text{tg } \delta$ ) ainsi que la valeur du module caoutchoutique. On obtient ainsi des courbes du type de celle montrée en Fig. 9.

*Remarque.* Nous nous sommes assurés dans chaque cas, que la durée de traitement thermique à température constante avait été suffisante en vérifiant que l'augmentation de température ne faisait pas apparaître de reprise de la réticulation (double pic de  $G''$  et de  $\text{tg } \delta$ ).

La Fig. 10 montre les variations de la température de transition vitreuse. Aux incertitudes près, celle-ci augmente avec le rapport  $R$ , sans faire apparaître de maximum. On admet généralement que, pour une résine, la température de transition vitreuse varie dans le même sens que le taux de réticulation. Il apparaît donc que celui-ci augmente régulièrement avec le rapport stoechiométrique  $R$ .

Les courbes expérimentales ne présentent pas de véritable plateau pour le module viscoélastique au-dessus de  $T_g$ . Les valeurs décroissent lentement, probablement sous l'effet de la dégradation thermique. Nous avons convenu de mesurer les modules caoutchoutiques à la température  $T_g + 30^\circ$ . Le Tableau 1 montre que les valeurs obtenues pour le module élastique passent par un maximum pour une concentration de l'ordre de  $R = 0,7$ ; c'est bien la même valeur que celle qui conduit à un maximum de  $G'$  à la transition vitreuse pendant le traitement

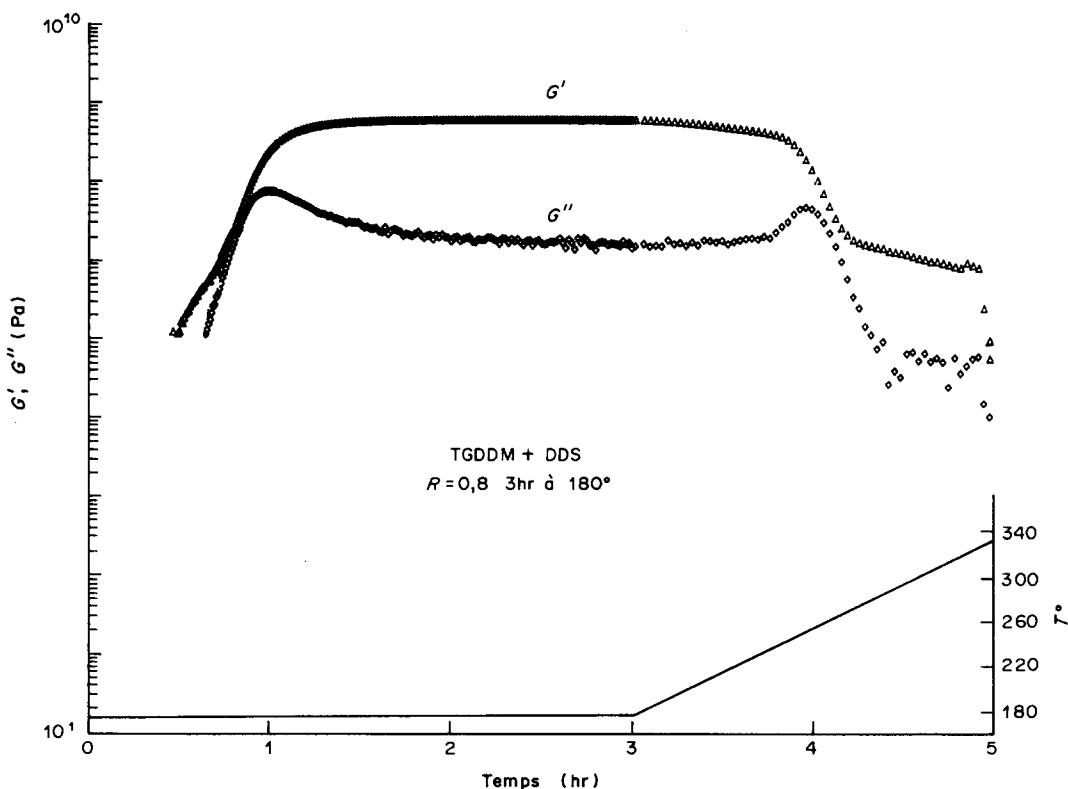


Fig. 9. Exemple de courbe expérimentale obtenue avec le Rheometrics RDA 700. Réticulation isotherme suivie de balayage en température.  $R = 0,8$ .

isotherme. On peut ainsi en déduire que les variations du module  $G'$  à la vitrification du milieu, rendent bien compte des variations du module élastique au plateau caoutchoutique.

CONCLUSION

Les courbes expérimentales  $\log G^* = f(t)$  déterminées à  $180^\circ$  pour des concentrations  $R = A/E$  comprises entre 0,24 et 1,30 font toujours apparaître les phénomènes de gélification et de vitrification. La gélification, très marquée en particulier pour les faibles valeurs de  $R$ , entraîne une légère décroissance

du module de perte  $G''$ , avant que celui-ci n'augmente de nouveau.

Les valeurs du module élastique au milieu de la transition vitreuse comme au plateau caoutchoutique, passent par un maximum pour une concentration de l'ordre de 0,7. Ce maximum paraît contradictoire avec l'augmentation régulière du taux de réticulation (proportionnel à la température de transition vitreuse) avec  $R$ , observée au moins jusqu'à  $R = 1$ . Il peut s'expliquer par l'importance déterminante des réactions d'éthérisation époxyde-hydroxyle, même en sous-stoechiométrie; ces réactions augmentent le taux de réticulation si elles sont intermoléculaires, mais laissent de plus en plus d'amines secondaires non réagies, qui affaiblissent le réseau, quand  $R$  augmente. Mais plusieurs auteurs ont remarqué également que dans certains cas, des échantillons complètement réticulés présentent un module de cisaillement plus faible que des échantillons incomplètement réticulés, et expliquent cette anomalie apparente par le fait que la densité des premiers est plus faible [14]. Cette valeur  $R = (0,7 \pm 0,1)$  représente ainsi, pour le système TGDDM-DDS, la concentration qui permet d'obtenir les meilleures propriétés élastiques en fin de traitement thermique à  $180^\circ$ . Elle est très proche de celle effectivement utilisée dans l'industrie. Cette

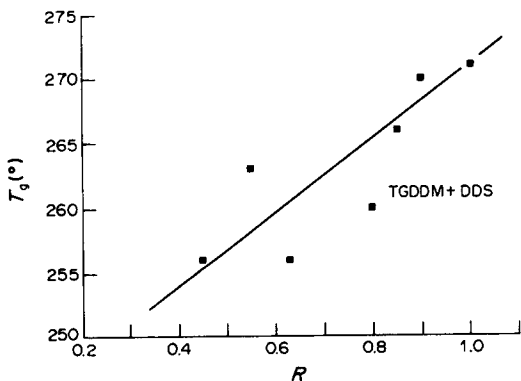


Fig. 10. Variation avec la concentration, de la température de transition vitreuse (maximum de  $\text{tg } \delta$ ).

Tableau 1. Valeurs du module élastique mesuré à  $T = T_g + 30^\circ$

R:	0,45	0,55	0,63	0,8	0,9
$G'_{T_g+30}$ (Pa):	$1,0 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$

valeur est nettement inférieure à la stoechiométrie, et ce d'autant plus que les amines secondaires du DDS paraissent ne pas réagir entièrement. Dans ces conditions, il est certain que les réactions du type époxyde-hydroxyle et époxyde-époxyde jouent un rôle très important dans le mécanisme réactionnel. Malgré cela, nous avons montré que le module élastique au point de gel et le temps de gel ne sont pratiquement pas affectés par l'écart à la stoechiométrie.

*Remerciement*—Ce travail a été réalisé avec le soutien financier de la Société Nationale Elf Aquitaine.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. M. F. Grenier-Loustalot, L. Orozco et P. Grenier. *Eur. Polym. J.* **22**, 921 (1986).
2. D. Gulino, J. Galy, J. P. Pascault et Q. T. Pham. *Makromolek. Chem.* **185**, 297 (1984).
3. A. Apicella, L. Nicolais, M. Iannone et P. Passerini. *J. appl. Polym. Sci.* **29**, 2083 (1984).
4. M. R. Dusi, C. A. May et J. C. Seferis. *A.C.S. Symp. Ser.* **227**, 301 (1983).
5. J. Mijovic, J. Kim et J. Slaby. *J. appl. Polym. Sci.* **29**, 1449 (1984).
6. Y. A. Tajima et D. G. Crozier. *Polym. Engng Sci.* **26**, 427 (1986).
7. A. Gupta, M. Cizmecioglu, D. Coulter, R. H. Liang, A. Yavrouian F. D. Tsay et J. Moacanin. *J. appl. Polym. Sci.* **28**, 1011 (1983).
8. W. J. Mikols, J. C. Seferis, A. Apicella et L. Nicolais. *Polym. Composites* **3**, 118 (1982).
9. D. Harran et A. Laudouard. *Rheol. Acta* **24**, 596 (1985).
10. D. Harran et A. Laudouard. *J. appl. Polym. Sci.* **32**, 6043 (1986).
11. M. F. Grenier-Loustalot et P. Grenier. Rapport DRET 8534355004707501 (1986).
12. D. Harran, M. F. Grenier-Loustalot et Ph. Monge. *Eur. Polym. J.* **24**, 225 (1988).
13. D. Serrano, J. Peyrelasse, C. Boned, D. Harran et Ph. Monge. *Premier Symposium Européen sur les Matériaux Polymères*, Lyon, 14–18 sept. (1987).
14. J. B. Enns et J. K. Gillham. *Polymer Characterization, Advances in Chemistry Series* (Ed. C. D. Craver), p. 27 (1983).
15. C. Pillot et G. Merle. XVI<sup>e</sup> Coll. G. F. P., Pau, p. 115 (1986).

**Abstract**—The kinetics of crosslinking of the TGDDM–DDS system were studied at 180° with concentrations covering a wide range around stoichiometric. The variations of the viscoelastic modulus, determined by sinusoidal shearing between parallel plates, show clearly gelation and vitrification phenomena. For low concentrations of amines, the gelation involves a small decrease of the loss modulus, before it increases again. The results show that a concentration near 100 g TGDDM for 33 g DDS (somewhat below stoichiometric) leads to the best storage properties for the material at the end of cure. This value is very near the concentration used industrially, and shows that the epoxyde–hydroxyl and epoxyde–epoxyde reactions are very important in the crosslinking of the resin.