

## **GRAND PRIX GFP – PRIX CHAMPETIER**

**Jean-François GERARD**

### **Thématique générale de recherche :**

'Polymères aux frontières des phases'\* ou 'aux et pour les interfaces'

C'est au hasard d'une affectation comme Scientifique du Contingent dans l'équipe du Dr. Q.T. PHAM et son équipe de RMN (alors localisée au Service Central d'Analyse et liée au Laboratoire des Matériaux Organiques récemment créé) en 1981 que j'ai eu la chance de découvrir le monde de la recherche en chimie des polymères. Je dois reconnaître que j'avais pu entrapercevoir l'excitation procurée par la création de nouveaux dispositifs expérimentaux, la génération des résultats et le besoin de transmettre ses recherches lors de mon DEA avec Christian PILLOT à l'INSA Lyon. Lors de ce service scientifique, c'était un domaine scientifique que je découvrais, la spectroscopie RMN à haut champ pour l'étude de la réactivité des fonctions alcool de polybutadiènes  $\alpha,\omega$ -hydroxytéléchéliques, moi qui n'avais qu'un diplôme d'ingénieur en Physique des Matériaux. C'était aussi l'effervescence d'un laboratoire CNRS nouvellement installé, dans un environnement industriel (adossé à l'Institut Français du Pétrole et près de la raffinerie de Feyzin), consacré aux matériaux organiques pour allier chimie et procédés de mise en œuvre et travailler (sujet encore si pertinent) sur la récupération assistée du pétrole. C'est l'enthousiasme de Q.T. PHAM mais aussi l'admiration pour son engagement et sa rigueur dans ses recherches mais aussi l'activité intense de cette ruche dirigée par Alain GUYOT qu'était le laboratoire LMO qui m'ont fait accepter de m'engager dans un doctorat encadré par Q.T. PHAM et P. LE PERCHEC et financé par SAINT-GOBAIN. Merci à eux deux d'avoir cru en moi, défendant ma candidature, alors que mon parcours ne prêtait que peu à savoir synthétiser des monomères zwitterioniques pour polyuréthanes auto-émulsifiants utilisables comme agents collants d'ensimage de fibres de verre (déjà les polymères aux interfaces ...). J'ai appris alors la rigueur des synthèses de chimie organique, le soin des analyses spectroscopiques RMN pour leur interprétation et quantification, les allers-retours sur les modélisations cinétiques, la confrontation des résultats avec la littérature, la longue recherche alors de la littérature mais aussi toute la richesse des connaissances disponibles, etc. C'est alors là que j'ai découvert l'extraordinaire jeu de Lego qu'est la chimie des matériaux et ce sentiment de tout pouvoir créer ainsi que l'ouverture scientifique et culturelle offerte par la vie d'un laboratoire : conférences de personnalités scientifiques que l'on ne connaît que par la signature de publications, ouverture sur le Monde avec des doctorants venus du monde entier qui resteront des amis, controverses scientifiques qui alimentent le monde de la recherche, etc. Comme pour tous les scientifiques, cette période de doctorat où votre sujet de thèse vous habite et vous guide, a été, je pense, très 'formatante' pour le reste de ma carrière.

*Des polyuréthanes ont été synthétisés à partir de monomères zwitterioniques ou sulfo-bétainiques synthétisés à partir de la diéthanolamine et de la propane (ou butane) sultone. La réactivité des monomères synthétisés a été caractérisée par RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  avec des monoisocyanates modèles à l'image de ce qui avait été fait pour les polybutadiènes  $\alpha,\omega$ -hydroxytéléchéliques (HPBD). Des modèles cinétiques de 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> ordre (autocatalytique) ont été considérés pour définir les meilleures conditions de réaction (Figure 1). Des polyuréthanes zwitterioniques ont été synthétisés à large échelle par ST GOBAIN et appliqués comme agents collants d'ensimage (nécessité du scale-up car échelle laboratoire de l'ensimage impossible). Les ensimages proposés ont été validés industriellement mais sans faire l'objet de brevets car cette industrie ne brevète pas ses compositions qui ne seront que sous forme d'une couche d'épaisseur nanométriques sur la surface du verre ... Les résultats plusieurs fois vérifiés ont été publiés en français, Q.T. PHAM ayant à cœur de publier en français pour reconnaître l'investissement de son pays d'accueil [Gérard,1988].*

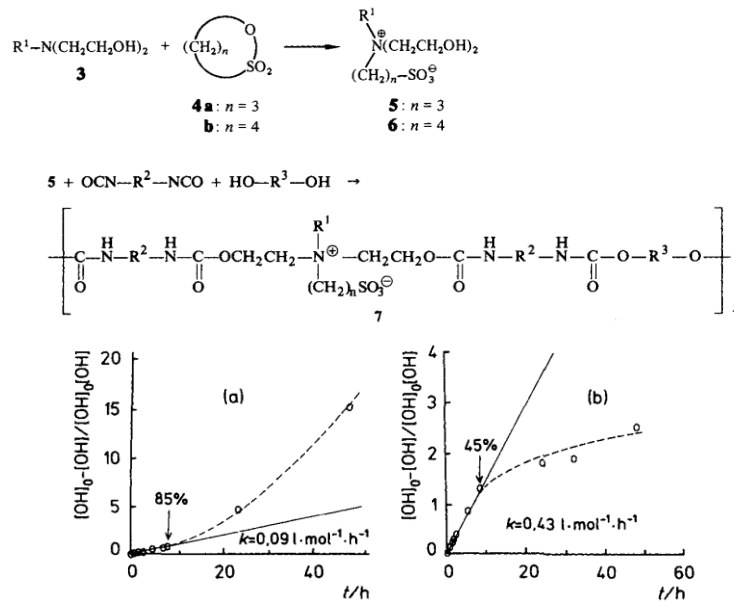


Figure 1.- Synthèse de monomères et polyuréthanes zwitterioniques et modélisation de la réactivité des monomères synthétisés avec des monoisocyanates modèles (isopropyle et cyclohexyle) [Gérard,1988]

Il serait difficile d'imaginer aujourd'hui entrer comme Chargé de Recherche au CNRS au sein de l'UA 507 à Lyon dirigée par Jean-Pierre PASCAULT avec le parcours qui était le mien. A l'heure où le nombre de publications et les étapes internationales en post-doctorat sont les requis pour obtenir une telle position, je n'aurais certainement pas pu intégrer cette vie de chercheur dans le cadre d'une unité jugée alors assez atypique car revendiquant une recherche fondamentale à forte vocation applicative et donc en lien très fort avec l'Industrie. Cette revendication, toujours portée aujourd'hui dans mon unité Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR CNRS 5223) et que j'ai soutenue lors de mon passage comme Directeur d'Unité de 2002 à 2011, a été une source exceptionnelle de nouvelles questions scientifiques issues de problématiques apportées par des industriels, questions qui se sont traduites par des thématiques scientifiques suivies dans ma carrière qui peuvent être perçues comme dispersées au regard de ce qui est attendu pour la plupart des chercheurs. Si cette diversité n'a peut-être pas permis d'accumuler des scores exceptionnels à la métrique de la Science, elle m'a permis par contre de découvrir énormément de sujets (de la synthèse macromoléculaire aux colloïdes que sont les bitumes), de côtoyer d'autres communautés scientifiques (comme celle du sol-gel avec C. SANCHEZ), de découvrir de nombreux domaines applicatifs (de l'automobile au textile), de collaborer avec de nombreux pays (de m'y faire énormément d'amis et de connaître d'autres cultures), etc.

Revenons à mon projet de recherche CR CNRS auprès de la section du CoNRS, alors n°15, et centré sur les interfaces dans les matériaux composites, projet qui a guidé mes premières années de chercheur. Ainsi, voici quelques domaines qui ont marqué et ponctué mes activités au cours de ma modeste carrière auxquels ont contribué surtout les 86 doctorants et plus de 35 post-doctorants que j'ai eu la chance d'encadrer.

*S'intéresser aux interfaces dans les matériaux composites s'avérait une vraie question scientifique dans cette période de la fin des années 80 qui mettaient en avant les matériaux composites comme la solution à tout, notamment au regard de la consommation d'énergie avec l'allègement apporté ... En m'appuyant sur la chimie des thermodurcissables, toujours travaillée au laboratoire, j'ai ainsi pu s'intéresser aux phénomènes moléculaires et de séparation de phases aux interfaces ainsi qu'à la formation d'interphases et leurs conséquences sur l'adhésion interfaciale fibre (verre ou carbone)/matrice [Gérard,1989a] jusqu'au design d'interfaces/phases autoréparantes par chimie Diels-Alder [Zheng,2014]. Ce type de recherche a nécessité de combiner différentes approches chimiques, physico-chimiques, spectroscopiques, etc pour accéder aux mécanismes de mobilité moléculaire aux interfaces par exemple qui permettent d'expliquer les comportements mécaniques de matériaux composites souvent modélisés par des microcomposites à fibre unique [Colombini,1998]. La mise en place de telles approches doit beaucoup à la longue et amicale collaboration avec D. WAGNER au Weizmann Institute ... et à la persévérance des doctorants qui ont travaillé sur ce sujet. Des interfaces avec des matrices thermodurcissables [Gérard,1989b][Zinck,2001] aux polymères thermoplastiques semi-cristallins, il n'y avait qu'un pas, franchi en travaillant avec B. CHABERT et de nouveau D. WAGNER*

[Assouline,2000]. Au-delà des belles images des interphases trans-cristallines (Figure 2), il a été possible d'explorer finement les mécanismes de cristallisation aux interfaces et l'influence des interactions chimiques ou physiques présentes et des paramètres de procédé (thermique, cisaillement dans le fondu, etc) et ainsi de comprendre sur microcomposites (pull-out, microgoutte, fragmentation) y compris sur grands instruments, les morphologies cristallines formées [Assouline,2000]. Les études ont été poursuivies avec J. DUCHET sur systèmes modèles plan pour accéder à la fois aux mécanismes de greffage de chaînes alkyle et de polyéthylènes ou polypropylènes  $\alpha$ -fonctionnels (coll. avec R. SPITZ) et de fracture des interfaces/interphases formées par transcristallinité ou co-cristallisation [Feller,1996][Duchet,1998]. Bien entendu, les nanocomposites qui permettent de démultiplier la quantité de surface d'interfaces avec une matrice polymère compte-tenu de la taille nanométrique des objets, étaient d'excellents cas d'école pour aller plus loin dans les études des interactions interfaciales et du rôle de celles-ci pour les propriétés physiques. La question centrale a été pour tous les cas étudiés, celle de la mobilité moléculaire aux interfaces et le plus souvent en milieu confiné [Perret,1987][Houatchia,2015]. Nous nous sommes alors intéressés particulièrement aux silices (permettant de mettre à profit les études de greffage d'organosilanes) et aux argiles comme les montmorillonites (permettant des échanges cationiques de différentes natures) mais aussi aux nanotubes de carbone, aux nanowhiskers de cellulose ou des  $\alpha$ -ZrP [LePluart,2002][LePluart,2004][He,2005][Jacquelot,2006][Matos,2000]. Un accent particulier a été mis sur l'effet des interactions aux interfaces sur les mécanismes de dispersion de ces nano-objets au sein de résines comme des silicones [Paquien,2004], de suspensions aqueuses ou solvantées de polymère, de polymères à l'état fondu [Livi,2010] ou de systèmes réactifs avant, pendant et après polymérisation. La particularité des travaux menés a été, grâce à la culture du laboratoire, d'associer chimie et physico-chimie, paramètres de procédés et analyse des comportements physiques pour garantir une pertinence applicative des associations étudiées [Ngo,2010]. Je suis heureux de voir que ces travaux sur les interfaces dans les matériaux composites y compris nanocomposites sont poursuivis au laboratoire sur de nouveaux systèmes.

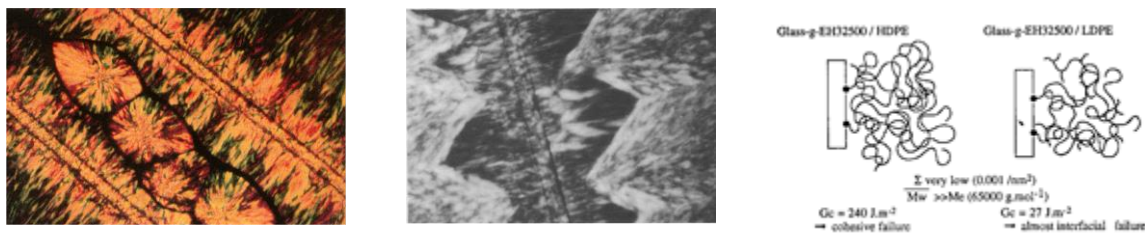


Figure 2.- Interphases trans-cristallines formées dans des systèmes polypropylène isotactique/fibre de verre [Devaux,1993][Feller,1996][Assouline,2000](a)(b) et systèmes modèles polyéthylène/verre greffé par des chaînes de polyéthylène métallocène [Duchet,1998](c)

J'ai eu la chance de faire travailler comme chercheur CNRS puis enseignant-chercheur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon dans une atmosphère très favorable et très riche faite de contacts avec les étudiants de l'INSA, de discussions enrichissantes avec les membres du laboratoire, doctorants et permanents, et de nombreux contacts avec les entreprises. Cette richesse doit beaucoup à Jean-Pierre PASCAULT qui a su créer ce collectif stimulant. Grâce à lui, j'ai pu, comme d'autres membres du laboratoire, profiter de cet esprit du 'faire ensemble' pour développer des travaux qui n'auraient pas pu être réalisés sans, comme on le dit maintenant, cette fertilisation croisée entre les domaines de recherche de chacun.

C'est ainsi que j'ai pu m'intéresser aux matériaux hybrides organiques-inorganiques et collaborer au sein de réseaux européens avec des équipes de recherche de la communauté de la chimie sol-gel, notamment celle de C. SANCHEZ à Paris. En effet, comment ne pas profiter des travaux du laboratoire sur les mécanismes de séparation de phases induite par la polymérisation (polyaddition ou polymérisation en chaîne)(RIPS) et les rapprocher des chimies de greffage d'organosilanes et des ensimages de fibres de verre pour élaborer des hybrides organiques-inorganiques par hydrolyse/condensation d'alcoxydes de silicium ou d'oligomères terminés par ces derniers. Des matériaux O/I ont ainsi été préparés notamment sous forme de revêtements [Kaddami,1993]. Ces hybrides se rapprochent de plus des nanocomposites précédemment décrits puisque sont générées par RIPS des morphologies faites d'une phase condensée riche en silicium parfaitement dispersée, c'est-à-dire évitant les interactions particule-particule. Cette approche a été développée avec plusieurs types de monomères ou polymères : méthacrylate et acrylate, polybutadiène hydrogéné, polyesters hyperbranchés,

tannins, PVDF, etc [Seck,2015](Figure 3). Les interactions et les connaissances issues de ces collaborations avec la communauté du sol-gel française et européenne a permis d'introduire de nouvelles approches de réticulation de polymères et plus fondamentalement de concevoir des architectures de réseaux différentes de celles étudiées souvent modèles comme les polyépoxy. En effet, les nœuds de réticulation ne sont plus ponctuels mais sous forme de nano-objets (quelques nanomètres) et de composition différente de la matrice polymère puisque riches en composé inorganique. Ces nanostructures sont en effet d'excellents modèles de nanocomposites mais aux nanophases rigides parfaitement dispersées ou au contraire percolantes à la l'inversion de phases. Des études notamment des morphologies par SAXS et des mobilités moléculaires par spectroscopies mécanique et diélectrique ont permis par comparaison avec des polymères chargés de nanoparticules de silice de comprendre la spécificité de ces nanomatériaux hybrides organiques/inorganiques. Cela a été aussi l'occasion de belles collaborations avec l'Industrie dans ce domaine en particulier avec DOW Chem., SEB, etc.

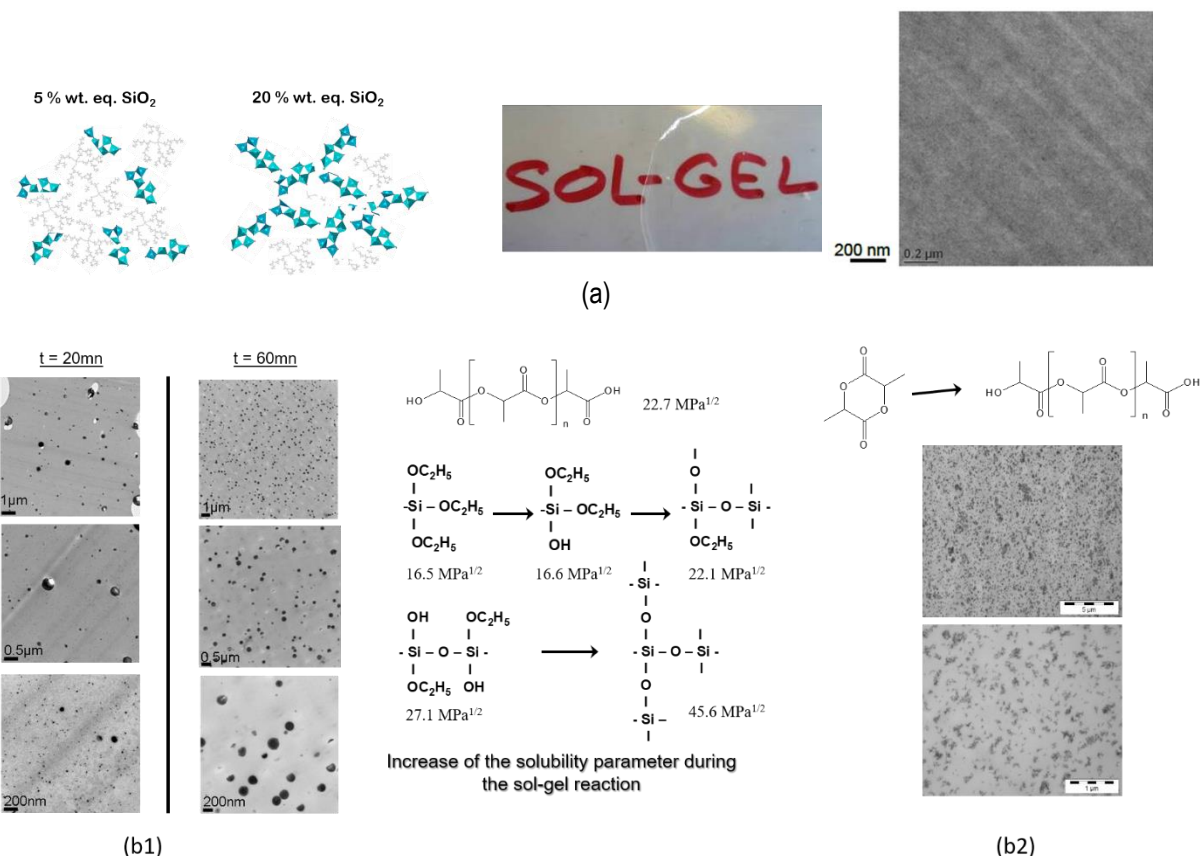
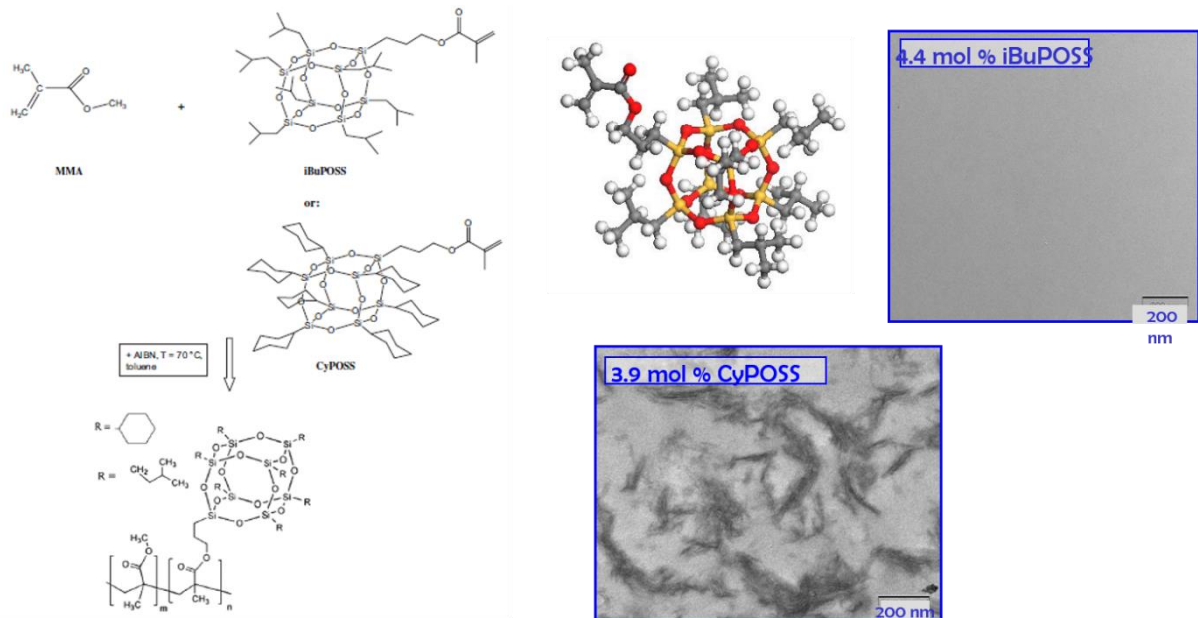


Figure 3.- Synthèse de films hybrides organiques/inorganiques par hydrolyse-condensation d'alcoxydes de silicium en présence de polyesters hyperbranchés et tannins. Films transparents avec formation de nanophases riches en silicium (a)[Houel,2014] – Génération de morphologies inorganiques en extrusion au sein d'une matrice poly(acide lactique) à l'état fondu (b) ou simultanément avec la polymérisation du L-lactide (b2)[Prébé,2010]

La 'fréquentation' de chercheurs de la chimie sol-gel a été une des raisons de s'intéresser à des clusters métal-oxo [Bocchini,2005][Guermeur,1999] comme nous avons commencé à le faire avec la copolymérisation de clusters de type POSS (Poly Oligomeric SilSesquioxanes) monofonctionnels méthacrylate avec le méthyle méthacrylate. Ces copolymères statistiques synthétisés à partir de POSS porteurs de ligands de nature diverses (iBu, cyclohexyle, phényle, perfluorés) et étudiés par modélisation moléculaire, proposaient une nouvelle voie de préparation de polymères nanostructurés [Bizet,2006](Figure 4a). En effet, pour affiner les différents types d'architectures de réseaux des POSS T8 époxy ou amine permettaient alors de préparer des réseaux de même nature que précédemment mais avec cette fois-ci des nœuds de réticulation moléculaires (cage  $SiO_{1.5}$ ) ou des assemblages de ces nano-objets [Zuchhi,2007]. Les collaborations de recherche de base avec l'équipe de C. SANCHEZ à Paris, du Fraunhofer de Würzburg et de l'Université de Trento ont été très riches mais ont aussi conduit à des implications dans des consortia européens de recherche dans le domaine du transport avec notre collègue, le Prof. G. CAMINO de Turin. Ces nanoclusters restent très fascinants pour moi car ils permettent

réellement des constructions de matériaux polymères et hybrides depuis l'échelle moléculaire à l'image des Lego précédemment évoqués [Bocchini,2005]. L'histoire s'est poursuivie également avec la préparation de copolymères à blocs par RAFT au laboratoire et en collaboration étroite avec Lizong DAI de l'Université de Xiamen en Chine (Figure 4b). Il a alors été permis de générer des nanostructures originales en s'appuyant, là encore, sur les concepts précurseurs développés par J.P. PASCAULT pour préparer des réseaux nanostructurés par des BCPs organiques.



(a)

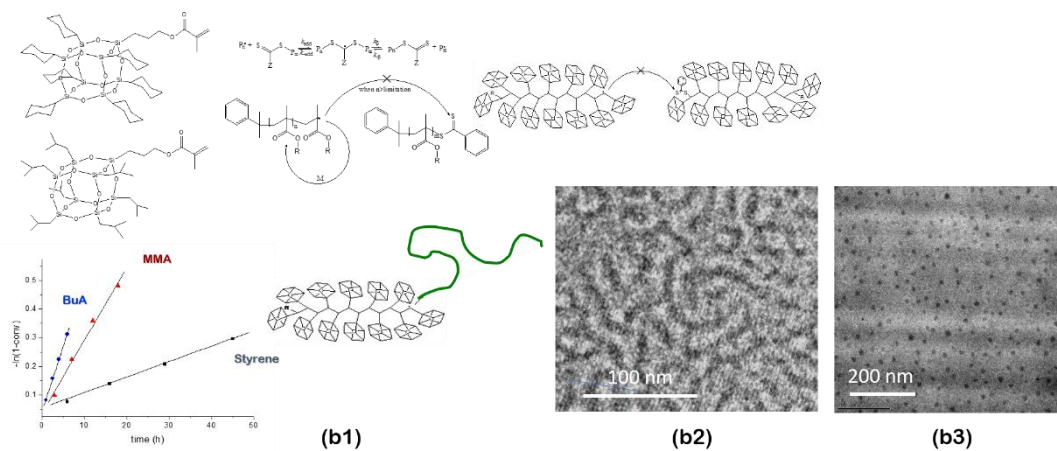


Figure 4.- Synthèse et morphologies de copolymères poly(POSS-co-MMA)(a)[Bizet,2006] - (b) – Synthèse de copolymères poly(POSS-b-MMA)(b1) et leur morphologie (b2). Poly(POSS-b-MMA) nanostructurant un réseau époxy-amine (b3)[Deng,2011]

Revenir à intégrer des interactions ioniques (les polyuréthanes sulfobétaïniques synthétisés pendant mon doctorat avaient été une première expérience) pour les polymères alors considérés n'a pas été une évidence immédiate puisque c'est à la faveur de travaux sur les nanocomposites à base de montmorillonites pour lesquelles des échanges cationiques impliquaient des ammoniums quaternaires, que nous sommes revenus sur ces approches. S. LIVI, dans sa thèse co-encadrée avec J. DUCHET et après avoir rejoint le laboratoire, a su avec sa culture des liquides ioniques préparer des composés liquides ioniques originaux que nous avons commencé à combiner avec des polymères fluorés puis bien entendu des systèmes réactifs. Pour ces derniers, de nouveau les mécanismes de séparation de phases induite par la polymérisation tridimensionnelle conduisent à des nanostructures ioniques de type 'toile d'araignée' qui expliquent les compromis de propriétés physiques non usuels comme des augmentations de rigidité (module) et d'aptitude à la déformation (allongement à

rupture)(Figure 5). Ces travaux sur la maîtrise de la nanostructuration de polymères par RIPS bénéficient des acquis sur les matériaux précédemment décrits mais aussi renvoient à d'autres types de polymères étudiés comme les polyuréthanes, polyuréthane-acrylates, auto-assemblages supramoléculaires dans des réseaux, etc. Plus récemment, les liquides ioniques ont été associés aux clusters métal-oxo comme les POSS pour synthétiser des clusters liquides ioniques dispersés dans des systèmes réactifs époxy et/ou pour être greffés sur des silices colloïdales dispersées dans un polymère comme le PMMA. Plus récemment, les liquides ioniques ont été associés sous forme encapsulée par chimie sol-gel dans des réseaux pour conférer des capacités d'autoréparation à ces réseaux fragiles [Shi,2020]. A partir de polymères thermoplastiques ou réticulés, des familles de nanomatériaux multifonctionnels ont ainsi été préparés afin de répondre à des requis comme des comportements mécaniques performants en volume ou surface, une plus haute tenue au feu, un caractère hydrophobe marqué des surfaces, etc.

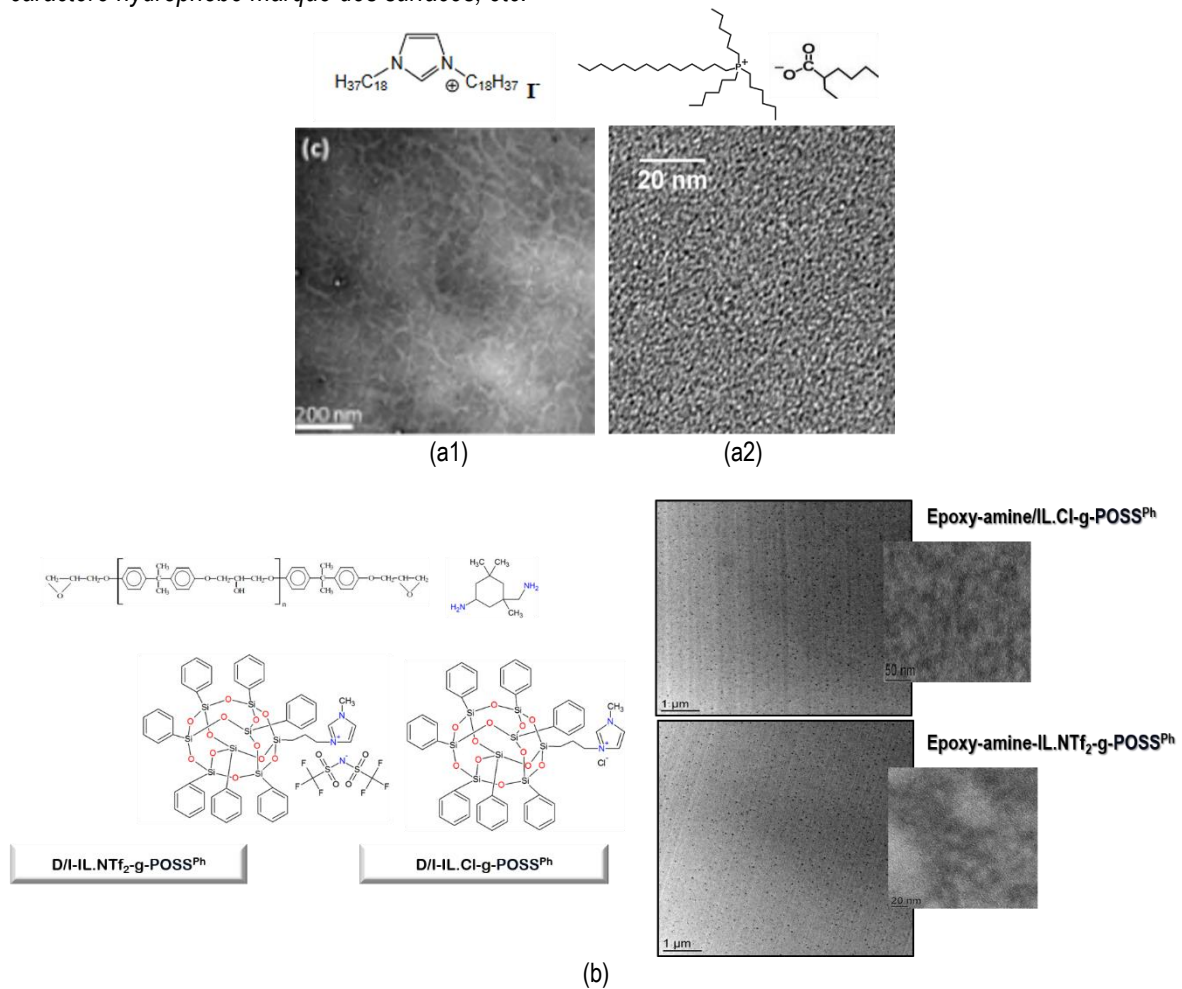


Figure 5.- Nanostructures ioniques générées au sein d'une matrice PTFE (a1) et d'un réseau époxy (a2) à partir de liquides ioniques de différentes natures [Livi,2011]]. Synthèse de liquides ioniques portés par les clusters de type POSS (PolyOligomeric SilSesquioxane) et leur intégration dans un réseau époxy (b) [Chabane,2021]

Les polymères aux interfaces, c'est aussi les surfaces elles-mêmes, qui ont été également étudiées notamment avec le greffage de fibres micrométriques, de nanoparticules ou de surfaces planes modèles mais aussi pour les problématiques d'ensimage de fibres de renfort [Duchet,1998]. Dernièrement, en combinant les différentes approches et objets comme des silices de précipitation et des nanoclusters de type POSS, des surfaces biomimétiques, feuille de lotus ou pétale de rose, ont été préparées sous forme de revêtements photopolymérisables polyuréthane-acrylate (Figure 6). En travaillant à la fois sur les architectures et énergies de surface des composés mais aussi le procédé de mise en œuvre et ses paramètres, des surfaces superhydrophobes répondant à des régimes de mouillage de Wenzel et Cassie-Baxter ont été étudiées et confrontées aux modèles de la littérature [Fourmentin,2018](Figure 6). Dans un récent travail de doctorat, une approche nouvelle a été développée pour des surfaces superhydrophobes de polyoléfines par recristallisation

de surface afin de proposer un procédé simple et robuste. A cette occasion, un modèle de mouillage, lui aussi simple, est proposé montrant que la double échelle de rugosité requise selon la littérature pour atteindre la superhydrophobie n'était pas nécessaire [Espy, (2022)].

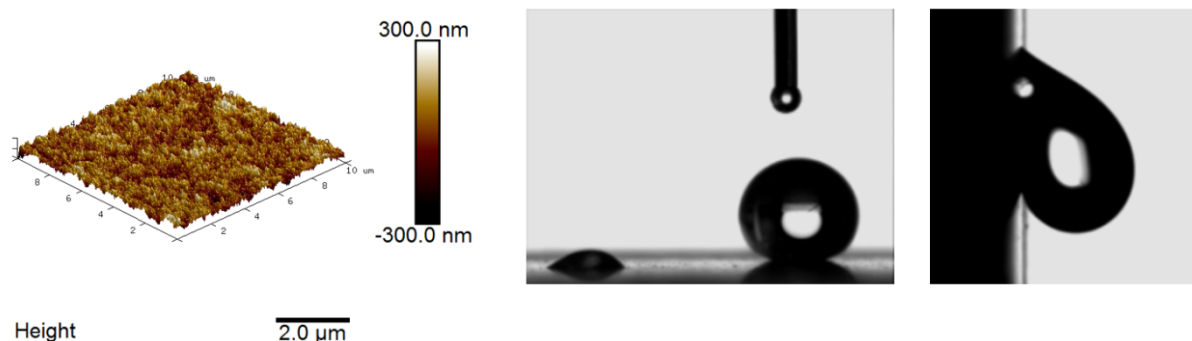


Figure 6.- Surfaces superhydrophobes de revêtements polyuréthane-acrylate photopolymérisées : Profil topographique AFM et dépôt d'une goutte d'eau [Fourmentin, 2018]

*Il serait trop long de décrire tous les sujets sur lesquels je me suis penché mais beaucoup font appel aux mêmes objets et méthodologies avec des objectifs très similaires qui concernent la maîtrise des morphologies aux différentes échelles, c'est-à-dire de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique en faisant intervenir à la fois des processus chimiques, physico-chimiques ou physiques mais aussi la mise en situation de procédé. Dans pratiquement tous les cas, les structures étudiées présentent des hétérogénéités ainsi des interfaces avec des interactions gouvernant morphologies et comportements physiques des matériaux. Ainsi, il a été possible de s'intéresser à des systèmes aussi divers que les réseaux [Sindt, 1997] et les mélanges à matrice thermodurcissable [Lestriez, 2000], les mélanges de polymères [Livi, 2015], les polymères pour et au sein de bitumes (et les bitumes eux-mêmes comme suspensions colloïdales) [Lesueur, 1996], les polymères en revêtements, les matériaux composites, etc.*

S'engager dans ce que l'on appelle la 'gestion de la Recherche', c'est-à-dire l'implication dans l'animation et l'organisation de la communauté scientifique, m'a aussi toujours semblé essentiel même si là encore, celle-ci va à l'encontre d'une amélioration des indicateurs de la métrique scientifique. Directeur de laboratoire, Directeur d'Unité, Directeur Adjoint Scientifique au CNRS, Président du GFP, General Chairman de l'European Polymer Federation ou Président de Section du Comité National, Président de Comités ANR, Directeur de la Recherche de l'INSA, Directeur Exécutif de la SATT PULSALYS, sont ou ont été d'inoubliables et très riches expériences. Ces expériences, dans lesquelles il est impératif de ne pas 's'installer' pour qu'une rotation entre chercheurs s'opère, m'ont permis de réaliser toute la richesse de nos communautés scientifiques mais aussi percevoir tous les volets essentiels au fonctionnement de celles-ci comme les relations humaines, le mécanismes d'interactions avec les acteurs socio-économiques, la nécessité de réfléchir à plus long terme et ensemble, etc.

Enfin, je voudrais remercier bien entendu le Groupement Français d'Etudes & d'Applications (GFP) pour m'avoir remis ce Grand Prix, dit désormais Prix CHAMPETIER\*\*. C'est une reconnaissance qui m'honore car je regarde avec un profond respect la liste des récipiendaires de ce prix pour lesquels j'ai une très grande admiration. La liste des personnes à qui doit beaucoup ce prix est très longue. Je suis très fier et chanceux de m'être vu remettre ce prix.

(<sup>1</sup>) Je retiendrai cette formulation en pensant avec émotion à l'invitation qui m'a été faite en 1999 par l'équipe du Prof. VORONOV à Lviv en Ukraine à donner une conférence lors du congrès 'Polymers at Phase Boundaries' organisé pour l'anniversaire du Département de Chimie de l'Université de cette magnifique ville d'Ukraine au cœur de la terrible actualité. C'est une des nombreuses opportunités qui m'ont été offertes lors de ma carrière de découvrir le Monde et ses complexités, de rencontrer des collègues devenus amis, ...

(\*\*) C'est aussi le souvenir d'avoir été reçu en 1991 comme membre d'une petite délégation du GFP menée par son président d'alors, E. MARECHAL, à l'Institut P. PONI (Institute of Macromolecular Chemistry of Romanian Academy) de Iasi en Roumanie. Le Prof. C. SIMIONESCU, contemporain et ami de G. CHAMPETIER, a tenu alors à nous accueillir en nous faisant entendre grâce à un majestueux magnétophone à bande placé au centre de la tribune, une conférence de ce dernier enregistrée lors d'une des venues à Iasi ... une conférence dédiée à la cellulose.

## Publications citées

- [Assouline,2000] The kinetics of  $\alpha$  and  $\beta$  transcrystallization in aramid and carbon fibre-reinforced polypropylene. E. ASSOULINE, S. POHL, R. FULCHIRON, A. LUSTIGER, H.D. WAGNER, G. MAROM, J.F. GERARD, *Polymer*, 41, 7843-7854 (2000)
- [Bizet,2006] Structure-property relationships in organic-inorganic nanomaterials based on methacryl-POSS and dimethacrylate networks", S. BIZET, J. GALY, J.F. GERARD, *Macromolecules*, 39(7), 2574-2583 (2006)
- [Bocchini,2005] New organic-inorganic nanocomposites based on functionalized oxo-alkoxo titanium clusters", S. BOCCHINI, G. FORNASIERI, S. TRABELSI, J. GALY, L. ROZES, N. ZAFEIROPULOS, M. STAMM, C. SANCHEZ, J.F. GERARD, *Chem. Comm.*, 20, 2600-2602 (2005)
- [Chabane,2021] Synthesis of New Ionic Liquid-Grafted Metal-Oxo Nanoclusters – Design of Nanostructured Hybrid Organic-Inorganic Polymer Networks. H. CHABANE, S. LIVIA, X. MORELLE, R. SONNIER, L. DUMAZERT, J. DUCHET-RUMEAU, J.F. GERARD. *Polymer*, 2021, 224, 123721
- [Colombini,1998] Effect of thermal treatments on the viscoelastic behavior of the interphase relaxation. D. COLOMBINI, G. MERLE, J.J. MARTINEZ-VEGA, E. GIRARD-REYDET, J.P. PASCAULT, J.F. GERARD, *Polymer*, 40, 935-943(1998)
- [Deng,2011] Nanostructured hybrid polymer networks from *in situ* self-assembly of RAFT-synthesized POSS-based block copolymers. Y. DENG, P. ALCOUFFE, J. GALY, L. DAI, J.F. GERARD, *J. Polym. Sci., Part A-Polym. Chem.*, 4343-4352 (2011)
- [Devaux,1993] Two-dimensional simulation of crystalline growth fronts in a polypropylene/glass-fibre composite depending on processing conditions. E. DEVAUX, J.F. GERARD, P. BOURGIN, B. CHABERT. *Compos. Sci. Technol.*, 48(1-4), 199-203 (1993)
- [Duchet,1998] Effect of the length of tethered chains on the interfacial adhesion between glass and polyethylenes. J. DUCHET, J.P. CHAPEL, B. CHABERT, J.F. GERARD, *Macromolecules*, 31, 8264 (1998)
- [Espy,(2022)] "What if designing superhydrophobic polymer surfaces turned out to be very simple?. G. ESPY, S. LIVI, J. DUCHET, O. LHOST, J.F. GERARD (à paraître)
- [Feller,1996] Silane-grafted isotactic polypropylenes used as a coupling agent on glass - Consequences on the interfacial adhesion. J.F. FELLER, B. CHABERT, A. GUYOT, R. SPITZ, H.D. WAGNER, J.F. GERARD, *J. Adhesion*, 58, 299-313 (1996)
- [Fourmentin,2018] Bioinspired silica-containing polyurethane-acrylate films: Towards superhydrophobicity with tunable water adhesion. A. FOURMENTIN, A. CHARLOT, J. GALY, J.F. GERARD. *Polymer*, 155, 1-12 (2018)
- [Franchini,2009] Sepiolite-based epoxy nanocomposites: Relation between processing, rheology, and morphology", E. FRANCHINI, J. GALY, J.F. GERARD, *J. Colloid & Interface Sci.*, 329 (1), 38-47 (2009)
- [Gérard,1988] Polyuréthanes à propriétés émulsifiantes et électrolytiques. 1 - Cinétique de condensation des alkylamino-2,2' diéthanol et de leurs dérivés sulfobétainiques avec divers monoisocyanates. J.F. GERARD, P. LE PERCHEC, Q.-T. PHAM, *Makromol. Chem.*, 189, 1693-1717 (1988)
- [Gérard,1989] Dynamic mechanical measurements: A comparison between bending and torsion methods on a graphite reinforced and a rubber-modified epoxy. J.F. GERARD, S.J. ANDREWS, C.W. MACOSKO., *Polym. Compos.*, 11 (2), 90-97(1989)
- [Guermeur,1999] Hybrid polydimethylsiloxane-zirconium oxo nanocomposites Part I.- Characterization of the matrix and the siloxane-zirconium oxo interface. C. GUERMEUR, J. LAMBARD, J.F. GERARD, C. SANCHEZ, *J. Mater. Chem.*, 40 (5), 374-383 (1999)
- [He,2005] Molecular simulation of the interlayer structure and the mobility of alkyl chains in HDTMA(+)/ montmorillonite hybrids. H.P. HE, J. DUCHET, J. GALY, J.F. GERARD, *J. Phys. Chem. B*, 109 (27), 13301-13306 (2005)
- [Hoachtia,2015] Nanofluidics approach to separate between static and kinetic nano-confinement effects on the crystallization of polymers. A. HOACHTIA, P. ALCOUFFE, G. BOITEUX, G. SEYTRE, J.F. GERARD, A. SERGHEI, *Nano Lett.*, 15 (7), 4311-4316 (2015)
- [Houel,2014] Synthesis and characterization of hybrid films from hyperbranched polyester using a sol-gel process. A. HOUEL, J. GALY, A. CHARLOT, J.F. GERARD. *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 3, 39830-39839 (2014)
- [Jacquelot,2006] "Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites", E. JACQUELOT, E. ESPUCHE, P. MAZABRAUD, J.F. GERARD, *J. Polym. Sci. Part B – Polym. Phys.*, 44 (2), 431-440 (2006)
- [Kaddami,1993] Hybrid organic-inorganic materials synthesized from reaction with alkoxysilanes: Effect of the acid to alkoxide ratio on the morphology. H. KADDAMI, F. SURIVET, J.F. GERARD, T.M. LAM, J.P. PASCAULT. *J. Inorg. Organometallic Polym.*, 4 (2), 183-198 (1993)
- [LePluart,2002] Surface modification of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites. L. LE PLUART, J. DUCHET, H. SAUTEREAU, J.F. GERARD, *J. Adhesion*, 78, 1-18 (2002)
- [LePluart,2004] Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. L. LE PLUART, J. DUCHET, H. SAUTEREAU, P. HALLEY, J.F. GERARD, *Appl. Clay Sci.*, 25, 207-219 (2004)
- [Lestriez,2000] Gradient interphase between reactive epoxy and glassy thermoplastic from dissolution process, reaction kinetics, and phase separation thermodynamics", B. LESTRIEZ, J.P. CHAPEL, J.F. GERARD, *Macromolecules*, 34, 1204-1213 (2000)
- [Lesueur,1996] A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity. D. LESUEUR, J.F. GERARD, P. CLAUDY, J.M. LETOFFE, J.P. PLANCHE, D. MARTIN, *J. Rheology*, 40 (5), 813-824 (1996)
- [Livi,2010] New surfactants for lamellar silicates: effect of ionic liquid on thermal and mechanical properties of high density polyethylene nanocomposites. S. LIVI, J. RUMEAU, T.N. PHAM, J.F. GERARD, *J. Colloid & Interface Sci.*, 354(2), 555-562 (2010)
- [Livi,2011] Ionic liquids: structuration agents in a fluorinated matrix. S. LIVI, J.F. GERARD, J. DUCHET, *Chem. Comm.*, 3589-3591(2011)
- [Livi,2015] Ionic liquids-lignin combination: an innovative way to improve mechanical behaviour and water vapour permeability of eco-designed biodegradable polymer blends. S. LIVI, V. BUGATTI, M. MARECHAL, B. SOARES, G. BARRA, J. DUCHET, J.F. GERARD, *RSC Adv.*, 5(3), 1989-1998 (2015)
- [Matos,2000] Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers", M. MATOS-RUIZ, J.Y. CAVAILLE, A. DUFRESNE, J.F. GERARD, and C. GRAILLAT, *Compos. Interfaces*, 7(2), 117-131 (2000)



- [Ngo,2010] Processing of nanocomposite foams in supercritical carbon dioxide. Part I: Effect of surfactant. T.T.V. NGO, J. DUCHET-RUMEAU, A.K. WHITTAKER, J.F. GERARD, *Polymer*, 51(15), 3436-3444 (2010)
- [NGuyen,2016] Ionic Liquids: A New Route for the Development of Epoxy Networks'. T.K.L. NGUYEN, S. LIVI, B. SOARES, S. PRUVOST, J. DUCHET, J.F. GERARD, *ACS Sust. Chem. Engng.*, 4 (2), 481-490 (2016)
- [Paquien,2004] Chemical modification of fumed silica surface by hexamethyldisilazane – Grafting characterization and comparison with *in-situ* grafting in PDMS. J.N. PAQUIEN, A. POUCHELON, J.M. PUJOL, J. GALY, J.F. GERARD, *J. Colloid & Interface Sci.*, (2004)
- [Perret,1987] Caractérisation des zones interfaciales dans les composites unidirectionnels fibres de carbone/matrice polyépoxy à partir des phénomènes de relaxation en viscoélasticité. P. PERRET, J.F. GERARD, B. CHABERT, *C.R. Acad. Sci. Paris*, t304, Ser. II(11), 569-572 (1987)
- [Prébe,2010] In situ polymerization of L-Lactide in the presence of fumed silica. Materials Chemistry and Physics. A. PREBE, P. ALCOUFFE, P. CASSAGNAU, J.F. GERARD. *Mater. Chem. Phys.*, 124(1), 399-405 (2010)
- [Seck,2015] PVDF-HFP/silica-SH nanocomposite synthesis for PEMFC membranes through simultaneous one-step sol-gel reaction and reactive extrusion. S. SECK, S. MAGNANA, A. PREBE, F. NIEPCERON, V. BOUNOR-LEGARRE, J. BIGARRE, P. BUVAT, J.F. GERARD, *Mater. Chem. Phys.*, 163, 54-62 (2015)
- [Shi,2020] Ionic liquids-containing silica microcapsules: A potential tunable platform for shaping-up epoxy-based composite materials?'. T. SHI, S. LIVI, J. DUCHET-RUMEAU, J.F. GERARD. *Nanomaterials*, 2020, 10(5), 881
- [Sindt,1997] Molecular architecture-mechanical behavior relationships in epoxy networks. O. SINDT, J. PEREZ, J.F. GERARD, *Polymer*, 37 (14), 2989 (1995)
- [Zheng,2014] Self-healable interfaces based on thermo-reversible Diels-Alder reactions in carbon fiber reinforced composites. W. ZHANG, J. DUCHET, J.F. GERARD, *J. Colloid Interface Sci.*, 430, 61-68 (2014)
- [Zinck,2001] Role of silane coupling agent and polymeric film former for tailoring glass fiber sizings from tensile strength measurements", P. ZINCK, E. MAEDER, and J.F. GERARD, *J. Mater. Sci.*, 36, 5245-5252 (2001)
- [Zucchi,2007] Monofunctional epoxy-POSS dispersed in epoxy-amine networks: Effect of a pre-reaction on the morphology and crystallinity of POSS domains. I.A. ZUCCHI, M.J. GALANTE, R.J.J. WILLIAMS, J. GALY, J.F. GERARD, *Macromolecules*, 40 (4), 1274-1282 (2007)