

4.5 Discussion globale

Revenons plus en détail sur les paramètres clés de construction des cellules et ce en faisant référence aux cas prometteurs basés sur les substrats anisotrope et isotrope de polyimide vus aux articles#2 et #3 respectivement. De plus, de façon plus approfondie, nous revenons sur l'observation de structures auto-organisées en surface par champ électrique grâce à notre compréhension améliorée de l'interface MR-CL.

L'interdiffusion du MR et CL s'avère complexe et au-delà du cadre de notre recherche mais explorer certaines hypothèses demeure riche pour la compréhension du phénomène. De façon générale, elle est directement liée à la miscibilité des deux matériaux nématiques et peut être de nature isotrope ou anisotrope en plus d'être éventuellement accentuée par l'orientation des monomères par champ électromagnétique. L'importance du mode d'interdiffusion se révèle donc d'une importance capitale quant aux propriétés finales de l'interface MR-CL.

L'évolution du comportement électro-optique des cellules polyimide-mésogène0%0V à polyimide-mésogène0%XV montre entre autres que l'interdiffusion anisotrope (polyimide frotté) et isotrope (polyimide non frotté) est considérablement favorisée d'une part parallèlement à l'axe de frottement et d'autre part sous un champ électrique. Initialement, durant la phase de construction avant polymérisation totale, le CL et MR interdiffusent passivement par un déplacement moyen en fonction du temps selon $\hat{\sigma}_r^2 = \hat{D}t^\alpha$ où \hat{D} est un scalaire si la diffusion est isotrope. Dans ce dernier cas, les monomères sont enchevêtrés sans direction privilégiée et le taux d'interpénétration est très limité par encombrement stérique (superposition des axes moléculaires). Différemment, pour un substrat de polyimide frotté, les molécules sont aussi en moyennes dans le plan des substrats mais avec une direction privilégiée et donc régies par une interdiffusion passive anisotrope caractérisée par \hat{D} (où l'interpénétration perpendiculaire à l'axe de frottement est celle

soumise à la plus grande gêne stérique). De plus, en appliquant un champ électrique orientant les monomères nous passons d'une interdiffusion de type parallèle 'corps à corps' latérale vers une interdiffusion 'bout à bout' longitudinale présentée ci-dessous, figure 4.55. Ce modèle simpliste d'interdiffusion géométrique permet en première approximation d'apprécier l'importante différence entre l'interdiffusion latérale (anisotrope sans \mathbf{E}) et longitudinale (avec \mathbf{E}) par la surface efficace libre de passage ou surface exclue équivalente.

Avec $L=10D$ (L : Longueur des deux mésogènes, D : Diamètre des deux mésogènes) et avec l'air exclue équivalente nous pouvons calculer le rapport du nombre de monomères nécessaires pour obtenir une même aire d'interdiffusion.

$$\begin{aligned} \text{Aire exclue (a)} &= \text{Aire exclue (b)} \\ N_a * (DL) &= N_b * (\pi D^2 / 4) \\ 13N_a &\sim N_b \end{aligned}$$

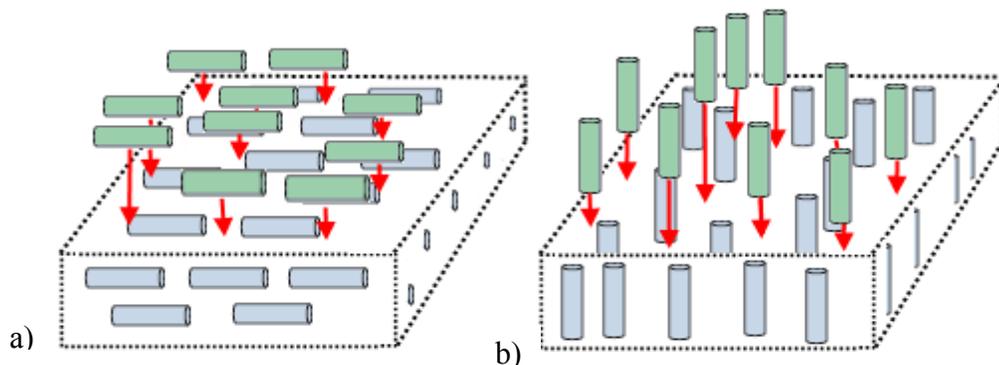


Figure 4.55 : Schéma du modèle de diffusion latérale(a) et longitudinale(b), la surface encadrée correspond au gel de MR nématique et les molécules avec flèches le CL.

En première approximation, pour une même superficie d'interface, il y aura un avantage par un facteur >10 pour la diffusion longitudinale versus anisotrope planaire. De plus, lors de l'interdiffusion les deux matériaux ne possèdent pas la même liberté de mouvement; le MR est ancré sur la surface de polyimide et est sous forme de gel suite à son séchage alors que le CL à l'interface est sans frontière ($\sim 50\mu\text{m}$ de l'autre côté du volume) et de faible viscosité. Pour ces raisons nous nous attendons à ce que le CL pénètre davantage la couche de MR qu'inversement. Cette constatation se révèle être d'une grande importance puisqu'une fois le CL pénétré (soit encapsulé dans le réseau MR ou bien toujours lié au

volume de CL) dans la matrice de MR polymérisée ce sera sa réorientation jumelée aux CL en volume qui dictera le comportement électro-optique global. Cette approche nous permet de mieux apprécier la haute diffusivité des cellules créées au repos ainsi que de l'homogénéité à l'état excité avec l'hypothèse qu'il y a formation importante de centres difusants dans l'interface selon la correspondance d'orientation ou non du MR et CL. Nous supposons alors que le champ électrique de programmation organise le réseau de monomères de façon quasi homéotrope tel que lors de l'excitation électrique les micro-inclusions de CL peuvent être orientées parallèlement aux CL en volume et au MR du réseau créant ainsi un milieu d'indice de réfraction homogène. Cette hypothèse est appuyée par les contrastes beaucoup plus élevés des cellules obtenues avec l'application d'un champ de programmation.

Nous résumons nos hypothèses de façon appliquée aux expériences avec mésogène non pré-polymérisé sans programmation et avec programmation. Pendant la construction le contact MR-CL non excité s'étend par exemple sur 10minutes (construction, manipulations, etc) ainsi que lors de l'interdiffusion excitée où nous laissons 10minutes, bref des temps du même ordre pour les deux étapes mais avec une différence de vitesse d'inter-pénétration d'un ordre de grandeur avec champ appliqué. Nous pouvons alors comparer sur une même base les quatre modes d'interdiffusion par la vitesse de pénétration (dx) en fonction du temps ($dF(t)$) (figure 4.56):

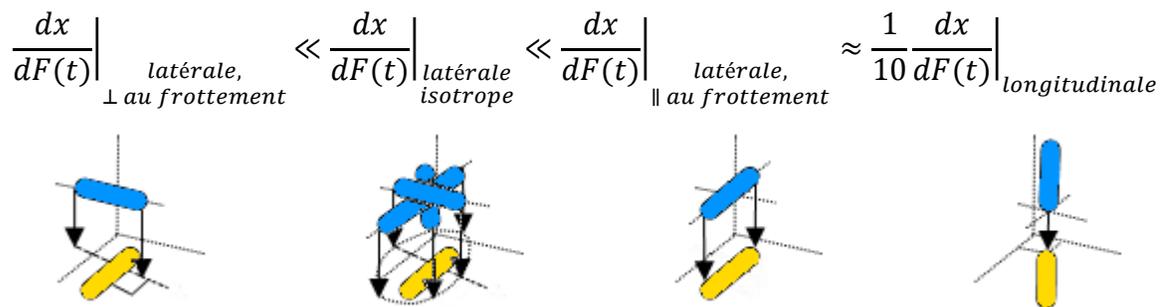


Figure 4.56 : Vitesses comparatives de pénétration des différents modes d'interdiffusion accompagnés de leur repère correspondant, la molécule inférieure représente l'orientation du MR et en bleue celle du CL.

En tenant compte de la saturation de l'interdiffusion à une concentration C_{sat} d'équilibre p.ex. $\sim 1:1$ dans l'interface, ($F(t) \rightarrow F(t,C)$), nous pouvons porter visuellement, à titre indicatif seulement, les relations d'interdiffusion à partir du contact initial MR-LC où $C_0 \sim 0\%v/v$ avec facteur comparatif ~ 10 entre les pentes des trois modes (le cas perpendiculaire à l'axe de frottement n'est pas représenté car supposé trop faible), figure 4.57.

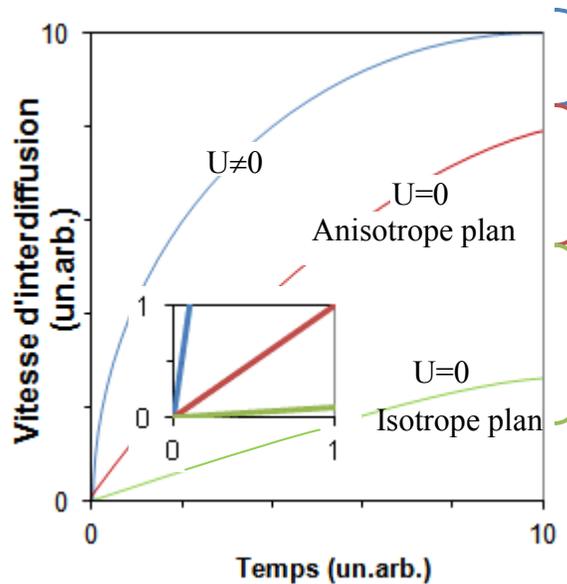


Figure 4.57 : Schéma comparatif des trois modes principaux d'interdiffusion, de haut en bas : mode excité (longitudinale), mode latérale anisotrope (parallèle au frottement), mode latérale isotrope.

Pour ce qui est de la variable expérimentale de pré-exposition nous la lions intimement à celle d'interdiffusion non excitée en la jumelant à la polymérisation latente. La pré-polymérisation affectera entre autres le degré de saturation de la concentration des monomères qui sera inférieur à $1:1$ et la vitesse initiale de d'interpénétration excitée. Vue comme la cause principale d'atténuation de l'interdiffusion nous l'avons employée afin de cerner l'évolution entre les divers cas de construction ($MR0\% \rightarrow MRX\% \rightarrow MR100\%$). D'autres phénomènes complexes entrent en ligne de compte pour un traitement rigoureux physique de la pré-exposition tel que l'effet d'écran causé par un gradient de polymérisation des monomères (ceux près de la source UV absorbent une intensité

supérieure et donc ratio de conversion plus rapide en fonction du temps). Nous mentionnons aussi la possibilité de formation de liaisons entre les sites réactifs du MR et le CL ionisé pouvant par la suite être source d'une diffusion non contrôlée par les agrégats non nématiques créés (le CL est censé être stable alors nous ne mettons pas d'emphasis sur ce point).

Voyons la variable de programmation, se déroulant en deux phases : le temps d'interdiffusion excitée (nous utilisons 10min) et le temps de polymérisation (nous utilisons 40min). Tel que vu par notre étude, elle affecte directement l'orientation polaire du réseau polymérisé via l'orientation des CL (p.ex. $\sim 14^\circ$ pour $U=2V$ (fig.4.15)) et $\sim 90^\circ$ pour $U=110V$ (p.ex. fig.4 article#2). Grâce à nos observations, nous considérons que l'interdiffusion est longitudinale lorsque $U>50V$ mais il nous faudrait complexifier l'approximation pour tenir compte des cas polaires intermédiaires (p.ex. 10V et 20V appliqué). Lors de nos mesures topographiques, des structures jusqu'à $7\mu m$ d'épaisseur ont été observées. Cela va contre l'idée que le CL est l'acteur principal de l'interdiffusion (si l'interface est une interdiffusion à 1:1, cela résulte à $\sim 1\mu m$ d'épaisseur) tel qu'avancé par notre hypothèse à moins qu'il n'y ait altération de l'interface lors du lavage et création d'agrégats, hypothèse que nous appuyons ci-après. Il est délicat de vérifier le degré selon lequel le MR pénètre le CL. Se retrouve-t-il partiellement dispersé dans le volume ou est-il limité aux agrégats observés en surface? Nous y répondons en comparant les observations topographiques et électro-optiques des cellules de PI non frotté avec mésogène non pré-polymérisé et non programmé (0%0V) comparativement au même cas programmé (0%XV) (rappelons que l'interdiffusion excitée est d'un ordre $\sim 100X$ plus importante que l'interdiffusion planaire isotrope). La figure 4.54 et l'article#3 montre ces deux cas; notre argument est que si dans le cas 0%0V il y a délamination ou interdiffusion totale (non reproductibilité observée) alors dans le cas 0%XV il y aura certainement encore davantage de délamination ou d'interdiffusion. Cependant nous observons une parfaite reproductibilité pour MR0%XV (interdiffusion maximale). Ce point appuie l'hypothèse que l'interface effective MR-CL est limitée à une épaisseur de l'ordre ~ 2 microns (estimation des structures filiformes à l'AFM/SEM pour substrats frottés) et que le lavage

causerait les agrégats de large taille observés soit par dénaturation ou par ‘effondrement’ du réseau lors de l’extraction du CL, voir p.ex. [59].

Notre étude théorique et expérimentale de l’interface MR-CL nous permet de boucler la boucle en apportant certaines hypothèses sur la formation des réseaux mésogéniques auto-organisés en surface par champ électrique. Nous avons exploré le modèle d’Helfrich au chapitre 4.3 qui concernait les mouvements électro-hydrodynamiques en volume, nous explorons ici une nouvelle avenue mais appliquée à l’interface par le modèle phénoménologique de séparation de phase. Ce modèle est de nature hypothétique et doit être interprété comme suggérant une ligne directrice probable du processus de formation de l’interface, tout comme le modèle d’Helfrich.

Le processus d’interdiffusion se produit tel que décrit précédemment (phase d’interpénétration passive et excitée) et lorsque la polymérisation débute il y a séparation de phase dans l’interface, ou PIPS (*photopolymerization induced phase separation*). Le MR se polymérise en un réseau englobant les inclusions de CL (agrégats ou *droplets/domains*) pour un ratio élevé de polymère [45,46] et sous forme de canaux inter-connectés aux faibles concentrations de polymères [47,48,49]. Ces deux cas concernent les limites supérieure et inférieure de concentration mais il existe aussi la zone de transition avec ratio de concentration critique qui peut être expliquée par la théorie de Flory-Huggins-Dusek en utilisant les diagrammes de conversion de phase, hors du cadre de notre recherche. Pour les zones à faible interdiffusion, p.ex. MRX%XV, le CL apparaîtra sous forme de canaux inter-connectés. Pour les zones à forte interdiffusion, p.ex. MR0%XV, le CL apparaîtra sous forme d’inclusions en agrégats dans la matrice polymérisée. Nous vérifions cette hypothèse en appliquant le modèle de séparation de phase à nos résultats puis revoyons la physique sous l’angle d’une interface à phase bicontinue.

Cas MR0%10V (Fig.4.32)

- Les canaux de CL interconnectés sont observés en périphérie (zone fortement pré-exposée pendant la construction et donc faible interdiffusion excitée*).

- ☑ Les inclusions en agrégats de CL sont observées dans la zone centrale (zone avec forte interpénétration excitée car non pré-exposée).
- ☑ Des canaux interconnectés de CL se forment de façon électro-réversible dans la zone centrale, lors de la montée en tension.

*Voir p.ex. [50] montrant le profil de polymérisation acrylate : conversion de $\sim 50\%$ < 1 sec.

Les deux premiers points sont en accord avec notre modèle de séparation de phase dans l'interface. Cependant, le troisième point demande réflexion pour expliquer la transition $\text{agrégats} \xrightleftharpoons[U=0]{U \gg U_c} \text{canaux}$. Nous présentons schématiquement (figure 4.58) notre modèle hypothétique comme une évolution plausible de l'interface et en accord avec l'expérience (se référer p.ex. à Fig.4.32, Fig.4.38, Fig.2 Article#1), les explications suivent.

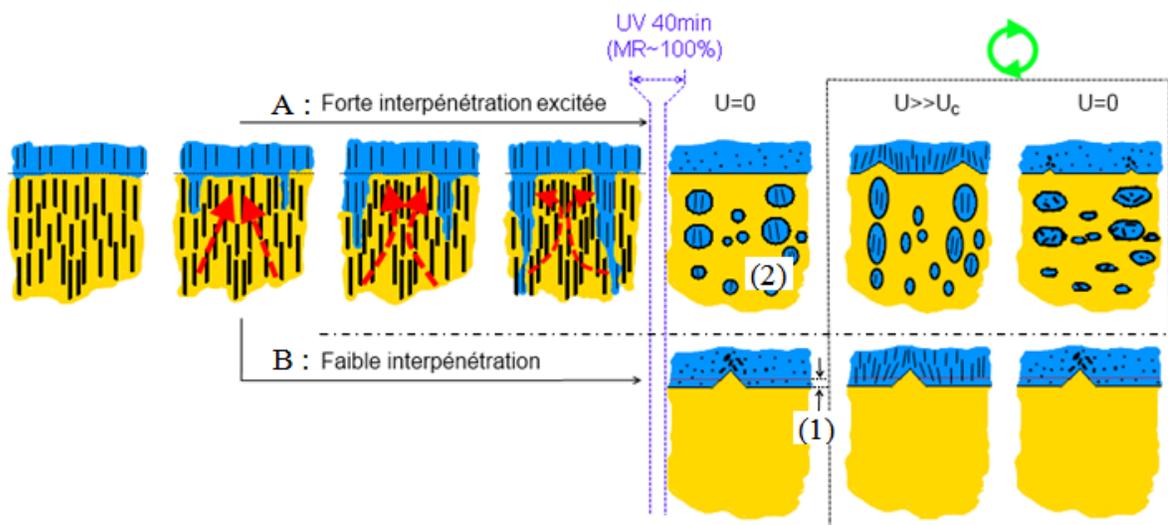


Figure 4.58 : Schéma comparatif de la zone centrale (A : forte interdiffusion excitée) et périphérique (B : faible interdiffusion excitée) en suivant le processus de formation de l'interface MR-CL par PIPS ainsi que le cycle excitation/relaxation électrique réversible (encadré pointillé), l'axe de frottement est perpendiculaire au plan des images, la partie inférieure des images (jaune) représente le MR, la partie supérieure (bleue) est le CL. Les molécules sont représentées comme un point lorsque parallèles à l'axe de frottement, comme un trait uniforme lorsque perpendiculaires et comme un trait grossier lorsque l'angle est ni parallèle ni perpendiculaire.

L'interdiffusion excitée est suivie depuis le contact initial; les CL débutent leur pénétration, ce qui cause une pression sur le MR juxtaposé (les flèches pointillées en rouge) évoluant d'abord en une poussée ascendante puis au fil de la pénétration en poussée transversale. S'il y a polymérisation précoce (p.ex. zone extérieure au masque UV pendant la construction) les CL seront en partie repoussés vers le volume avec formation d'une aspérité (baisse du niveau de l'interface (1)) tandis que s'il y a interdiffusion ininterrompue (p.ex. zone centrale protégée par masque UV pendant la construction) les CL seront faits prisonniers de la matrice MR polymérisée refermant ainsi le réseau au-dessus des agrégats de CL (2). Le stress créé sur la matrice peut être relativement important causant par exemple un changement de volume de 3% à 10% dans certains cas lors de la polymérisation [60] ce qui contribuerait possiblement à l'uniformisation de l'interface de MR tel qu'observé à l'AFM/SEM (voir p.ex. Fig.9 et Fig.10 de l'Article#2) sur laquelle repose les aspérités vues ci-dessous. L'interprétation délicate concerne la création des disinclinaisons réversibles. L'hypothèse est que lorsque nous appliquons une tension $U \gg U_c$ les agrégats de CL créent une déformation élastique temporaire du MR en surface menant à l'apparition des disinclinaisons réversibles (en parallèle à l'orientation des agrégats). Cette déformation électrique du réseau est possible car elle est obtenue pour d'autres applications par exemple les lentilles électro-ajustables par polymère en surface [74]. Lorsque la tension est relâchée il y a contraction des agrégats (modèle d'une déformation affine à volume constant) estompant ainsi les disinclinaisons tout en créant la structure d'agrégats CL désorientés diffusant la lumière. De façon tout à fait différente, le cas faiblement interdiffusé conserve de façon permanente les aspérités et donc que le réseau de disinclinaisons (canaux inter-connectés) est permanent (les murs de disinclinaisons devenant plus acérés avec $U \gg U_c$). Nous notons que les aspérités hypothétiques pourraient être intimement liées aux structures filiformes orientées, observées à l'AFM/SEM., sans toutefois apporter d'éclaircissement sur leur autoorganisation biaxiale planaire $\pm 15^\circ$ par rapport à l'axe de frottement. L'orientation polaire des CL sur le substrat MR programmé est elle aussi un aspect délicat car les interprétations sont neubreuses. Par exemple, les études expérimentales et théoriques sur le prétilt sur surface inhomogène sont vastes, voir [58] et références qui s'y trouvent. Somme toute, l'étude de l'interdiffusion et de ses deux acolytes, la programmation et la pré-exposition par ce modèle

phénoménologique nous permet d'apprécier la complexité physique en jeu et de saisir davantage la physique du comportement électrodiffusif des cellules créés.

Conclusion

Cette section a permis d'étudier les paramètres expérimentaux, soit principalement la pré-polymérisation, l'interdiffusion et la programmation dans l'optique de créer des cellules électro-diffusives sur substrats anisotropes et isotropes. Nous avons observé que la diffusion de la lumière des CCL au repos est importante en réponse à l'interdiffusion non excitée entre MR et CL mais que l'ajout d'un champ de programmation amplifie encore davantage celle-ci. L'interdiffusion excitée (programmation) permet de hauts contrastes basés sur une orientation organisée sous tension des agrégats de CL dispersés dans la matrice MR et inversement sans tension électrique.

Pour le cas conclu par l'Article#2, les cellules formées de substrats anisotropes de polyimide frotté ont montré une très forte anisotropie du comportement électro-diffusif atteignant un contraste élevé ~ 150 pour la polarisation parallèle à l'axe de frottement et ~ 1 perpendiculaire à celui-ci. Ainsi, il est possible d'entrevoir des applications nécessitant des polariseurs variables tels que protection de détecteurs, valve optique en télécommunication, écrans ACL [70]. Une seconde possibilité est d'empiler deux milieux S-PSLC à substrats anisotropes avec axes optiques perpendiculaires permettant de moduler toute polarisation incidente en intensité. De plus, le réseau autoorganisé permet tout de même une très bonne opalescence (transmission maximale avec cellule/sans cellule $\sim 1\%$ en tenant compte des réflexions) nécessaire aux applications d'atténuateurs variables. Notre étude sur substrats anisotropes a été comparée au modèle d'Helfrich en volume pouvant donner une piste de solution sur la création des disinclinaisons dynamiques suite au mouvement électro-hydrodynamique en volume du cristal liquide par mouvement de charges, nous le rappelons, créées lors de la photopolymérisation de l'interface.

Pour le cas conclu par l'Article#3, les cellules formées de substrats isotropes ont confirmé l'isotropie du comportement électro-diffusif sauf dans le cas où le champ

magnétique peut être attribué à la création d'une faible anisotropie ~ 2 . La couche d'ancrage de polyimide s'est démarquée permettant une transmission maximale élevée (opalescence $\sim 1\%$ en tenant compte des réflexions) et d'un contraste élevé ~ 100 . Notre analyse phénoménologique de l'interface nous a permis d'appuyer l'hypothèse que le MR et le CL interdiffusent en une interface mince de l'ordre de $1-2\mu\text{m}$. De plus, nous réitérons l'importance du champ électrique dans l'optimisation de l'interdiffusion et de la création du réseau organisé par *PIPS* du mésogène polymérisé encapsulant possiblement les groupes de molécules CL. Ces derniers, telle une couche mince de PDLC, agissent comme centres diffusants au repos et sont de haute homogénéité d'indice avec le CL et le réseau mésogénique lors de l'application d'un champ électrique tout en développant un réseau de disinclinaisons en surface, autoorganisées et électro-réversibles. La reproductibilité globale, sans être «industrielle», est bonne pour les cas prometteurs. Chaque cellule est construite à la main et aura un comportement légèrement différent en raison des nombreuses variables expérimentales.

[McCours.com](https://www.mccours.com)