



**HAL**  
open science

# Couleurs de polymères chargés pour un environnement lumineux : Application à la recherche par le design de matériau à changement chromatique

Benjamin Goffette

► **To cite this version:**

Benjamin Goffette. Couleurs de polymères chargés pour un environnement lumineux : Application à la recherche par le design de matériau à changement chromatique. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français. NNT : 2013ENMP0017 . pastel-00874665

**HAL Id: pastel-00874665**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00874665>**

Submitted on 18 Oct 2013

**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.

École doctorale n°364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

## Doctorat ParisTech

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**L'ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS**

**Spécialité « Sciences et Génie des Matériaux »**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Benjamin GOFFETTE**

le 19 Juin 2013

## Couleurs de polymères chargés pour un environnement lumineux

**Application à la recherche par le design  
de matériau à changement chromatique**

Directeurs de thèse : **Evelyne DARQUE-CERETTI** et **Bernard MONASSE**

### Jury

<b>Mme Anne-Marie CHAZE</b> , Professeur, LPMC, Université de Nice - Sophia Antipolis	Président du jury
<b>M. Olivier ETERRADOSSI</b> , Maître-Assistant HDR, C2MA - Pôle RIME, Ecole des Mines d'Alès	Rapporteur
<b>M. Stéphane PAROLA</b> , Professeur, LMFP - Université de Lyon 1, Ecole Normale Supérieure de Lyon	Rapporteur
<b>Mme Evelyne DARQUE-CERETTI</b> , Maître de Recherche, CEMEF, MINES ParisTech	Examineur
<b>M. Pascal Di CROCE</b> , Docteur-Ingénieur, Group R&D Center, Tarkett	Examineur
<b>Mme Françoise GIULIERI</b> , Docteur-Ingénieur, LPMC, Université de Nice - Sophia Antipolis	Examineur
<b>M. Bernard MONASSE</b> , Maître de Recherche, CEMEF, MINES ParisTech	Examineur
<b>M. Patrick RENAUD</b> , Professeur, DCIP, Ecole Nationale Supérieure des Arts Décoratifs de Paris	Examineur







## Remerciements

Et des dernières phrases naquirent les premières pages ... Si l'on garde habituellement le meilleur pour la fin, je pense que, par « le meilleur », il faudra entendre « le plus difficile » ou « l'un des plus délicats », n'excluant pas qu'il puisse toutefois être l'un des plus enthousiasmants. Profondément ancrée dans la tradition des thèses et des mémoires qui l'inscrivent dans la banale évidence des formalités, l'écriture des remerciements n'en est pas moins un exercice de fin équilibriste qui suppose de trouver les justes mots de reconnaissance, partagé entre l'amertume du souvenir des mauvais jours et l'exaltation soudaine que la prise de recul fait étrangement naître en fin de thèse. S'il est de coutume de lisser la section des remerciements d'un « Tout le monde il a été beau, tout le monde il a été formidable », je vais tâcher d'entreprendre l'exercice avec un brin de sincérité vis-à-vis de moi-même tout en veillant à ne pas trop allonger le propos !

Commençons par rendre à César ce qui est à César. L'idée de ce projet, de cette collaboration en triptyque entre design, sciences et industrie, je pense sans trop m'égarer la devoir à Patrick Renaud, qui a su identifier, dans la multiplicité confuse de mes projets consécutifs à l'école d'ingénieur, une opportunité correspondant parfaitement à la direction que je souhaitais à ce moment donner à mon parcours, précédant en ce sens le programme doctoral SACRe instauré dans les écoles de PSL (Paris Sciences Lettres) quasiment trois ans après notre première rencontre aux portes ouvertes de l'Ensad. Pour avoir insufflé la dynamique et m'avoir accompagné jusqu'à ma soutenance comme membre du jury, je souhaite vous témoigner, Patrick, une reconnaissance sincère et vous remercier de la chance que vous m'avez donnée de pouvoir étudier à l'Ensad, à la fois à travers un petit programme sur-mesure dans le cycle de formation du designer et comme étudiant-chercheur avec l'équipe DCIP.

C'est certainement le côté visionnaire de Patrick associé à mon envie de relever le défi d'un projet difficile qui ont convaincu Evelyne et Bernard de prendre part à l'aventure en acceptant le rôle de directeurs de thèse. Si co-direction rimait, à mon plus grand bonheur (!), avec double corrections pendant la rédaction du mémoire, je crois que la complémentarité du duo était toutefois nécessaire de mon point de vue pour relativiser et presque désacraliser la parole de son directeur de thèse. Se détacher d'un référent pour proposer ses propres choix m'aurait certainement semblé plus difficile s'il avait été unique. Même si nous ne nous sommes pas toujours bien compris notamment sur les directions à prendre dans le travail ou

dans la méthode à adopter, même si ces incompréhensions ont parfois mené à des frustrations voire de profondes remises en question particulièrement durant la période ingrate de la rédaction, même s'il subsiste encore des angles vifs ou des regrets (mais comment ne pourrait-il pas en être ainsi d'un projet si exigeant dont on attend beaucoup, et moi le premier ?), pour m'avoir fait confiance en acceptant de me guider, pour avoir cru en un étudiant qui n'était pourtant pas a priori averti sur le sujet qui allait l'attendre, et surtout pour vous être généreusement investis et avoir toujours été disponibles pour moi sans jamais fermer votre porte, je ne vais pas vous témoigner toute « ma profonde gratitude » comme on peut souvent le lire car je trouve l'expression d'une solennité pesante, mais tout simplement vous dire un grand « Merci » tout en couleurs ! Et puis j'ai malgré tout bien apprécié nos discussions à bâtons rompus entre bureaux et couloir, de Corelli à Harnoncourt, en passant par le cinéma de Haneke ou l'univers du théâtre. C'est quand même pas mal de se rappeler que la vie n'est pas faite que de films plastiques au toucher visqueux troublés à la craie et dont l'odeur indispose ... Les applications nous rappellent heureusement que les polymères peuvent aussi être des matériaux avenants, en témoignent les résultats du projet que nous avons développé avec Tarkett et l'Ensad.

Pour avoir répondu positivement à mes sollicitations soutenues par Patrick, Evelyne et Bernard, pour avoir concrétisé leur engagement sous la forme d'un contrat CIFRE avec l'ANR que je remercie également, pour l'expérience industrielle et la connaissance de leurs métiers qu'elles m'ont apporté, je tiens à remercier très chaleureusement la société Tarkett et ses équipes, et tout particulièrement Anne-Christine Ayed et Béatrice Mange pour m'avoir témoigné leur confiance en me proposant une mission de recherche financée à la jonction entre sciences et design, ainsi que Richard Peres et Pascal di Croce pour leur suivi régulier tout au long du projet et leurs conseils avisés. J'ai vraiment apprécié, Pascal, ton dynamisme et ton enthousiasme quand nous avons travaillé avec les étudiants de l'Ensad mais également que tu aies pu répondre présent le jour de ma soutenance en apportant ton regard pragmatique sur la conduite de ma thèse et ses résultats.

Estelle, Mélissa et Alice, vous avez certainement votre place sur cette page. Travailler ensemble a été un vrai plaisir, et je regrette de n'avoir pas pu, par manque de temps, me consacrer à d'autres projets avec vous. J'ai particulièrement été sensible à votre curiosité sur la science n'ayant jamais manifesté de rejet vis-à-vis d'énoncés obscurs de physique ou d'équations décourageantes, ce qui a largement facilité nos rapports, au même titre que j'ai choisi de m'ouvrir vers le monde du design. J'espère sincèrement pouvoir à l'avenir collaborer de nouveau avec vous.



Si le début de ces remerciements m'a permis de souligner l'importance de la contribution de mes encadrants académique et industriels à mes travaux, je ne pouvais pas ne pas poursuivre en m'adressant aux autres membres de mon jury, qui ont accepté de relire attentivement mon mémoire. Merci à Stéphane Parola pour sa réactivité et sa disponibilité lorsqu'il a accepté, suite aux changements administratifs, de prendre en urgence la casquette de rapporteur, et à Olivier Eterradosi pour son éclairage pertinent et les sources bibliographiques complémentaires qu'il a pris le soin de me transmettre pour parachever mes travaux. Une pensée particulière à Françoise Giulieri qui a effectué un travail approfondi de relecture que j'ai beaucoup apprécié ! Merci enfin à Anne-Marie Chaze d'avoir coordonné cette mémorable soutenance en tant que président du jury.

Difficile de ne pas allonger le propos quand on ne veut oublier personne ... Je garde, pour finir, une place particulière à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer et dont la personnalité, la mission ou les échanges que j'ai pu avoir avec elles, ont catalysé la réussite de ce projet et m'ont enrichi sur le plan personnel :

-  L'équipe DCIP (Marti & Martin, Cristo, Bo, Bina) et ses encadrants Elisabeth et Antonin, ainsi que les étudiants de la section Design Objet, la direction et le personnel de l'Ensad et les professeurs dont j'ai suivi les cours, notamment Vonnik et Christian qui ont fait spécialement le déplacement jusqu'à Sophia Antipolis pour ma soutenance. Votre présence a permis de conclure de manière concrète ma thèse en partenariat avec l'Ensad, en espérant que cette première initiative fasse des petits !
-  Les équipes Tarkett, et notamment les opérateurs André, Roland et Patrice pour leur volonté de relever des défis et leur sympathie, Johnny pour la coordination, Christelle, Myriam et Vincent pour la logistique ainsi que tous les techniciens et ingénieurs de Wiltz, Sedan et Clervaux pour m'avoir aiguillé au sein de Tarkett lorsque j'avais besoin d'informations pour mon travail. Merci à Remy d'avoir assuré le partenariat avec l'Ensad au niveau du design, dans la continuité de ce qu'avaient engagé Aurélie et Sandrine, que je remercie également pour leur créativité et les idées qu'elles ont pu faire germer en moi.
-  L'Ecole des Mines de Paris, le Cemef et sa direction, pour m'avoir permis d'étudier dans d'excellentes conditions, au niveau des ressources tant humaines que matérielles, et les professeurs de l'Ecole (dont Béatrice qui est venue de Paris le 19 Juin). Je tiens à remercier spécialement Suzanne pour sa bonne humeur sans faille et sa patience pour obtenir de belles images avec le MEB, ainsi que Manu et les techniciens de la délégation pour m'avoir préparé une installation visionconf au poil le



jour de la soutenance qui a été très largement appréciée du public ! Merci au groupe SET (Alain, Eric, Pierre, Fred & Fred ...), aux ingénieurs et techniciens du Cemef (Eric, Simon, ...) et aux étudiants de Paris et Sophia (Ana, Ala, Eleonore et les autres) notamment les anciens (Hicham et la fine équipe pour m'avoir accompagné à mes débuts ici, et aux vacances mémorables avec Slipette :p). Merci à Murielle, Anicette et Marie-Françoise pour leur gentillesse.

 Tous mes professeurs du secondaire, de prépa (Soleil, Goz & Antonia) et d'école d'ingénieur qui ont contribué dans ma formation à ce que je puisse écrire un jour cette page de remerciements dans mon mémoire de thèse.

 Mes amis d'horizons divers, dont ceux qui étaient là le jour de ma soutenance et qui pour certains sont venus de loin, « mon ami Serge » (qui finalement continue de traverser l'espace avec moi sans jamais disparaître ... moi aussi, je serai là à TA soutenance !), Jet, Giorgio et mes amis baroqueux, ainsi que les professeurs du CNRR de Nice qui m'ont tant apporté en plaisir et en culture durant ces deux années. Merci Raph de m'avoir ouvert la porte du DMA !

Une dernière toute petite place dans cette page à ma famille, descendue des montagnes pour venir sur la Côte m'écouter gloser sur des considérations chromatiques, toute petite place qui suffit ici car les parraiinnnn et lasssssoeuyyyiiirrrr connaissent bien l'étendue de celle qu'ils occupent dans mon cœur.

*Finalemnt,*

*On dirait bien que « Tout le monde il a été beau, tout le monde il a été formidable », non ? ...*

*Eh, zut !*



## Notations et abréviations

<b>ACF</b>	Autocorrelation Function
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy
<b>AFNOR</b>	Association Française de Normalisation
<b>AIC</b>	Association Internationale de la Couleur
<b>BRDF</b>	Bidirectionnal Reflectance Distribution Function
<b>Cemef</b>	Centre de Mise en Forme des Matériaux
<b>CCD</b>	Charge-Coupled Device
<b>CIE</b>	Commission Internationale de l'Eclairage
<b>CSS</b>	Confocal Scanning System
<b>DCIP</b>	Design Conception Innovation Prospective
<b>DINP</b>	Di-isononyl Phtalate
<b>DRX</b>	Diffractomètre ou Diffractométrie de Rayons X
<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectroscopy
<b>Ensad</b>	Ecole Nationale Supérieure des Arts Décoratifs
<b>FEG</b>	Field Emission Gun
<b>GSC</b>	Gonio-Spectro-Colorimètre ou Gonio-Spectro-Colorimétrie
<b>LMH</b>	Largeur à Mi-Hauteur (gaussienne)
<b>LMS</b>	Long Medium Short
<b>MEB</b>	Microscope ou Microscopie Electronique à Balayage
<b>MFI</b>	Melt Flow Index
<b>MOT</b>	Microscope ou Microscopie Optique en Transmission
<b>NCS</b>	Natural Color System
<b>ON</b>	Ouverture Numérique
<b>PE</b>	Polyéthylène
<b>PEBD</b>	Polyéthylène de Basse Densité
<b>PMOP</b>	Plan de Mise au Point
<b>PSD</b>	Power Spectral Density
<b>PVC</b>	Polychlorure de Vinyle
<b>PVD</b>	Physical Vapor Deposition
<b>R&amp;D</b>	Recherche et Développement
<b>RVB</b>	Rouge Vert Bleu
<b>TF</b>	Transformée de Fourier



<b>C</b> (% vol.)	Concentration du pigment dans la matrice
<b>C*</b>	Chrominance ou saturation dans l'espace CIE-L*a*b*
<b>E<sub>i</sub></b> (W.m <sup>-2</sup> )	Eclairement reçu par le matériau
<b>E*</b>	Couleur dans l'espace CIE-L*a*b*
<b>I</b>	Intensité lumineuse moyenne en niveau de gris
<b>L<sub>λ</sub></b> (W.m <sup>-3</sup> .sr <sup>-1</sup> )	Luminance énergétique monochromatique ou radiance
<b>L*</b>	Luminance ou clarté du noir au blanc dans l'espace CIE-L*a*b*
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de corrélation (par la méthode des moindres carrés)
<b>R(λ)</b> (%)	Réflectance matériau par rapport au blanc de référence
<b>R<sub>sp</sub></b>	Coefficient de réflexion de Fresnel moyenné en intensité
<b>S</b> (m <sup>2</sup> )	Surface du matériau
<b>S<sub>a</sub>, S<sub>q</sub></b> (μm)	Moyennes arithmétique et quadratique des hauteurs des rugosités
<b>T</b>	Température du procédé (°C) ou Température de couleur de la source (°K)
<b>V</b> (m/min)	Vitesse de production du film polymère de la calandre
<b>X, Y, Z</b>	Coordonnées trichromatiques correspondant respectivement aux cônes L (rouge), M (vert) et S (bleu). Y désigne aussi la luminance ou clarté dans l'espace CIE-Yxy
<b>X<sub>n</sub>, Y<sub>n</sub>, Z<sub>n</sub></b>	Coordonnées trichromatiques du blanc de référence
<b>a, b, c</b> (nm)	Paramètres de maille orthorhombique
<b>a<sub>1</sub>, ..., a<sub>6</sub></b>	Coefficients de dispersion de Sellmeier
<b>a*</b>	Coordonnée de chrominance du vert au rouge dans l'espace CIE-L*a*b*
<b>b*</b>	Coordonnée de chrominance du bleu au jaune dans l'espace CIE-L*a*b*
<b>c<sub>λ</sub></b> (m.s <sup>-1</sup> )	Célérité d'une onde monochromatique de longueur d'onde λ
<b>d</b>	Distance chromatique euclidienne ou chrominance dans l'espace CIE-Yxy
<b>e</b>	Ecart-type d'une série de valeurs réelles
<b>h</b> (J.s)	Constante de Planck
<b>i</b> (°)	Angle d'incidence de la lumière
<b>k(λ)</b>	Indice d'absorption
<b>k<sub>B</sub></b> (J.K <sup>-1</sup> )	Constante de Boltzmann
<b>l<sub>x</sub>, l<sub>y</sub></b> (m)	Longueurs de corrélation dans les directions x et y
<b>n, n<sub>o</sub>, n<sub>e</sub></b>	Indice de réfraction réel, ordinaire, extraordinaire
<b>p<sub>e</sub></b>	Pureté d'excitation ou saturation dans l'espace CIE-Yxy
<b>s(x, y)</b>	Vibration lumineuse ou amplitude complexe du champ électrique
<b>x<sub>c</sub></b> (%)	Taux de cristallinité
<b>z, ž</b> (μm)	Coordonnée verticale, Altitude du plan moyen des rugosités



$\Delta C^*$	Variation de chrominance du matériau entre les illuminants LED et halogène
$\Delta E^*$	Variation de couleur du matériau entre les illuminants LED et halogène
$\Delta n$	Biréfringence du matériau
$\Phi$ (W)	Flux lumineux
$\Omega$ (sr)	Angle solide
$\alpha$	Demi-angle au sommet du cône d'ouverture numérique
$\gamma$	Paramètre de rendement quantique du capteur photométrique
$\delta$	Fonction de Dirac
$\varepsilon$ (mm)	Épaisseur du film polymère
$\eta$	Rapport de distance source-matériau
$\theta$ (°)	Angle d'observation du matériau ou d'orientation des facettes
$\lambda$ (nm)	Longueur d'onde
$\rho$	Densité
$\sigma$ (nm)	Paramètre de forme (gaussienne)



# Table des Matières

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>1. MATERIAUX ET PROCEDES DE MISE EN FORME .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Description et propriétés des composants.....</b>	<b>7</b>
1.1.1 Physico-chimie et propriétés optiques des polymères non chargés.....	7
1.1.2 Physico-chimie et propriétés optiques des charges et pigments.....	13
1.1.3 Préparation des polymères chargés.....	19
<b>1.2 Procédés de mise en forme .....</b>	<b>21</b>
1.2.1 Procédé de calandrage et conditions expérimentales.....	21
1.2.2 Rhéologie des polymères dans le procédé de calandrage .....	22
1.2.3 Procédé de grainage mécanique.....	24
1.2.4 Dispersion des pigments après mise en forme.....	25
<b>1.3 Tableau récapitulatif des matériaux calandrés et grainés .....</b>	<b>27</b>
<b>1.4 Propriétés des pigments colorés et mise en forme .....</b>	<b>28</b>
<b>2 INFLUENCE DE LA COMPOSITION VOLUMIQUE SUR LA COULEUR.....</b>	<b>31</b>
<b>2.1 Modèles d'absorption-diffusion en volume : Etat de l'art.....</b>	<b>35</b>
2.1.1 Concentration en pigments et propriétés optiques .....	36
2.1.2 Modèles de diffusion du matériau hétérogène .....	36
2.1.3 Modèles de diffusion particulière .....	38
2.1.4 Conclusion .....	40
<b>2.2 Propriétés colorimétriques en lumière diffuse des polymères chargés .....</b>	<b>41</b>
2.2.1 Principe de la colorimétrie en lumière diffuse et espace CIE-Yxy .....	41
2.2.2 Influence de la nature et de la concentration des charges.....	43
2.2.3 Influence de la nature du polymère .....	48
2.2.4 Influence de la taille des particules d'alumine.....	50

<b>2.3 Analyse globale de la couleur des matériaux par microscopie optique en transmission .....</b>	<b>53</b>
2.3.1 Dispositif de microscopie optique en transmission.....	53
2.3.2 Spectre d'émission théorique de la source tungstène-halogène.....	54
2.3.3 Réponse de la caméra numérique Leica DC300F .....	56
2.3.4 Méthode de traitement des images trichromiques.....	58
2.3.5 Influence de la composition du matériau .....	60
2.3.6 Détermination des coefficients d'atténuation de l'intensité .....	62
2.3.7 Influence de la taille des particules de charge sur l'intensité transmise .....	70
<b>2.4 Analyse locale de la couleur des matériaux par microscopie optique en transmission .....</b>	<b>74</b>
2.4.1 Détermination du chromatisme de l'objectif du microscope.....	74
2.4.2 Diffraction de Fresnel à une interface simple : application à une graduation opaque infiniment longue.....	79
2.4.3 Couleur à l'intérieur des particules de charges : hypothèses.....	84
2.4.4 Profils d'intensités RVB à travers les particules .....	87
2.4.5 Vérification de la cohérence entre analyses globale et locale : zones (1).....	89
2.4.6 Interfaces latérales particule/matrice : zones (2).....	91
2.4.7 Intérieur des particules (zones (3)) : cas de décohésion des interfaces.....	92
2.4.8 Intérieur des particules (zones (3)) : cas d'interfaces cohérentes parallèles.....	95
2.4.9 Intérieur des particules (zones (3)) : cas d'interfaces cohérentes non parallèles .....	96
2.4.10 Conclusions.....	98
<b>2.5 Couleur des matériaux et diffusion de volume : influence de l'angle d'observation .....</b>	<b>99</b>
2.5.1 Présentation du gonio-spectrocolorimètre (GSC) avec source halogène.....	99
2.5.2 Validation des mesures spectrales avec étalons de couleur.....	102
2.5.3 Espaces colorimétriques CIEXYZ-CIEL*a*b* et color-matching-functions de l'observateur standard CIE 1931 .....	104
2.5.4 Protocole de calibration.....	108
2.5.5 Détermination de la diffusion de volume des matériaux : variations de $L^*$ en fonction de l'angle d'observation.....	110



<b>2.6</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>114</b>
<b>3</b>	<b>INFLUENCE DE LA TOPOGRAPHIE DE SURFACE SUR LA COULEUR.....</b>	<b>117</b>
<b>3.1</b>	<b>Caractérisation de la topographie des matériaux grainés .....</b>	<b>120</b>
3.1.1	Aspect macroscopique des matériaux grainés et des témoins calandrés.....	120
3.1.2	Rugosimétrie confocale chromatique (CSS).....	121
3.1.3	Microscopie à force atomique (AFM).....	123
3.1.4	Méthode de traitement des données de rugosimétrie.....	124
3.1.5	Calcul des distributions statistiques des hauteurs des micro-rugosités.....	124
3.1.6	Distributions statistiques des pentes de micro-rugosités et pente moyenne.....	128
3.1.7	Densité spectrale de puissance (PSD) ou spectre des rugosités .....	133
<b>3.2</b>	<b>Variabilité de la couleur avec la topographie à différents angles d'observation et d'incidence de la lumière.....</b>	<b>137</b>
3.2.1	Détermination par modèle géométrique de la luminance des matériaux grainés ..	137
3.2.2	Influence de la topographie sur la couleur des matériaux grainés – Comparaisons des luminances mesurées et calculées par le modèle.....	144
<b>3.3</b>	<b>Discussion et conclusions .....</b>	<b>152</b>
<b>4</b>	<b>INFLUENCE DE L'ILLUMINANT SUR LA COULEUR DES MATERIAUX CHARGES EN PIGMENTS COLORES.....</b>	<b>155</b>
<b>4.1</b>	<b>Vision de la texture colorée selon l'illuminant : Etat de l'art .....</b>	<b>157</b>
4.1.1	Quantification du métamérisme .....	157
4.1.2	Phénomène de constance de couleur.....	158
4.1.3	Méthodes spectrales et espace colorimétrique de représentation L*a*b* .....	159
<b>4.2</b>	<b>Spectres d'émission des sources et de réflectance des matériaux .....</b>	<b>161</b>
4.2.1	Caractérisation de la réponse spectrale du capteur CCD du GSC .....	161
4.2.2	Détermination du spectre de la source LED blanche et caractéristiques.....	162
4.2.3	Spectres de réflectance diffuse à 0/45° des échantillons colorés.....	165
<b>4.3</b>	<b>Etude expérimentale du métamérisme des pigments colorés.....</b>	<b>165</b>
4.3.1	Mesure du métamérisme par écart de chrominance $\Delta C^*$ et de couleur $\Delta E^*$ .....	165
4.3.2	Perception du métamérisme des pigments.....	167

<b>4.4</b>	<b>Simulation de la variation de couleur d'un matériau modèle avec deux sources de lumière .....</b>	<b>171</b>
4.4.1	Calcul de $\Delta C^*$ pour un matériau à spectre de réflectance gaussien unimodal .....	172
4.4.2	Calcul de $\Delta C^*$ pour un matériau à spectre de réflectance gaussien bimodal.....	178
4.4.3	Conclusions de l'analyse de variation chromatique par $\Delta C^*$ .....	184
4.4.4	Perception de la couleur du matériau modèle .....	185
<b>4.5</b>	<b>Conclusions : recommandations pour le design .....</b>	<b>187</b>
<b>5</b>	<b>APPLICATION A LA RECHERCHE PAR LE DESIGN DE MATERIAU A CHANGEMENT CHROMATIQUE.....</b>	<b>189</b>
<b>5.1</b>	<b>Validation macroscopique de l'effet visuel .....</b>	<b>192</b>
5.1.1	Présentation de la boîte à lumières .....	192
5.1.2	Validation expérimentale du changement de couleur.....	194
5.1.3	Simulation de l'influence de la distance à grande échelle .....	197
<b>5.2</b>	<b>Interactions sol/lumière : le design comme vecteur d'innovation.....</b>	<b>202</b>
5.2.1	Une approche singulière par le design : la réflexion sur l'usage.....	203
5.2.2	Le revêtement à changement chromatique : un produit innovant ?.....	208
5.2.3	En quoi notre approche design favorise-t-elle l'inventivité ?.....	210
<b>5.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>213</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES.....</b>	<b>215</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>221</b>
	<b>GLOSSAIRE.....</b>	<b>233</b>
	<b>ANNEXES.....</b>	<b>235</b>



## INTRODUCTION GENERALE

*« La lumière des lieux clos m'attaque personnellement. Elle frappe les objets et mon âme. Certaines lumières me privent de tout sentiment d'avenir. Quand j'étais enfant, je mangeais dans une cuisine donnant sur une cour aveugle. L'éclairage qui venait du plafond rendait tout cafardeux et donnait le sentiment d'être oublié du monde. »*

Les souvenirs déplaisants de Paola Soares, personnage inventé par l'écrivain et dramaturge Yasmina Reza [1], montrent bien à quel point l'expérience d'un espace peut-être mémorable, et même négative dans certains cas. Si l'éclairage semble être l'élément marquant du souvenir, c'est bien l'aspect « cafardeux » des objets et de la pièce (murs, plafonds, sols) qui joue un rôle particulièrement important dans l'impression du lieu. L'ambiance perçue est le résultat complexe de la conjonction de facteurs psychosensoriels et neurologiques (liés à l'individu) et des interactions entre les lumières et les matériaux constituant l'espace [2]. C'est cette deuxième thématique que le travail de thèse, poursuivi au Centre de Mise en Forme des Matériaux (Cemef) de MINES-ParisTech en liaison avec l'Ecole Nationale Supérieure des Arts Décoratifs de Paris (Ensad), se propose d'aborder, dans le cadre plus spécifique des interactions entre les matériaux de revêtement de sol et les sources de lumière artificielles.

Financé par la société Tarkett, fabricant international de revêtements de sol, la thèse a pour objectif de comprendre les relations existant entre la lumière, les matériaux et leur mise en forme, avec leur couleur. La problématique de la couleur peut être abordée dans la littérature du seul point de vue trichromatique, en définissant la couleur par trois coordonnées afin de caractériser des différences d'aspect entre matériaux [3]. Mais pour en comprendre l'origine, cette problématique nécessite une approche optique (par réflexion, réfraction, transmission et diffusion) et spectrale de la couleur (pour des rayonnements de longueurs d'onde comprises entre 400 et 700 nm environ). Cette approche s'applique notamment à l'étude colorimétrique de papiers [4], de carrosseries automobiles [5], de polymères injectés [6], de revêtements polymères de surface [7] dont les vernis pour l'art [8]. De nombreux cas peuvent être étudiés à travers la notion de matériau hétérogène, qui correspond à un système matrice/particules. Si les revêtements de sol révèlent parfois une structure complexe, la thèse se concentre uniquement sur le système bi-couche. Ce système est constitué d'une matrice polymère quasi-transparente contenant des charges ou pigments, qui se superpose à une couche d'impression contenant un motif coloré dans le but de la protéger tout en conservant les propriétés optiques du décor. Cette structure implique naturellement d'articuler la thèse en cinq chapitres, étudiant les deux sous-couches.

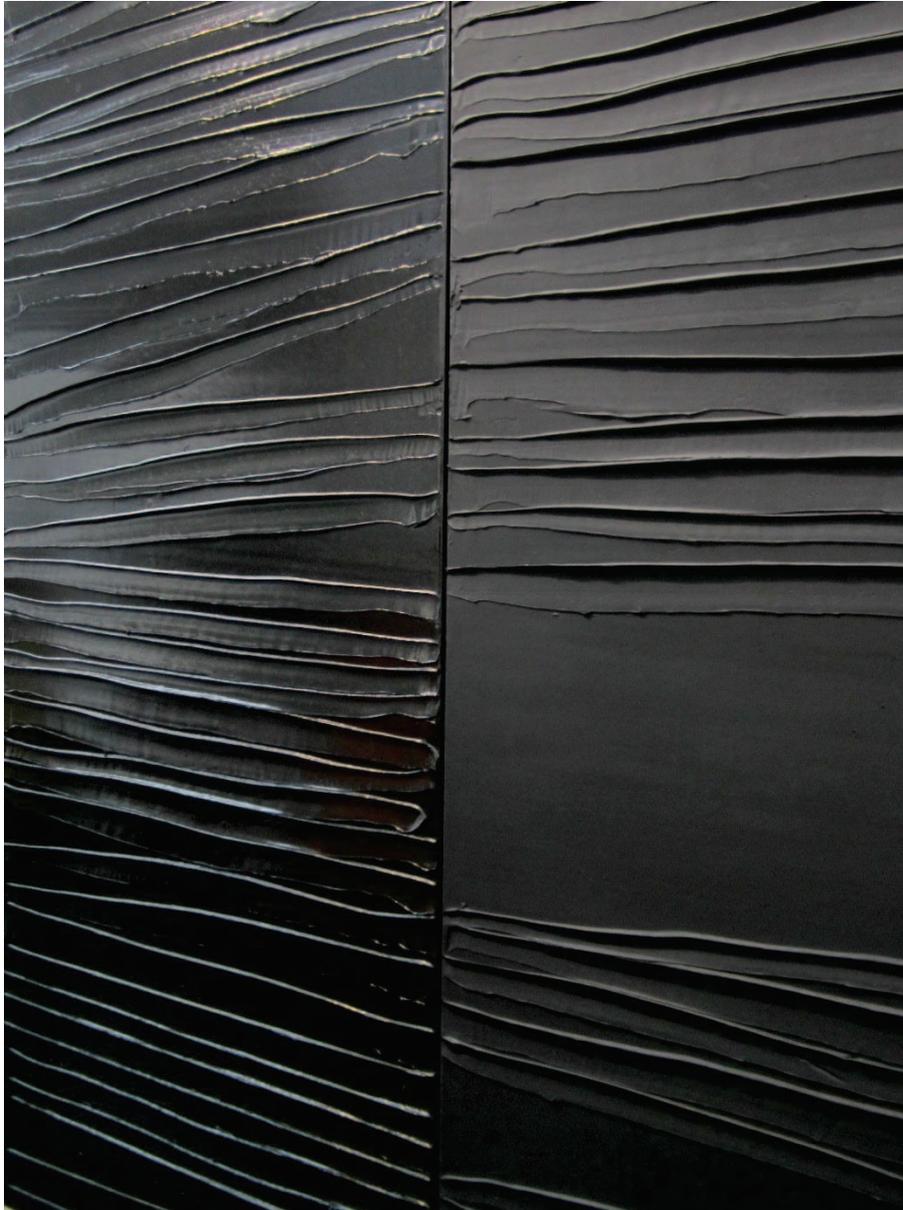
Le premier chapitre s'attache à décrire les types de polymères et de pigments utilisés dans les deux types de sous-couche, ainsi que les procédés de mise en forme des matériaux étudiés. S'il satisfait à des contraintes techniques de mise en forme et d'analyse des matériaux, le choix des matrices polymères s'inscrit en outre dans la stratégie de la société Tarkett de développer une activité de production de revêtements polyoléfine, en complément des produits PVC traditionnels. Se pose alors la question du contretype des formulations : Quelle influence la modification de la matrice polymère a-t-elle sur la couleur du matériau de revêtement ?

Nous analysons alors, dans le chapitre 2, le rôle de la composition de volume du polymère chargé sur la couleur mesurée, indépendamment de la contribution de surface dans un premier temps. Il s'agit de comprendre dans quelle mesure les propriétés des polymères et des particules de charge influencent l'absorption-diffusion de lumière en volume : Quelles sont les variations colorimétriques qui peuvent exister entre les types de matériaux ? Les phénomènes caractérisés à l'échelle d'une particule suffisent-ils à expliquer les différences de couleur observées et mesurées ?

Afin de se rapprocher du matériau réel, la diffusion de surface doit être à présent considérée. Le chapitre 3 aborde la relation entre topographie de surface et couleur des revêtements de sol. La mise en forme des matériaux permet de créer des différences de rugosité contrôlées, que nous cherchons à corrélérer avec des analyses colorimétriques. La modification de la topographie entraîne-t-elle des différences de couleur mesurables ? Quelle échelle de rugosité pour quelle différence d'aspect ? Nous tentons de traiter ces problématiques dans le cadre simplifié de l'optique géométrique.

Le rôle de l'éclairage par rapport à la couleur du matériau sera ensuite abordé en se focalisant plus spécifiquement sur la couche décor contenant des pigments colorés. La question de l'aspect du revêtement de sol dans un environnement lumineux artificiel est d'autant plus importante que l'habitat est aujourd'hui le lieu privilégié de changements profonds des modes de consommation de l'énergie. En témoigne l'introduction massive de l'éclairage basse consommation, qui permettra en 2030, selon les modèles prévisionnels de l'IEA [9], de diviser par deux la consommation mondiale d'énergie par rapport aux éclairages classiques. Une source halogène sera prise comme source classique de référence ainsi qu'une source blanche LED de puissance (Light-Emitting Diode) comme source de basse consommation. Comment la modification de la source de lumière influence-t-elle la couleur ? Le changement de couleur est-il identique pour tous les matériaux ?

Au-delà de la compréhension scientifique de la couleur des polymères chargés, la portée de ce travail de thèse est en réalité plus large. Concevoir une application innovante de revêtement de sol répondant à la problématique des interactions matériaux/lumières dans l'habitat constitue en effet l'ultime objectif de nos travaux. Exploiter les résultats scientifiques tout en travaillant à de nouveaux usages du sol, tel est l'objectif de la recherche, par le design, d'une application possible. Ceci a été mené en étroite collaboration avec l'axe de recherche DCIP [10] (Design Conception Innovation Prospective) de troisième cycle de l'Ensad [11], qui, pour la première fois, mettait en place un cycle supérieur de recherche partenariale EnsadLab. Le dernier chapitre exposera la démarche de conception par le design, ainsi que l'application envisagée à l'issue de ces travaux, et la validation du prototype dans un environnement lumineux.



(Pierre Soulages, *Untitled*, FIAC 2012, 1994)

# CHAPITRE 1

## MATERIAUX ET PROCEDES DE MISE EN FORME

<b>1.1</b>	<b>Description et propriétés des composants.....</b>	<b>7</b>
1.1.1	Physico-chimie et propriétés optiques des polymères non chargés .....	7
1.1.1.1	<i>Détermination de la cristallinité des polymères calandrés.....</i>	<i>8</i>
1.1.1.2	<i>Texture et mise en forme .....</i>	<i>10</i>
1.1.1.3	<i>Détermination de l'indice de réfraction réel des polymères .....</i>	<i>11</i>
1.1.1.4	<i>Détermination des courbes de dispersion de l'indice optique des polymères .....</i>	<i>12</i>
1.1.2	Physico-chimie et propriétés optiques des charges et pigments .....	13
1.1.2.1	<i>Morphologie des pigments minéraux.....</i>	<i>14</i>
1.1.2.2	<i>Indices de réfraction – Courbes de dispersion .....</i>	<i>16</i>
1.1.3	Préparation des polymères chargés .....	19
<b>1.2</b>	<b>Procédés de mise en forme.....</b>	<b>21</b>
1.2.1	Procédé de calandrage et conditions expérimentales.....	21
1.2.2	Rhéologie des polymères dans le procédé de calandrage.....	22
1.2.3	Procédé de grainage mécanique.....	24
1.2.4	Dispersion des pigments après mise en forme.....	25
<b>1.3</b>	<b>Tableau récapitulatif des matériaux calandrés et grainés.....</b>	<b>27</b>
<b>1.4</b>	<b>Propriétés des pigments colorés et mise en forme .....</b>	<b>28</b>
1.4.1.1	<i>Propriétés des pigments colorés .....</i>	<i>28</i>
1.4.1.2	<i>Mise en forme des échantillons colorés.....</i>	<i>29</i>



## Introduction

Avant d'aborder les problématiques d'aspect et la physique des interactions matière-lumière, il semble nécessaire d'introduire dans ce premier chapitre les propriétés physico-chimiques des matériaux qui font l'objet de notre étude : nous avons nous-même déterminé certaines données lorsque cela s'est avéré possible, les autres données étant très largement présentes dans la bibliographie relative aux polymères et charges que nous avons utilisés. Cependant, nous n'avons trouvé aucune référence de travaux analysant du point de vue optique et de la couleur les types de matériaux composites que nous allons présenter : d'une part, les charges que nous avons choisies sont associées la plupart du temps à des polymères différents et d'autre part, la littérature fournit de nombreux cas d'étude optique sur d'autres polymères chargés (PVA chargé en billes de polystyrène [7], méthacrylate (TEGDMA) chargé en particules broyées de verre de baryum et de silice [12], matrice époxy chargé en polyèdres de verre de différentes tailles [13]).

Pour l'analyse des contributions de volume (chapitre 2) et de surface (chapitre 3) à la couleur des matériaux, nous avons retenu deux polymères très transparents, un polyéthylène (PE) et un polychlorure de vinyle (PVC), et des charges présentant une faible absorption, sauf une présentant au contraire une très forte absorption (oxyde de fer). Les propriétés des constituants des matériaux introduiront ce premier chapitre. Ces polymères et composites seront transformés par le procédé de calandrage utilisant des cylindres contra-rotatifs. Le principe et les conditions des procédés de calandrage et de grainage mécanique, retenu pour modifier la topographie de surface des films composites, seront ensuite décrits. Nous verrons que les conditions de mise en forme (températures et vitesse de calandrage notamment) doivent être finement ajustées pour chaque type de polymère, afin de produire un film de belle qualité, avec un état de surface uniforme et sans défaut.

Nous renforcerons finalement les effets de l'absorption par l'utilisation de pigments colorés principalement organiques dans une couche appelée « couche décor ». Les films calandrés chargés en pigments minéraux de faible absorption se superposent à cette couche décor afin de la protéger, mais peuvent influencer son aspect visuel. Les échantillons colorés correspondent à des films polymères peints qui nous permettront d'accroître les variations chromatiques que nous obtiendrons dans les chapitres 2 et 3. Ces échantillons colorés permettront de mieux comprendre et mettre en évidence le rôle de l'illuminant sur la couleur des matériaux (chapitre 4).

## 1.1 Description et propriétés des composants

### 1.1.1 Physico-chimie et propriétés optiques des polymères non chargés

Nous utilisons, pour la préparation des matériaux, deux matrices polymères, l'une de type polychlorure de vinyle (PVC) formulée, et l'autre de type polyéthylène linéaire de très basse densité (PEBD)  $\rho = 0,900$ . Le PVC est un homopolymère obtenu par polymérisation en suspension et commercialisé sous le nom Etinox 630 par la société Ercros (Aiscondel S.A.). La composition du PVC que nous avons formulé (Fig. 1.1) montre la proportion massique importante des plastifiants, de type phtalates, utilisés afin de pouvoir calandrer le matériau et donner une certaine souplesse au film final.

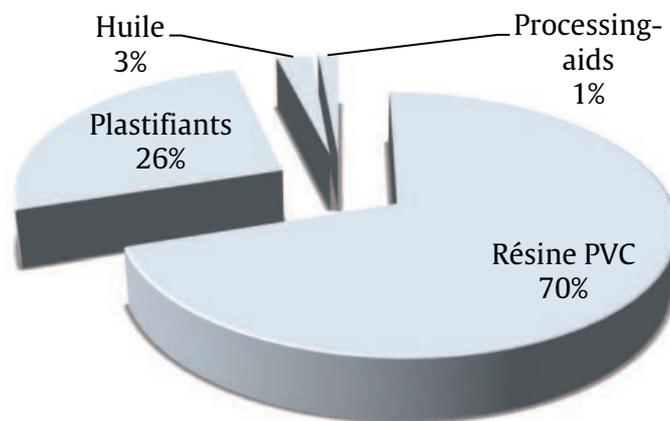


Fig. 1.1 - Composition massique du PVC formulé non chargé

Le polyéthylène est un copolymère linéaire d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine dénommé CLDO de la gamme Clearflex commercialisée par la société Polimeri Europa. Ce polyéthylène a été choisi, après test de différents polyéthylènes, du fait de sa transparence et de la possibilité de le transformer sous forme de film par le même procédé de calandrage utilisé pour le PVC. La transparence d'un polyéthylène décroît avec la densité. En effet, la turbidité (haze) est une fonction croissante de la densité et donc de la cristallinité [14]. Le CLDO a un melt flow index (MFI) de 4 g / 10 min à 190°C sous une charge de 2,16 kg [15], qui caractérise la forte viscosité de ce thermoplastique à l'état fondu. Le MFI est une fonction inverse de la viscosité. Une faible valeur de MFI est plus adaptée à une transformation par calandrage. Ce sont la densité, qui contrôle la transparence, et le MFI, qui contrôle la mise en œuvre du polymère, qui influencent son aspect visuel.

La cristallinité du PE et du PVC sera déterminée par la méthode de diffraction des rayons X, et l'indice de réfraction réel, par réfractométrie d'Abbé. Des données quantitatives issues de la bibliographie compléteront ces résultats en précisant la dispersion optique des polymères.

### 1.1.1.1 Détermination de la cristallinité des polymères calandrés

La diffractométrie des rayons X consiste à envoyer, sur l'échantillon à analyser, un faisceau collimaté monochromatique de longueur d'onde (raie  $K_{\alpha}$  du cuivre  $\lambda_{Cu-K\alpha} = 0,1542$  nm [16]). L'interaction du faisceau lumineux avec la nature cristalline du matériau se caractérise par de la diffusion élastique qui crée des maxima d'amplitude dans les directions où des signaux issus de deux centres diffuseurs sont en phase. La distribution des intensités correspond donc à la distribution des centres diffuseurs et caractérise ainsi l'état cristallin. Elle est obtenue par rotation de l'échantillon selon l'angle  $\theta$  (Fig. 1.2) et l'angle  $2\theta$  du détecteur du diffractomètre dans le demi-plan de diffraction. La loi de Bragg (Eq. (1.1)) permet d'exprimer la condition nécessaire (et non suffisante) sur le chemin optique calculé à partir de la distance inter-centres diffuseurs pour obtenir des interférences constructives [14]. La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer les paramètres de la maille cristalline et le taux de cristallinité. Elle permet de caractériser des grandeurs cristallographiques de dimension nanométrique.

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin\theta}{\lambda} \quad \text{Eq. (1.1)}$$

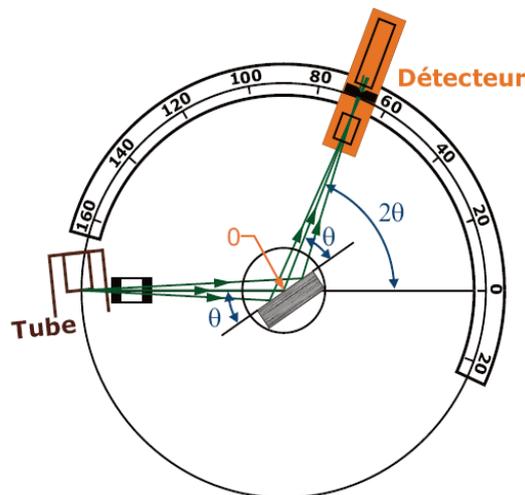


Fig. 1.2 - Schéma de principe du diffractomètre à rayons X [14]

Un diagramme de diffraction (Fig. 1.3), exprimant l'intensité en fonction de l'angle d'observation  $2\theta$ , a été réalisé sur les deux polymères non chargés en utilisant le diffractomètre Xpert'Pro MPD de la société PANalytical. Le polyéthylène présente trois pics de diffraction principaux et une ligne de base traduisant la partie amorphe du matériau. Le PEBD contient une phase cristalline orthorhombique [17], alors que le PVC est amorphe, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'arrangement moléculaire cristallin à grande distance. La distribution des atomes est aléatoire, conduisant à une propagation des ondes sans direction privilégiée [14].

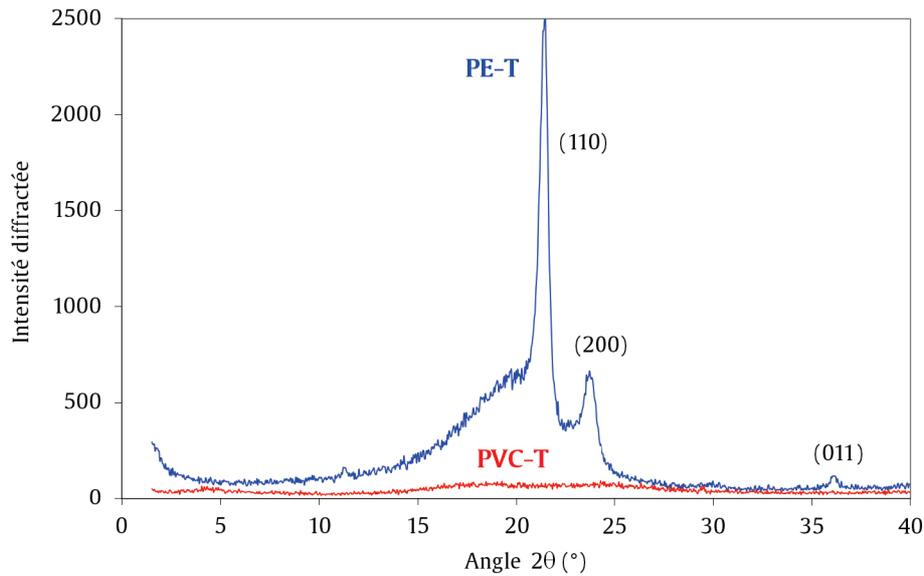


Fig. 1.3 - Diffractogrammes des rayons X des polymères PEBD et PVC témoins (T) non chargés

Pour le PE témoin non chargé, les deux pics (Fig. 1.3) situés à  $2\theta_1 = 21,4^\circ$  et  $2\theta_2 = 23,8^\circ$  correspondent respectivement aux diffractions par les plans (110) et (200). Le pic suivant, plus éloigné situé à  $2\theta_3 = 36,3^\circ$ , correspond au plan (011). La relation géométrique des paramètres de la maille orthorhombique (Eq. (1.2)), où  $h, k, l$  désignent les indices de Miller des plans réticulaires (Tableau 1.1), permet de déterminer les paramètres de maille de la phase cristalline du PEBD non chargé. Les valeurs obtenues pour  $a, b$  et  $c$  (Tableau 1.2) sont très proches des valeurs obtenues par Bunn [17].

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad \text{Eq. (1.2)}$$

Plan	(200)	(110)	(011)
$\theta$ (°)	11,9	10,7	18,15
$d_{hkl}$ (nm)	0,374	0,415	0,248

Tableau 1.1 - Angles de diffraction des rayons X de la phase cristalline du polyéthylène non chargé

Paramètre de maille orthorhombique	a	b	c
Longueur (nm)	0,748	0,499	0,286

Tableau 1.2 - Paramètres de maille de la phase cristalline du polyéthylène non chargé

Il est possible de déterminer le taux de cristallinité du PE, selon la méthode de Hermans et Weidinger [18]. Il est donné par le rapport de l'intensité diffractée par la phase cristalline (pics seuls) sur l'intensité totale diffractée (diffraction + diffusion). Nous avons obtenu un

faible taux de cristallinité  $x_c = 13 \pm 1 \%$ , cohérent avec la très basse densité du PE [19]. En effet, la densité est directement reliée à la cristallinité en appliquant une loi de mélange (Eq. (1.3)), avec la densité de la phase amorphe  $\rho_a = 0,887$  [20], et la densité de la phase cristalline  $\rho_c = 1,008$  [21]. Le taux de cristallinité s'exprime donc :

$$x_c = \left( \frac{\rho - \rho_a}{\rho} \right) \left( \frac{\rho_c}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad \text{Eq. (1.3)}$$

Nous obtenons, à partir de la densité  $\rho = 0,900$  de ce PE, un taux de cristallinité  $x_c = 12,7 \%$ , en accord avec la mesure de diffraction des rayons X. Signalons que cette mesure de cristallinité est très tributaire de la valeur extrapolée pour la valeur de la densité du polymère amorphe ( $0,811 < \rho_a < 0,887$ ) qui fait varier le taux de cristallinité de 35 à 12,7 %. Le faible taux de cristallinité du PE étudié est une clé de la bonne transparence de ce polyéthylène.

### 1.1.1.2 Texture et mise en forme

Les films polymères ont été obtenus par le procédé de calandrage qui peut induire une orientation moléculaire et une texture cristalline. Des clichés de diffraction (Debye-Scherrer) ont été réalisés avec la direction de procédé colinéaire à l'horizontale (Fig. 1.4). Ils sont destinés à révéler une éventuelle texture planaire du film. La texture cristalline du PEBD apparaît clairement, et est à mettre en relation avec la déformation du polymère ( $16 \text{ s}^{-1}$ ) à basse température ( $94^\circ\text{C}$ ) dans la dernière étape du calandrage que nous caractériserons dans la partie suivante (section 1.2). Cet effet couplé de cristallisation après déformation est bien connu et est bien la cause de cette anisotropie cristalline [22]. Par contre le PVC est transformé à haute température ( $155^\circ\text{C}$  d'après section 1.2.1) ce qui permet certainement de relaxer l'orientation moléculaire lors de l'étape de refroidissement. Par conséquent, les deux matériaux diffèrent par leur cristallinité et leur orientation.

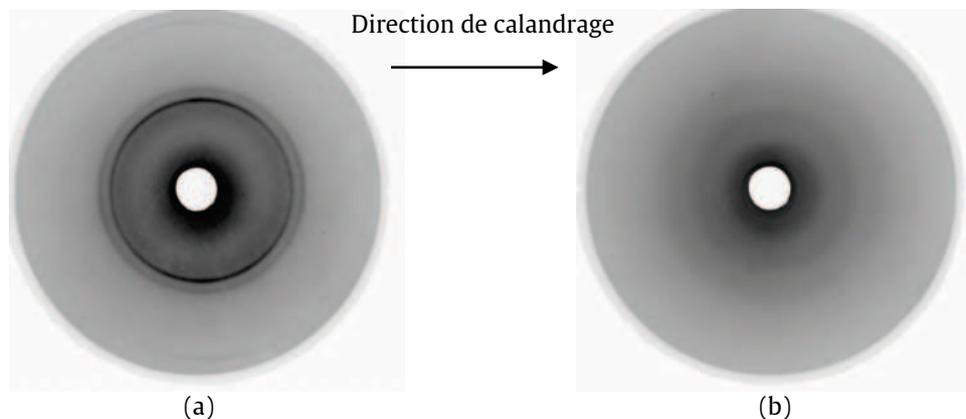


Fig. 1.4 - Clichés de diffraction (Debye-Scherrer) des polymères non chargés : (a), PEBD ; (b), PVC

### 1.1.1.3 Détermination de l'indice de réfraction réel des polymères

L'indice de réfraction réel d'un milieu diélectrique homogène caractérise la vitesse de propagation d'une onde, à une fréquence donnée, par rapport à la vitesse qu'elle aurait dans le vide. Dans le cas général, c'est l'indice de réfraction complexe  $\tilde{n}$  qui est défini (Eq. (1.4)). Sa partie réelle correspond à l'indice optique  $n$  que nous proposons de mesurer dans ce paragraphe, et la partie imaginaire étant appelée indice d'absorption [23]. Dans la suite de la thèse, nous parlerons d'indice de réfraction pour désigner l'indice optique réel.

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + i k(\lambda) \quad \text{Eq. (1.4)}$$

L'indice de réfraction du polymère influe sur la fraction de l'intensité lumineuse réfléchie par une surface lisse, nous le verrons au Chapitre 2 avec les relations de Fresnel, ainsi que sur la réfraction des rayons lumineux aux interfaces matrices/particules. Les lois de comportement optique des matériaux, angulaires et/ou spectrales, s'expriment toutes à l'aide de cette grandeur [23]. Nous avons donc mesuré l'indice de réfraction des deux polymères non chargés (polyéthylène, PVC) à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé de marque Carl Zeiss Jena référence 9247. L'indice est déduit de la condition angulaire de réflexion totale. Cette méthode permet de mesurer des indices de la couche superficielle des matériaux compris entre 1,3 et 1,7, gamme dans laquelle se situent la plupart des polymères transparents [24].

Le réfractomètre d'Abbé est composé de deux prismes et d'une lunette d'observation munie d'un réticule et visant à l'infini. L'échantillon est placé entre les deux prismes avec de l' $\alpha$ -bromo-naphtalène ( $n = 1,657$ ) afin d'assurer un couplage optique du film avec le réfractomètre. L'ensemble peut tourner autour d'un axe orthogonal à la lunette. Le système est alors éclairé par une source étendue de lumière monochromatique type vapeur de sodium (raie à  $\lambda = 589$  nm). La mesure de l'indice consiste à rechercher la condition de réflexion totale. Une mire graduée donne accès à l'indice de réfraction de l'échantillon avec trois décimales de précision. Nous avons obtenu les résultats suivants pour les deux polymères non chargés :

- Polyéthylène :  $n = 1,502 \pm 0,002$  à  $\lambda = 589$  nm

- PVC :  $n = 1,530 \pm 0,001$  à  $\lambda = 589$  nm

L'indice de réfraction des deux polymères est proche, mais le polyéthylène a un indice de réfraction significativement inférieur à celui du PVC. Ceci aura une importance lors de l'incorporation des particules de charges (section 1.1.2). Cette mesure n'a cependant été effectuée qu'en lumière monochromatique. Or l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde incidente (Eq. (1.4)). Nous compléterons donc ces données expérimentales par les

variations de l'indice en fonction de la longueur d'onde, caractérisées par les propriétés de dispersion du milieu, obtenues à partir de notre bibliographie moyennant quelques hypothèses.

#### 1.1.1.4 Détermination des courbes de dispersion de l'indice optique des polymères

Le PVC étant formulé, dans le cas d'un mélange homogène, chaque constituant apporte a priori sa propre contribution à l'indice de réfraction que nous avons mesuré précédemment. Compte-tenu du diagramme de composition massique (Fig. 1.1), les deux constituants principaux sont le polymère PVC de base et un plastifiant, le DINP (di-isononyl-phtalate). L'indice de réfraction étant lié à la propagation de la lumière dans le milieu, ce sont les concentrations volumiques qui importent dans la détermination des propriétés optiques du mélange homogène. Le taux massique de DINP de 25% (75% de PVC) correspond ainsi à un taux volumique de 32% de DINP, compte-tenu de la densité de 0,972 du DINP [25] à 25°C et de la densité de 1,40 de l'homopolymère PVC [26].

A défaut d'avoir pu trouver l'indice de réfraction du DINP, nous avons déterminé les courbes de dispersion du DOP (di-octyl-phtalate) et du PVC à partir de leurs constantes de Hamaker [27] : néanmoins, nous avons vérifié dans la base [25] que les indices optiques donnés pour une longueur d'onde de référence étaient identiques pour le DINP (1,484 +/- 0,001) et le DOP (1,485 +/- 0,001). Les courbes de dispersion du DOP et du DINP se superposent donc dans le domaine visible. Nous avons ensuite appliqué une loi de mélange pour obtenir la courbe de dispersion du PVC formulé avec plastifiant DINP (Fig. 1.5).

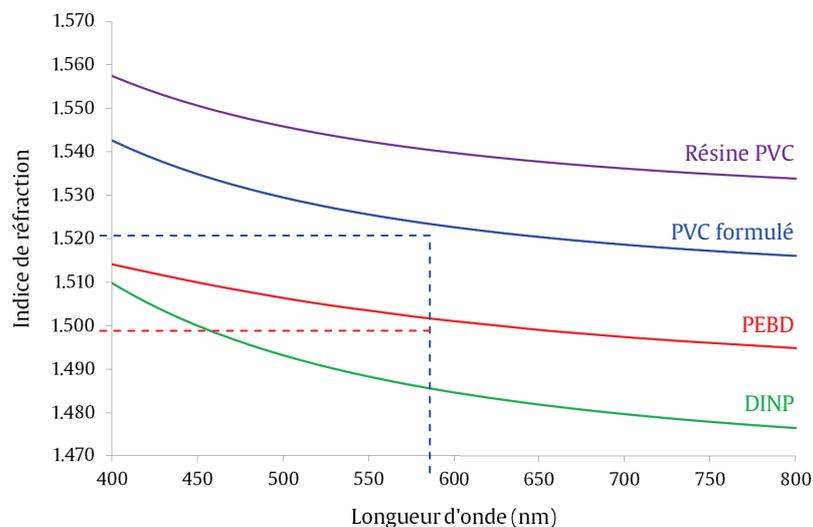


Fig. 1.5 - Courbes de dispersion de l'indice optique du DINP (plastifiant majoritaire), de la résine PVC de base, du PVC formulé et du polyéthylène

L'indice optique à 589 nm ( $1,524 \pm 0,001$ ) s'approche de la valeur mesurée par réfractométrie ( $1,530 \pm 0,001$ ). Celle du PE est bien identique, à 589 nm ( $n = 1,502$ ), à la valeur que nous avons déterminée par réfractométrie. Dans tout le domaine visible, l'indice de réfraction du PEBD obtenu à partir de la bibliographie [28] est bien inférieur à celui du PVC (Fig. 1.5).

Cette information est très importante pour notre analyse, car nous utiliserons dans la suite du mémoire, pour caractériser la couleur des matériaux, des sources de lumière blanche (polychromatique) : la contribution de chaque longueur d'onde aura donc une influence sur les interactions matériau/lumières résultantes et donc sur la couleur (section 2.4.3).

### 1.1.2 Physico-chimie et propriétés optiques des charges et pigments

Pour des raisons de stabilité thermique aux températures des procédés de mise en forme, nous avons préféré l'usage de charges minérales à celui de pigments organiques. Nous tenons à préciser dès à présent, pour éviter toute confusion, que nous ne ferons pas systématiquement la distinction entre les termes « charge » et « pigment », les particules de charge pouvant être considérées comme des pigments puisque nous le verrons dans le Chapitre 2, elles sont responsables en partie de la couleur des matériaux. Le terme de charge est en effet couramment réservé à l'usage de particules en dispersion pour certaines applications mécaniques de renforcement de polymères et de stabilité dimensionnelle : ce sont les mêmes particules que nous employons dans nos recherches, mais ce sont uniquement les propriétés optiques des matériaux composites (ou « chargés ») décrits en section 1.1.3 qui nous intéressent dans la compréhension de la couleur.

Nous avons choisi deux types de particules qui se présentent sous la forme de poudres incolores à l'œil nu (calcite et kaolin), ainsi qu'un oxyde de fer noir également sous forme de poudre très fine. Un quatrième pigment minéral a été utilisé en raison de son faible coût et sa facilité à être broyé puis tamisé pour obtenir différentes tailles : il s'agit de particules d'alumine, étudiées avec quatre granulométries [29]. Les principales informations relatives à ces pigments sont rassemblées dans le Tableau 1.3.

La calcite correspond à un carbonate de calcium de formule  $\text{CaCO}_3$  [30], le kaolin est un aluminosilicate de formule  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  contenant 50% de silice  $\text{SiO}_2$  et 35 % d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (composition déterminée par fluorescence des rayons X par le fabricant [31] ), et le pigment noir est un oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  appelé magnétite [32].

Pigment	Calcite	Kaolin	Oxyde de fer	Alumine
Fabricant	OMYA	Imerys	Lanxess	Treibacher Schleifmittel
Dénomination commerciale	BL20	Polwhite-E	Bayferrox 318	Alodur ZWSK et WSK
Formule chimique	$\text{CaCO}_3$	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Densité	2,7	2,6	4,6	3,98

Tableau 1.3 - Données relatives aux quatre pigments : calcite, kaolin et oxyde de fer III

### 1.1.2.1 Morphologie des pigments minéraux

Les quatre types de pigments ont été caractérisés au microscope électronique à balayage (MEB) de référence FEI XL30 en mode environnemental. La nature et l'énergie des électrons émis permettent d'obtenir des informations, en électrons secondaires, sur la géométrie 3D de l'échantillon, et en électrons rétro-diffusés, sur la composition chimique par le numéro atomique des atomes présents. Le détecteur utilisé pour la calcite (Fig. 1.6a) permet de mesurer le flux d'électrons rétro-diffusés à une tension d'accélération de 15 kV.

Pour le kaolin, l'alumine et l'oxyde de fer, nous avons utilisé le MEB ZEISS Supra 40 FEG (« Field Emission Gun » : canon à émission de champ) qui permet d'avoir des images à plus grande résolution. Avec des tensions d'accélération de 1 kV (kaolin) et de 3 kV (oxyde de fer), le détecteur d'électrons secondaires a été cette fois utilisé.

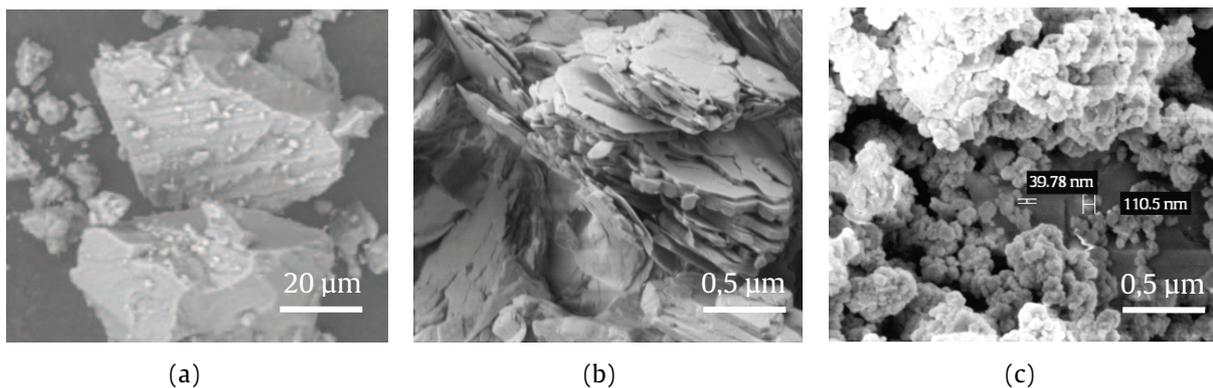


Fig. 1.6 - Images de microscopie électronique à balayage des trois types de pigments : (a), Calcite (électrons rétrodiffusés) ; (b), Kaolin (électrons secondaires) ; (c), Oxyde de fer (électrons secondaires)

Les particules de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) sont de forme polyédrique, avec des facettes et des arêtes vives. Leurs tailles caractéristiques sont comprises entre 5 et 50  $\mu\text{m}$  (Fig. 1.6a). De plus, les particules de calcite précipitée sont de taille inférieure, s'échelonnant entre 0.01 et 5  $\mu\text{m}$  [33]. Nous en déduisons que les charges de calcite utilisées sont obtenues par broyage et non par

précipitation. L'analyse par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy = Analyse dispersive en énergie) de ces charges montre bien la présence de calcium, d'oxygène et de carbone, cohérente avec la composition donnée par le fabricant.

Les particules de kaolin (Fig. 1.6b) sont de taille inférieure à celles de calcite, avec une dimension caractéristique médiane de particule aux environs de 3  $\mu\text{m}$  (Fig. 1.7) donnée par le fabricant [31], cohérente avec l'observation MEB. De plus, le kaolin a une structure plaquettaire sous la forme d'empilements de feuillets de forme quasi-hexagonale [34].

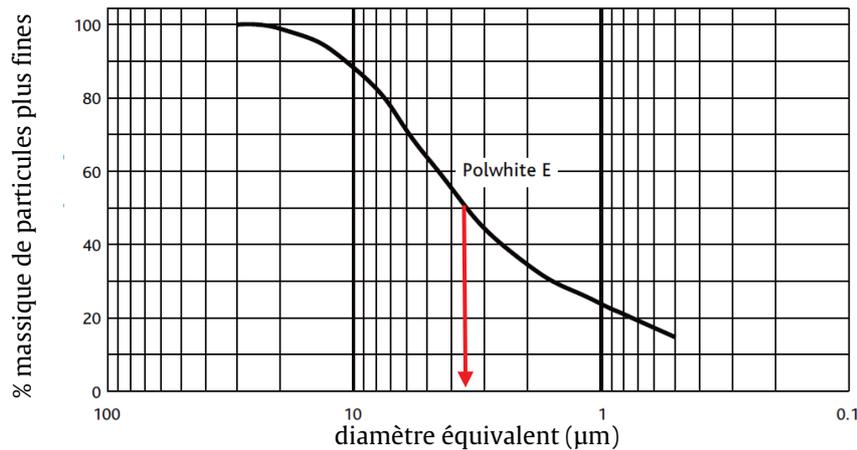


Fig. 1.7 - Courbe de granulométrie du kaolin type Polwhite-E [31]

La morphologie de l'oxyde de fer (Fig. 1.6c) correspond davantage à des agglomérats d'éléments submicroniques, assimilables à des sphères, de diamètre caractéristique de l'ordre de la centaine de nm. L'analyse EDS de ces particules met bien en évidence la présence des éléments fer et oxygène, dans des proportions cohérentes avec la structure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Pigments d'alumine	ZWSK F230	ZWSK F500	ZWSK F1200	WSK 3000
Taille max. à 3% ( $\mu\text{m}$ )	82	25	7	0,9
Taille caractéristique médiane à 50% ( $\mu\text{m}$ )	53,0 +/- 3,0	12,8 +/- 1,0	3,0 +/- 0,5	0,55 +/- 0,05
Taille min. à 94% ( $\mu\text{m}$ )	34	5	1	0,25

Tableau 1.4 - Granulométries des quatre types de pigments d'alumine [29]

L'analyse MEB des quatre granulométries des particules d'alumine confirme les différences de tailles données par le fabricant (Tableau 1.4). La morphologie polyédrique des particules, comme celles de calcite, traduit le procédé de broyage dont elles sont issues après chauffage en four à 2100°C puis refroidissement brutal [29].

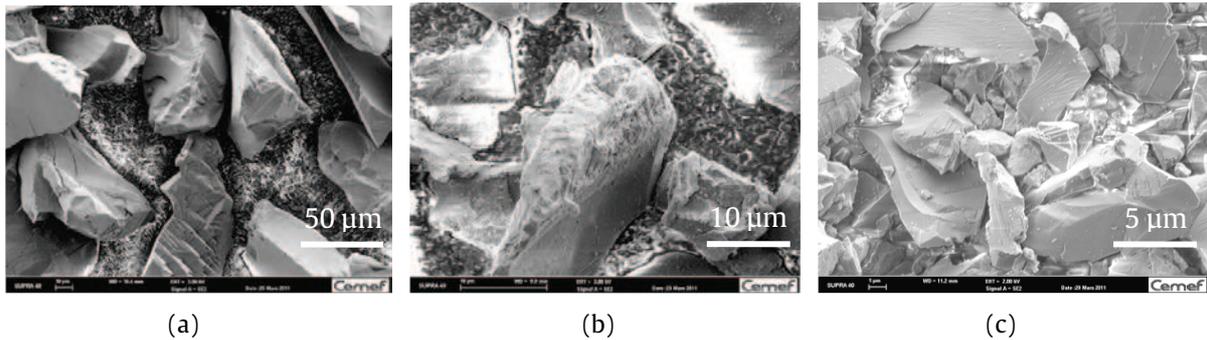


Fig. 1.8 - Images de microscopie électronique à balayage des trois tailles d'alumine type ZWSK : (a), F230 ; (b), F500 ; (c), F1200

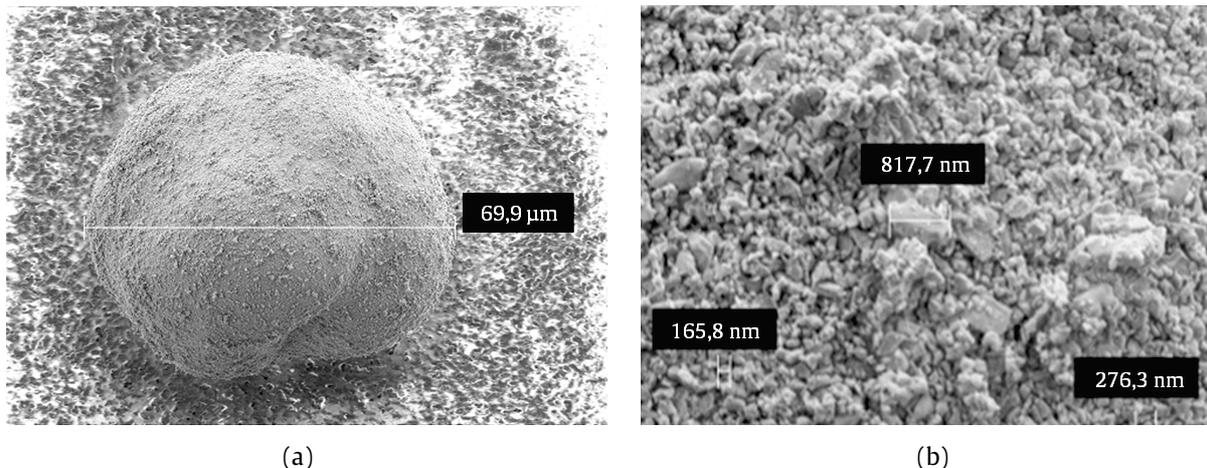


Fig. 1.9 - Images de microscopie électronique à balayage de la plus petite taille d'alumine WSK : (a), Image d'un agglomérat seul ; (b), Agrandissement : particules broyées d'alumine

L'observation au MEB (Fig. 1.8) permet de s'assurer que le principal paramètre variable parmi les quatre références des particules d'alumine est la taille. Les morphologies et compositions chimiques sont identiques puisque les particules proviennent du même procédé, avant d'avoir été séparées par tamisage. Les plus petites particules (WSK 3000), de morphologie polyédrique à l'échelle individuelle, se présentent sous la forme d'agglomérats sphériques de diamètre 70 µm (Fig. 1.9a). Ces agglomérats sont très gros devant la taille réelle des particules broyées : 0,55 µm de taille moyenne selon le fabricant, cohérent avec les quelques centaines de nm observées (Fig. 1.9b) au MEB.

### 1.1.2.2 Indices de réfraction – Courbes de dispersion

De même que pour les polymères non chargés, il est nécessaire de connaître les valeurs et variations des indices optiques des quatre pigments dans le domaine de longueur d'onde [400 nm ; 800 nm] qui nous intéresse. Nous ne donnerons pas l'expression de l'indice

de réfraction complexe de la calcite car nous n'avons pas trouvé la valeur exacte de son indice d'absorption pour une longueur d'onde donnée : néanmoins, ces particules sont très peu absorbantes [35], et leur absorption  $k$  est négligeable en comparaison de celle du pigment d'oxyde de fer ( $k = 1,145$  à  $589$  nm). La loi de dispersion de Sellmeier [27] permet de calculer avec Eq. (1.5) les variations de l'indice optique d'un matériau diélectrique, par la donnée de réels ( $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ ). Les coefficients de la loi de Sellmeier (Tableau 1.5) sont issus de la bibliographie pour la calcite [36] et l'alumine [37]. Les courbes de dispersion de l'indice optique sont données directement par la bibliographie pour l'oxyde de fer [38] et le kaolin [39]. La Fig. 1.10 présente les courbes de dispersion optique calculées pour chaque type de pigment.

$$n(\lambda) = \sqrt{\frac{a_1\lambda^2}{\lambda^2 - a_2^2} + \frac{a_3\lambda^2}{\lambda^2 - a_4^2} + \frac{a_5\lambda^2}{\lambda^2 - fa_6^2} + 1} \quad \text{Eq. (1.5)}$$

<b>Coefficients de Sellmeier pour <math>\lambda</math> en <math>\mu\text{m}</math></b>	<b><math>a_1</math></b>	<b><math>a_2</math></b>	<b><math>a_3</math></b>	<b><math>a_4</math></b>	<b><math>a_5</math></b>	<b><math>a_6</math></b>
<b>Calcite ordinaire</b>	0,8559	0,0588	0,8391	0,141	0,0009	0,197
<b>Calcite extraordinaire</b>	1,0856	0,07897	0,0988	0,142	0,317	11,468
<b>Alumine ordinaire</b>	1,43135	0,07266	0,65055	0,119324	5,3414	18,0283
<b>Alumine extraordinaire</b>	1,50398	0,07403	0,5507	0,121653	6,59274	20,0723

Tableau 1.5 - Coefficients de dispersion de Sellmeier pour la calcite et l'alumine

Notons que la calcite présente une très forte biréfringence pour toute fréquence de l'onde incidente, la biréfringence étant une différence d'indice optique mesurée dans deux directions du matériau [40] : une direction particulière appelée axe optique, dans laquelle l'indice est dit ordinaire, et une direction orthogonale à l'axe optique pour laquelle l'indice est dit extraordinaire et prend des valeurs différentes. Il y a donc double réfraction, et ce phénomène est particulièrement visible dans des structures cristallines telles que la calcite, qui sont ainsi qualifiées d'anisotropes du point de vue optique. Deux courbes de dispersion (Fig. 1.10) correspondent ainsi à la calcite.

L'alumine est également biréfringente, mais l'écart entre ses indices ordinaire et extraordinaire est très faible dans le visible :  $\Delta n < 0,01$ . Les courbes correspondant aux deux indices sont très voisines, donc nous considérerons seulement l'indice moyen de l'alumine dans la suite des travaux. Il est bien supérieur à ceux des autres pigments de la Fig. 1.10. Le kaolin quant à lui peut être considéré comme isotrope. Son indice de réfraction est compris entre les indices de la calcite.

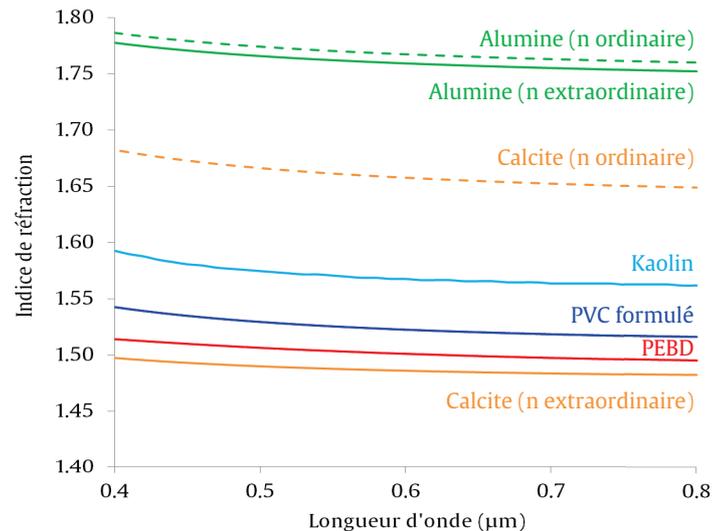


Fig. 1.10 - Courbes de dispersion des polymères et des particules de calcite, d'alumine et de kaolin

Ces valeurs sont à comparer avec celles des polymères (section 1.1.1). L'indice du PE est proche de l'indice extraordinaire  $n_e$  de la calcite (écart de 0,16), tandis que l'écart d'indice entre l'indice ordinaire  $n_o$  de la calcite et les deux polymères est important : les rayons lumineux subissent donc une réfraction importante aux interfaces entre polymère et calcite lorsqu'ils sont polarisés perpendiculairement à la direction ordinaire. De même, l'écart d'indice kaolin-PE est deux fois plus élevé que l'écart d'indice kaolin-PVC. Les résultats du Chapitre 2 nous permettront de mieux comprendre l'importance de ces valeurs relatives d'indice.

Afin de comparer ces résultats avec les données de l'oxyde de fer III [38], nous donnons les indices optiques de la calcite et de l'alumine, et l'indice de réfraction complexe du kaolin pour la radiation monochromatique à  $\lambda = 589 \text{ nm}$  d'après Fig. 1.10. L'absorption de la calcite, inférieure à celle du kaolin, est supposée quasi-nulle [41].

- Calcite :  $n_o = 1,658$  ,  $n_e = 1,486$  ,  $\Delta n = 0,172$
- Alumine :  $n_o = 1,768$  ,  $n_e = 1,760$  ,  $\Delta n = 0,008$
- Kaolin :  $n = 1,568 + 0,00656 i$
- Oxyde de fer III :  $n = 2,148 + 1,145 i$

L'oxyde de fer a un indice optique largement supérieur à ceux des autres pigments : la réfraction aux interfaces pigment/matrice sera donc très forte dans le cas de l'oxyde de fer par rapport aux autres pigments. De même, son coefficient d'absorption est extrêmement élevé en comparaison, et ce dans tout le domaine visible (Fig. 1.11a). Le kaolin est, en revanche, très peu absorbant ( $k_{\text{oxyde de fer}} / k_{\text{kaolin}} > 174$ ) : ces données nous permettent d'emblée de prévoir que les deux types de pigments ne seront pas introduits dans les mêmes concentrations volumiques de façon à éviter de travailler avec des matériaux totalement noirs et opaques. L'absorption du kaolin (Fig. 1.11b) est faible dans le domaine visible [39].

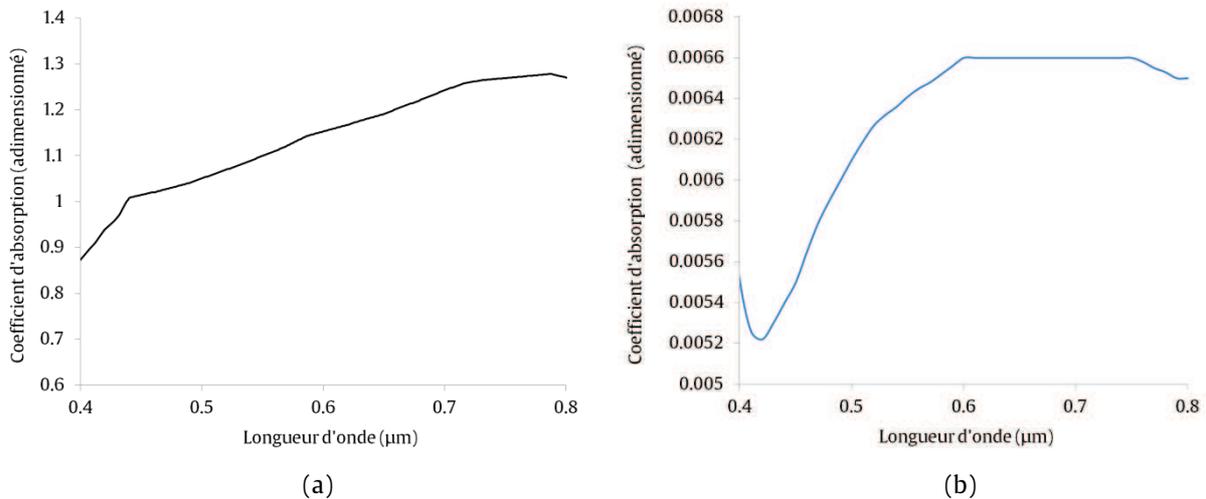


Fig. 1.11 - Spectres d'absorption dans le domaine visible : (a), Oxyde de fer III [38] ; (b), Kaolin [39]

L'amplitude maximale de variation du coefficient d'absorption du kaolin dans le domaine visible (Fig. 1.11b) est sensiblement supérieure à 20%, ce qui est loin d'être négligeable du point de vue optique. De plus, nous remarquons que les faibles longueurs d'onde (le bleu) sont moins absorbées par le kaolin. Pourtant, les particules apparaissent blanc opaque à l'œil nu et sont même qualifiées d'incolore par le fabricant [31]. Nous approchons de la problématique qui nous intéressera par la suite, mais nous pouvons déjà affirmer que le matériau n'a pas de couleur « en soi » : la couleur, nous le verrons, dépend d'un ensemble complexe de facteurs liés au matériau, à sa mise en forme et à l'éclairage. Dans ce cas présent, si nous percevons les particules de kaolin comme blanches, c'est parce que les propriétés optiques du kaolin observé sous forme de poudre sont différentes de celle de particules individualisées ou mélangées en solution. La diffusion lumineuse dans le cas particulier des poudres peut être expliquée par le modèle de Melamed, qui a été décrit et amélioré par Garay dans sa thèse de Doctorat [42].

On comprend dès lors que les propriétés optiques de particules de kaolin dispersées dans un polymère donné ne seront pas directement transposables d'après la seule connaissance de l'absorption du pigment individualisé ou comme matière première sous forme de poudre. Nous expliquerons donc dans la partie suivante la préparation et la dispersion des pigments avant d'aborder ensuite la mise en forme des films.

### 1.1.3 Préparation des polymères chargés

Les constituants présentés précédemment sont tous à l'état de poudres (PVC et charges), granulés (polyéthylène) ou liquide (plastifiants) dans les conditions normales de

température et de pression. L'ordre du mélange importe peu du point de vue physico-chimique, mais pour la commodité de la préparation, nous introduisons d'abord les poudres avant d'ajouter au centre du récipient les liquides une fois tous les constituants pesés. La masse totale de chaque formulation est de l'ordre de 5 kg, valeur choisie en raison de la taille du mélangeur externe utilisé (Fig. 1.12). Les pigments de calcite et kaolin sont introduits dans des concentrations volumiques s'échelonnant de 1 à 13% tandis que les concentrations de l'oxyde de fer sont comprises entre 0.01 et 0.3% vol. Deux concentrations (1 et 2% vol.) en alumine, quelle que soit la taille des particules, sont introduites dans les polymères.

Les polymères vierges n'ayant pas la même densité (1.1.1), la masse du même pigment sera bien évidemment différente selon s'il est introduit dans le PE ou dans le PVC : cette remarque est essentielle car nous comparerons, dans les chapitres 2 et 3, les résultats expérimentaux entre les deux polymères à concentrations volumiques identiques en pigment. Nous ne détaillons pas dans cette partie les différentes formulations car un tableau récapitulatif des matériaux après mise en forme sera donné en fin de chapitre (section 1.3).

Une première phase de mélange est opérée manuellement à la spatule durant la préparation des matériaux PVC, de façon à faciliter l'incorporation des plastifiants dans les solides. Ensuite, chaque formulation est homogénéisée (Fig. 1.12) par un mélangeur externe (c'est-à-dire qu'il ne comporte pas de chambre fermée) chauffé à la vapeur à une température telle que les polymères chargés soient à l'état fondu : une température de 172 °C à été mesurée à la surface du PVC et 155°C pour le PE à cette étape de mélange, pendant 10 minutes.

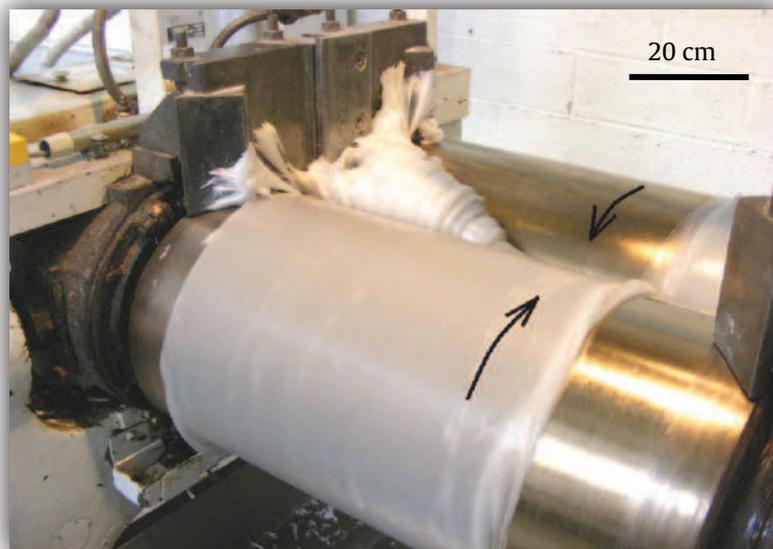


Fig. 1.12 - Photographie d'une formulation PE homogénéisée par mélangeur externe (les flèches indiquent le sens de rotation des cylindres)

## 1.2 Procédés de mise en forme

### 1.2.1 Procédé de calandrage et conditions expérimentales

Afin d'obtenir des films de polymère chargé d'épaisseur contrôlée, les préparations sont transférées manuellement du mélangeur externe vers une calandre du centre R&D de Tarkett. Le procédé industriel s'opère en continu avec bien souvent une étape d'extrusion dans une filière située en amont du calandrage. La calandre est constituée de trois cylindres chauffés à la vapeur, d'aspect très lisse et brillant (Fig. 1.13) sans qu'une caractérisation de la rugosité ait pu être menée, et dont la température, la vitesse de rotation et l'entrefer sont ajustés différemment, afin de favoriser l'écoulement et l'étirement de la matière par friction dans le procédé. Outre le sens de rotation des cylindres, la Fig. 1.13a montre l'existence d'un bourrelet de matière à l'état fondu situé en amont de l'entrefer des cylindres 2 et 3 : ce bourrelet est caractéristique de l'étape de calandrage, faisant intervenir des écoulements de recirculation [43], très complexes à appréhender et ne faisant pas l'objet de notre travail. Cependant, la géométrie et la vitesse du procédé ont permis d'effectuer une prédiction de la vitesse de déformation moyenne entre les cylindres 2 et 3 pour les deux polymères non chargés. Si la calandre est la même, les vitesses et les températures sont adaptées à la nature du polymère, et l'épaisseur des films est mesurée (Fig. 1.13b) après le cylindre « froid » (à température ambiante) pour ajuster sa valeur à  $300 \pm 20 \mu\text{m}$ .

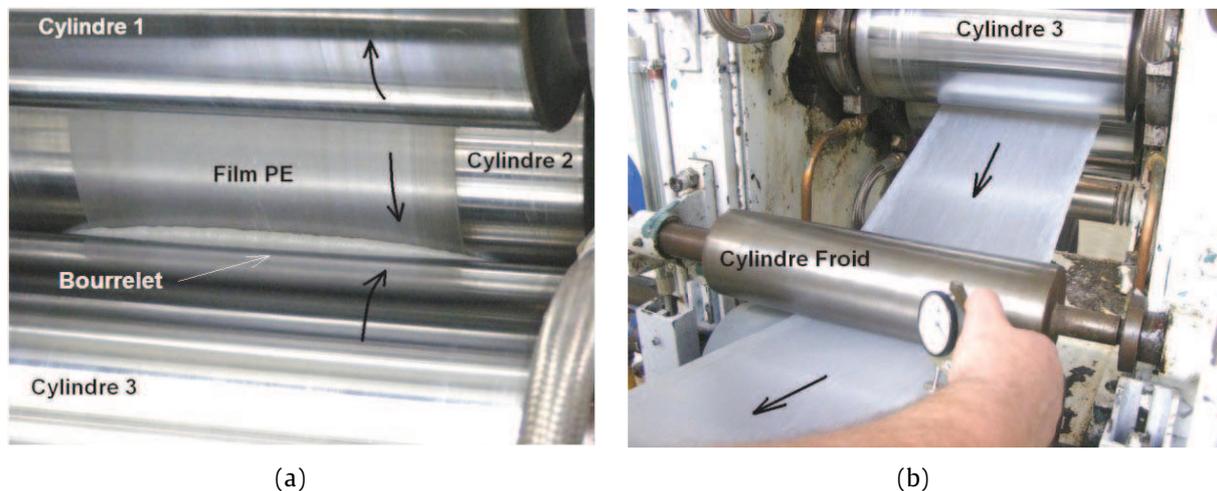


Fig. 1.13 - Photographie d'un matériau à base de Polyéthylène (PE) à l'état fondu : (a), dans le procédé de calandrage ; (b), en sortie de la calandre avec contrôle manuel de l'épaisseur du film

Le Tableau 1.6 précise les paramètres expérimentaux de mise en forme pour les deux polymères. L'écoulement des polymères entre les cylindres provoque cependant un échauffement. Mais dans la plupart des cas, la température de transformation du polymère est proche de la température de régulation des cylindres [43].

Paramètres du calandrage	Cylindre 1	Cylindre 2	Cylindre 3
PE : Vitesse (m/min)	3,8	5,1	6,0
PE : Température (°C)	102	102	95
PVC : Vitesse (m/min)	2,4	2,8	3,3
PVC : Température (°C)	161	160	155

Tableau 1.6 - Vitesses et températures dans le procédé de calandrage pour le PE et le PVC

Le calcul de la vitesse de déformation moyenne consiste, pour chaque polymère non chargé, à appliquer une méthode des tranches [43] en considérant la variation locale d'épaisseur sans glissement au niveau des cylindres. De nature purement géométrique, cette méthode fait intervenir le rayon des cylindres (15 cm), l'entrefer (0,26 mm) et la vitesse de production du film en sortie de calandre. La vitesse de déformation croît jusqu'à atteindre une vitesse maximum à 0,12 mm en amont du point d'épaisseur minimale. Ce calcul est très simplifié car il ne considère pas les phénomènes complexes qui ont lieu en amont de ce point, dans le bourrelet (Fig. 1.13a). Néanmoins, en première approximation, il permet de déterminer la vitesse maximale de déformation dans l'entrefer à partir des paramètres de calandrage (Tableau 1.6) :  $8,7 \text{ s}^{-1}$  pour le PVC ( $V = 3,3 \text{ m/min}$ ) et  $15,6 \text{ s}^{-1}$  pour le PE ( $V = 6,0 \text{ m/min}$ ) (Annexe A).

### 1.2.2 Rhéologie des polymères dans le procédé de calandrage

Il est important de maîtriser les paramètres de mise en forme des polymères afin de calandrer un film qui ne colle pas aux cylindres avec un état de surface sans défauts. Le PVC étant formulé, nous n'avons a priori pas connaissance de ses propriétés rhéologiques. Les rhéologies des deux polymères non chargés ont été mesurées sur un rhéomètre plan-plan (Ares) à différentes températures et vitesses de déformation dans le domaine linéaire. Ce rhéomètre applique une contrainte de cisaillement par rotation relative de deux disques de 20 mm de diamètre distants de 1 mm pour différentes températures du polymère à l'état fondu. La température est limitée à 120°C pour le PE car, à 110°C dans les conditions de mesure, il commence à cristalliser. Les fréquences de cisaillement moyen sont comprises entre 0,1 et 100  $\text{s}^{-1}$ . Nous avons appliqué le principe de superposition de Cox-Merz liant le taux de cisaillement à la fréquence pour définir l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement (Fig. 1.14) pour le PE et le PVC non chargés.

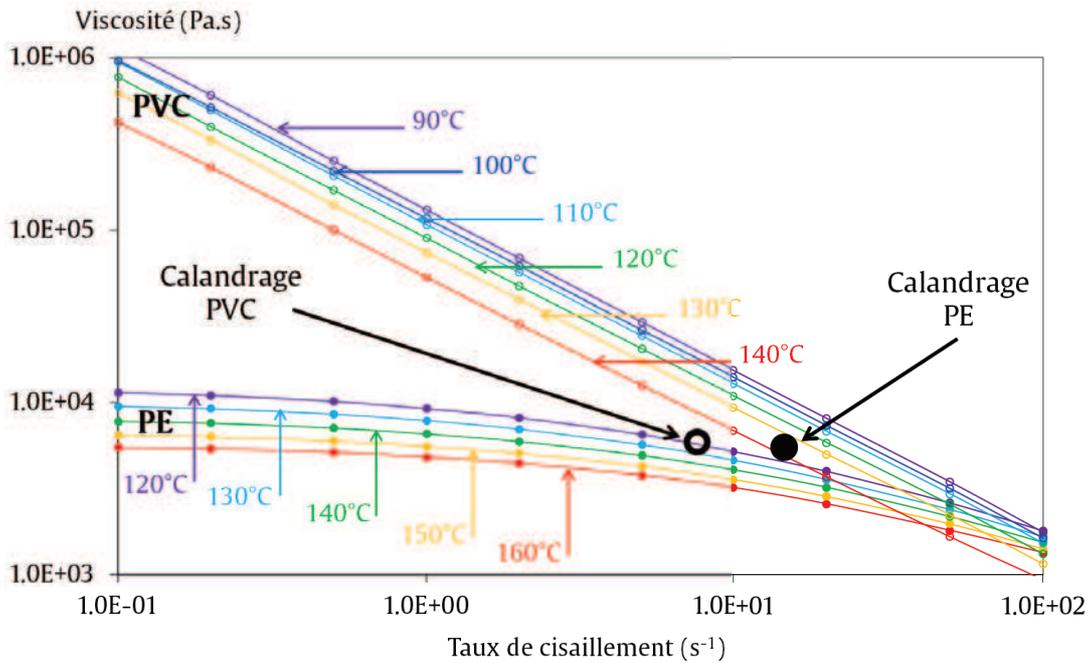


Fig. 1.14 - Evolution de la viscosité du PE et du PVC non chargés en fonction du taux de cisaillement pour différentes températures

Le PE a un comportement newtonien à faible taux de cisaillement et faiblement pseudo-plastique à plus fort taux. En revanche, le PVC présente un comportement pseudo-plastique avec une forte dépendance dans tout le domaine de température exploré. Ces deux polymères aux comportements très significativement différents sont transformés sur la même calandre mais à des températures différentes (Tableau 1.6).

Nous avons déterminé précédemment (section 1.2.1) la vitesse de déformation maximale dans le dernier cylindre pour les conditions de procédé. Il est possible de reporter (Fig. 1.14) les points de fonctionnement (température et taux de cisaillement) pour les deux polymères, sachant que nous nous référons aux températures moyennes mesurées (Tableau 1.6). Les valeurs ont été extrapolées à plus haute température (PVC) et plus basse température (PE) que celles explorées en rhéologie du fait des risques respectifs de cristallisation (PE) et de dégradation (PVC). Nous obtenons sensiblement la même viscosité de 5 kPa.s environ pour les deux polymères dans le procédé. Il semble donc que ce soit la viscosité qui conditionne largement le réglage en température et vitesse des cylindres de la calandre. Nous retrouvons le critère de choix de MFI pour le PE dans le calandrage (section 1.1.1).

### 1.2.3 Procédé de grainage mécanique

Nous avons présenté les propriétés des deux polymères et les différentes compositions de volume (1.1.1 et 1.1.2), mais la mise en forme de la surface intervient également dans le procédé, et comprendre l'influence de la surface sur la couleur fait partie de nos objectifs (Chapitre 3). En sortie de calandre, les films polymères ont un état de surface essentiellement conditionné par la rugosité du dernier cylindre. Afin d'obtenir une variabilité contrôlée au niveau de la topographie de surface, certains films polymères chargés et non chargés ont subi une étape de grainage.

Différentes solutions techniques peuvent être envisagées en fonction de la nature du matériau et de l'échelle de rugosité souhaitée pour conférer au matériau une topographie particulière. Elles s'appuient sur des méthodes des plus artisanales et traditionnelles (un exemple de guillochage sur métaux sera présenté en introduction de chapitre 3) jusqu'aux outils industriels. L'objectif n'est pas d'en dresser une liste exhaustive qui serait certainement très longue. Nous avons testé deux techniques de grainage des films polymères calandrés. La première utilise une presse hautes fréquences (HF), générant un champ électrique à la fréquence 27,12 MHz [44]. Ce champ traverse le polymère placé entre deux moules en élastomère de silicone (moule rouge en FIG. 1.15) dont l'un présente une topographie spécifique, l'ensemble étant compris entre deux électrodes : le principe est de transférer la rugosité du moule en échauffant le matériau par agitation moléculaire, en maintenant une pression constante sur les deux faces durant quelques secondes. L'intérêt de cette technique est d'offrir une grande diversité de topographies, les moules étant simples et peu coûteux à fabriquer. Les matériaux PVC obtenus présentaient un excellent transfert de rugosité, ce qui n'était néanmoins pas le cas des matériaux PE : en effet, cette technique s'applique seulement à certains polymères dont les molécules présentent un moment dipolaire important [45], ce qui n'est pas le cas des polyéthylènes qui sont des polymères essentiellement apolaires [46].

Nous avons donc travaillé avec une seconde technique de grainage mécanique qui s'applique aussi bien pour le PE que pour le PVC. Le choix des différentes topographies est bien moindre, car il s'agit d'utiliser des cylindres métalliques dits « graineurs » dont la rugosité et les motifs



Fig. 1.15 - Film PVC calandré sur moule de presse hautes fréquences

de surface sont usinés au laser : chaque pièce représente donc un certain coût, et la gamme de topographies dont nous disposons n'est pas aussi diversifiée que par la méthode de pressage HF. De même que ceux de la calandre, ces cylindres sont chauffés à la vapeur à une température ajustée en fonction du polymère, de façon à le réchauffer suffisamment après passage au four pour permettre un bon transfert de rugosité. Les films sont placés entre le cylindre graineur et le cylindre presseur (FIG. 1.16) entraîné en rotation. Il maintient la pression constante pendant le déplacement de la ligne de contact le long de la surface à grainer.



Fig. 1.16 - Photographie du procédé de grainage mécanique (largeur = 1 m)

Afin de ne pas multiplier inutilement les expérimentations, seule une sélection parmi les polymères chargés précédemment introduits a subi une opération de grainage : trois concentrations en pigment (1%, 3.7% et 13%) en plus des témoins polymères non chargés ont été grainés avec deux cylindres graineurs présentant une topographie de type A et une autre de type B. L'aspect et la connaissance des topographies seront abordés plus en détail dans le Chapitre 3. L'ensemble des matériaux grainés et non grainés qui seront étudiés dans les quatre premiers chapitres de ce travail de thèse est rassemblé en section 1.3.

#### 1.2.4 Dispersion des pigments après mise en forme

Une observation par microscopie optique en transmission des matériaux calandrés après refroidissement permet d'analyser l'état de dispersion des pigments présentés en section 1.1.2. La procédure d'acquisition des clichés de microscopie sera présentée en section 2.3.1. Les clichés (Fig. 1.17 et Fig. 1.18) sont donnés dans le cas du PVC seulement, mais les observations mènent aux mêmes conclusions dans le cas des films polyéthylène chargés après calandrage.

Nous pouvons reconnaître la morphologie des particules de calcite (Fig. 1.17a) et d'alumine (Fig. 1.18a) mise en évidence au MEB (Fig. 1.6a et Fig. 1.8) ; en revanche, nous reconnaissons plus difficilement (Fig. 1.17b) les particules de kaolin de taille inférieure : en effet, comme nous l'avons vu (Fig. 1.6b), le kaolin est constitué de feuillets minces (d'épaisseur nettement inférieure au micron) susceptibles de se séparer lors de la dispersion dans la matrice polymère. L'étape de mélange par mélangeur externe a certainement permis de disperser les pigments de calcite et de kaolin avant calandrage.

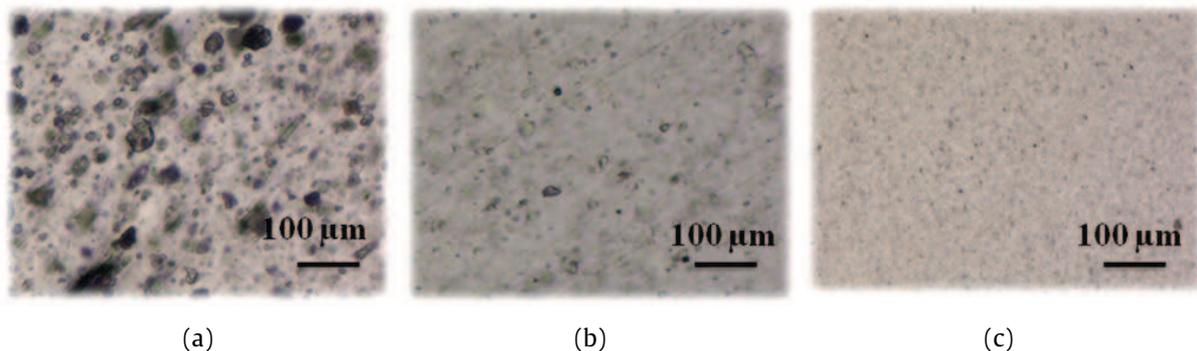


Fig. 1.17 - Microscopie optique en transmission de l'état de dispersion des pigments après calandrage des films PVC chargés : (a), calcite ; (b), kaolin ; (c), oxyde de fer

Quant au pigment d'oxyde de fer noir (Fig. 1.17c), une observation à une échelle plus fine par microscopie permet de conclure que les agglomérats initiaux observés au MEB (Fig. 1.6c) ont été dispersés dans les polymères au cours du procédé. Ce n'est pas le cas des plus petites particules d'alumine type WSK 3000. La présence de quelques agglomérats, plus petits que ceux d'origine mais mal dispersés, est facilement mise en évidence (Fig. 1.18d) par l'observation des films polymères chargés en transmission.

L'observation par microscopie optique permet d'analyser tout le volume du matériau sur 300 µm d'épaisseur. Elle ne permet pas d'isoler les pigments présents dans la couche superficielle (quelques µm) qui a été en contact avec le cylindre graineur. Les mêmes observations des matériaux calandrés après grainage montrent que, statistiquement, la dispersion des pigments de kaolin n'est pas affectée par le procédé de grainage mécanique. La température du cylindre graineur et le temps de contact entre le film et le cylindre sont en effet insuffisants pour modifier la dispersion dans tout le volume, qui s'effectue principalement à l'état fondu, dans l'étape de mélange puis de calandrage.

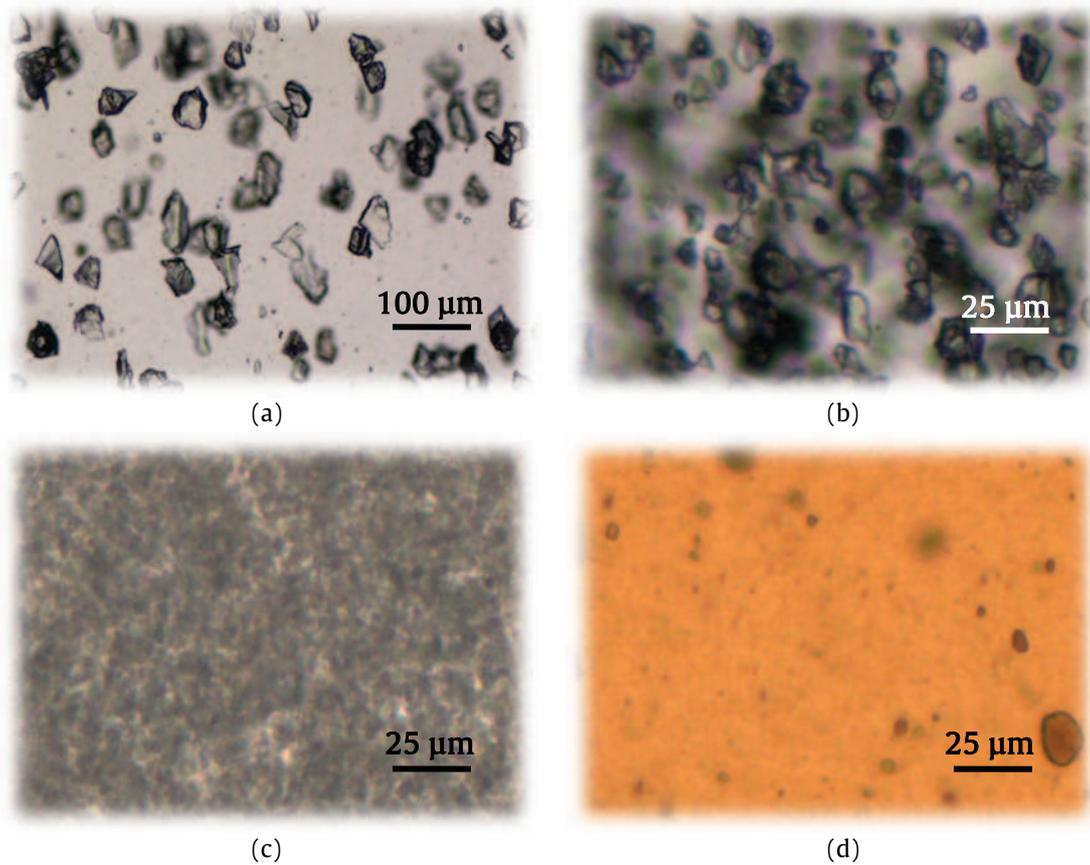


Fig. 1.18 - Microscopie optique en transmission de l'état de dispersion des pigments d'alumine après calandrage des films PVC chargés : (a), F230 ; (b), F500 ; (c), F1200 ; (d), WSK 3000

### 1.3 Tableau récapitulatif des matériaux calandrés et grainés

Ce tableau rassemble les différents matériaux qui seront étudiés dans les chapitres 2 et 3 de notre travail de thèse. Les nombres suivis d'un pourcentage indiquent la concentration volumique du pigment considéré dans le polymère.

Polymère	Polyéthylène ou PVC							
	Pigment	Calcite	Kaolin	Oxyde de fer	Alumine ZWSK			Alumine WSK 3000
					F230	F500	F1200	
<b>Calandré seulement</b>	1% ; 2% ; 3,7% ; 8% ; 13%	1% ; 2% ; 3,7% ; 8% ; 13%	0,01% ; 0,02% ; 0,05% ; 0,1% ; 0,2% ; 0,3%	1% ; 2%	1% ; 2%	1% ; 2%	1% ; 2%	
<b>Grainé A</b>	-	13%	-	-	-	-	-	
<b>Grainé B</b>	-	13%	-	-	-	-	-	

## 1.4 Propriétés des pigments colorés et mise en forme

Les films polymères calandrés chargés en pigments minéraux nous permettront d'analyser séparément le rôle des contributions de volume (chapitre 2) et de surface (chapitre 3) à la couleur des matériaux. Afin d'élargir le domaine de variabilité de la couleur et de découpler les effets, nous travaillerons, dans les chapitres 4 et 5, avec des matériaux différents, utilisant des pigments de plus forte absorption. Cette approche est complémentaire aux méthodes expérimentales développées dans les chapitres 2 et 3, et nous verrons qu'elle permet de mieux mettre en évidence le rôle de l'illuminant sur la couleur dans le chapitre 4.

### 1.4.1.1 Propriétés des pigments colorés

Les pigments utilisés proviennent de peintures à base acrylique pour applications artistiques de marques System 3 Original et Akademie Acryl Color. Nous avons choisi cinq peintures dont certaines contiennent un seul, voire deux pigments. Les concentrations volumiques en pigments dans le liant acrylique ne sont pas connues. Leur détermination ne fait pas l'objet de notre travail, car la donnée liée à la couleur qui nous importe avant tout est le spectre de réflectance de l'échantillon final de peinture après mise en forme, que nous mesurerons en section 4.2.3. Les six pigments colorés choisis, contenus dans les peintures, sont des pigments d'usage courant dans l'industrie et bien référencés par les fabricants. La notation PY réfère à « Pigment Yellow », PG à « Pigment Green », PV à « Pigment Violet » et PR à « Pigment Red ». Le Tableau 1.7 donne leurs principales propriétés, obtenues d'après la base de données [47], et d'après [48] pour l'indice de réfraction de l'oxyde de fer jaune.

Pigment	Ref C.A.S.	Formule chimique	Poids moléculaire	Densité	Indice de réfraction
PY3	6486-23-3	$C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_4$	395,2	1,49	1,65
PR122	980-26-7	$C_{22}H_{16}N_2O_2$	340,37	1,307	1,676
PV19	1047-16-1	$C_{20}H_{12}N_2O_2$	312,32	1,371	1,702
PY42	51274-00-1	$Fe_2O_3, H_2O$	177,71	2,44 à 3,60	2,79 [48]
PG36	14302-13-7	$C_{32}Br_6Cl_{10}CuN_8$	1393,9	-	-
PY74	6358-31-2	$C_{18}H_{18}N_4O_6$	386,36	1,33	1,6

Tableau 1.7 - Références et propriétés des pigments colorés



Tous les pigments ont un indice de réfraction très largement supérieur (Tableau 1.7) à celui du liant acrylique, compris entre 1,506 (pour  $\lambda = 405$  nm) et 1,486 (pour  $\lambda = 799$  nm) [24]. Cette différence importante caractérise le pouvoir opacifiant des peintures utilisées [49]. La composition en pigments des cinq peintures est présentée dans le Tableau 1.8.

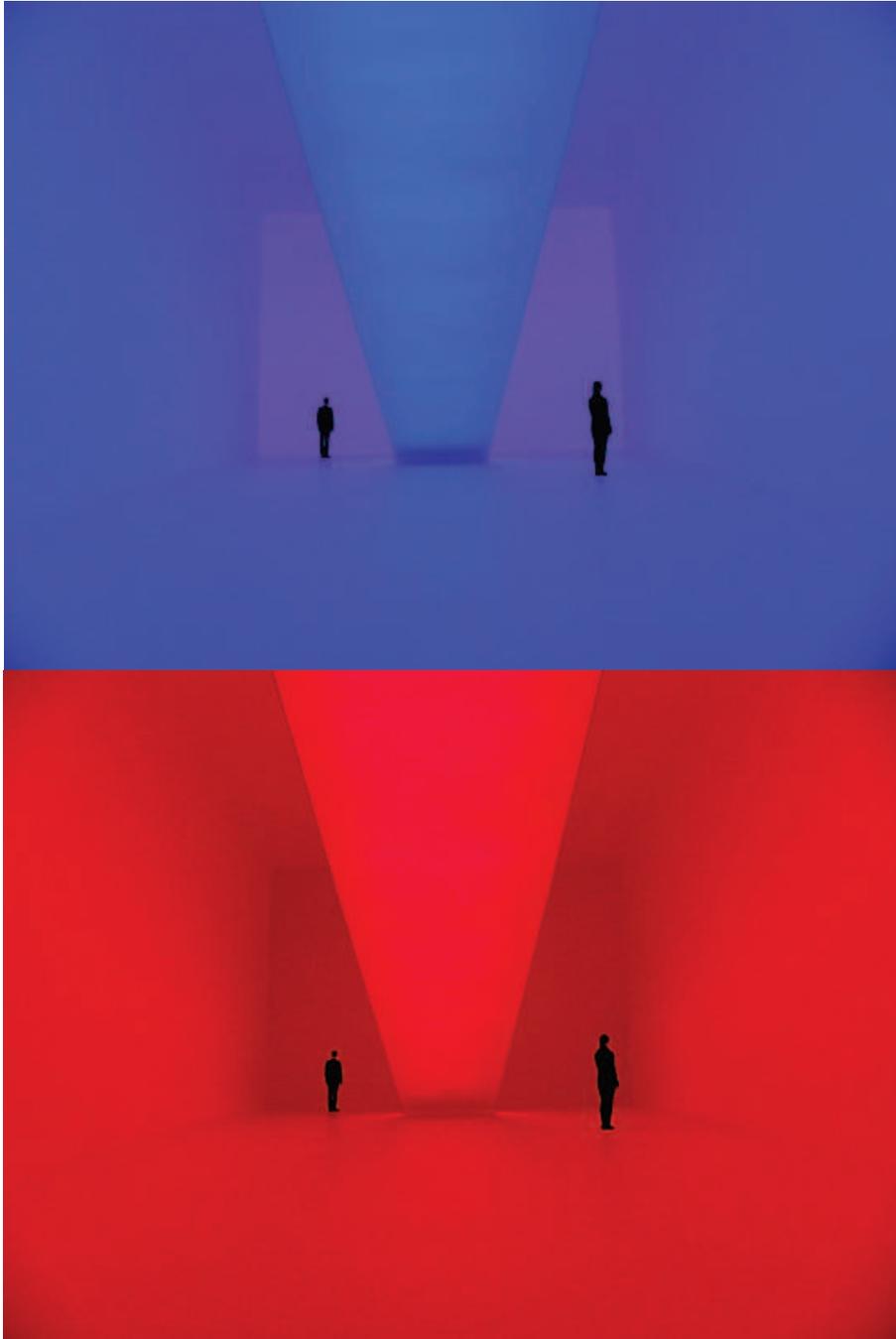
Fabricant	System 3 Original			Akademie Acryl Color	
Couleur	Jaune	Rouge	Violet	Vert	Olive
Pigments	PY3	PR122	PR122+PV19	PY74+PG36	PY42+PG36

Tableau 1.8 - Références et composition des peintures acryliques utilisées

#### 1.4.1.2 Mise en forme des échantillons colorés

Les formules chimiques (Tableau 1.7) montrent que tous les pigments colorés constituant cette seconde base expérimentale sont des pigments organiques, sauf l'oxyde de fer jaune qui est un pigment minéral. Contrairement aux charges minérales (section 1.1.2), les pigments organiques ne sont pas très stables thermiquement [50], et une exposition prolongée (plusieurs secondes) à des températures élevées ( $T > 150$  °C) peut dégrader la molécule et modifier la couleur du pigment. Le procédé de calandrage n'est donc pas adapté à la mise en forme de matériaux contenant ces pigments.

D'où le choix, pour des raisons de stabilité thermique, d'une mise en forme à température ambiante des échantillons colorés par dépôt d'un film de peinture à l'aide d'un pinceau. Compte-tenu des valeurs élevées d'indices de réfraction (Tableau 1.8), deux passages pour l'application d'une fine couche sont suffisants. Le même pinceau, nettoyé entre chaque changement de peinture, a été utilisé pour tous les échantillons. Le substrat correspond au film calandré PVC caractérisé en sections 1.1 et 1.2. La peinture est systématiquement déposée sur la face en contact avec le dernier cylindre de la calandre pour ne pas introduire de variabilité au niveau de la topographie du substrat. Les échantillons ainsi formés sont d'aspect mat.



(James Turrell, *The Wolfsburg Project*, Kunstmuseum Wolfsburg, 2009)

# CHAPITRE 2

## INFLUENCE DE LA COMPOSITION VOLUMIQUE SUR LA COULEUR

<b>2.1</b>	<b>Modèles d'absorption-diffusion en volume : Etat de l'art.....</b>	<b>35</b>
2.1.1	Concentration en pigments et propriétés optiques .....	36
2.1.2	Modèles de diffusion du matériau hétérogène.....	36
2.1.3	Modèles de diffusion particulaire .....	38
2.1.4	Conclusion .....	40
<b>2.2</b>	<b>Propriétés colorimétriques en lumière diffuse des polymères chargés .....</b>	<b>41</b>
2.2.1	Principe de la colorimétrie en lumière diffuse et espace CIE-Yxy.....	41
2.2.2	Influence de la nature et de la concentration des charges.....	43
2.2.3	Influence de la nature du polymère .....	48
2.2.4	Influence de la taille des particules d'alumine .....	50
<b>2.3</b>	<b>Analyse globale de la couleur des matériaux par microscopie optique en transmission .....</b>	<b>53</b>
2.3.1	Dispositif de microscopie optique en transmission.....	53
2.3.2	Spectre d'émission théorique de la source tungstène-halogène .....	54
2.3.3	Réponse de la caméra numérique Leica DC300F .....	56
2.3.4	Méthode de traitement des images trichromiques.....	58
2.3.5	Influence de la composition du matériau.....	60
2.3.6	Détermination des coefficients d'atténuation de l'intensité.....	62
2.3.6.1	<i>Hypothèse d'additivité du modèle .....</i>	<i>62</i>
2.3.6.2	<i>Coefficients d'atténuation des polymères non chargés.....</i>	<i>64</i>
2.3.6.3	<i>Influence du polymère sur les coefficients d'atténuation des pigments .....</i>	<i>65</i>
2.3.6.4	<i>Influence du type de pigment et sa concentration sur le coefficient d'atténuation .....</i>	<i>67</i>
2.3.7	Influence de la taille des particules de charge sur l'intensité transmise .....	70

<b>2.4</b>	<b>Analyse locale de la couleur des matériaux par microscopie optique en transmission .....</b>	<b>74</b>
2.4.1	Détermination du chromatisme de l'objectif du microscope .....	74
2.4.2	Diffraction de Fresnel à une interface simple : application à une graduation opaque infiniment longue .....	79
2.4.3	Couleur à l'intérieur des particules de charges : hypothèses .....	84
2.4.4	Profils d'intensités RVB à travers les particules .....	87
2.4.5	Vérification de la cohérence entre analyses globale et locale : zones (1).....	89
2.4.5.1	<i>Matrice PVC environnant les particules .....</i>	<i>89</i>
2.4.5.2	<i>Matrice PE environnant les particules.....</i>	<i>90</i>
2.4.5.3	<i>Conclusion de l'analyse à l'extérieur des particules.....</i>	<i>90</i>
2.4.6	Interfaces latérales particule/matrice : zones (2).....	91
2.4.7	Intérieur des particules (zones (3)) : cas de décohésion des interfaces .....	92
2.4.7.1	<i>Cas des polymères chargés en kaolin .....</i>	<i>92</i>
2.4.7.2	<i>Cas des polymères chargés en calcite.....</i>	<i>94</i>
2.4.8	Intérieur des particules (zones (3)) : cas d'interfaces cohérentes parallèles.....	95
2.4.9	Intérieur des particules (zones (3)) : cas d'interfaces cohérentes non parallèles .....	96
2.4.10	Conclusions .....	98
<b>2.5</b>	<b>Couleur des matériaux et diffusion de volume : influence de l'angle d'observation .....</b>	<b>99</b>
2.5.1	Présentation du gonio-spectrocolorimètre (GSC) avec source halogène.....	99
2.5.2	Validation des mesures spectrales avec étalons de couleur .....	102
2.5.3	Espaces colorimétriques CIEXYZ-CIEL*a*b* et color-matching-functions de l'observateur standard CIE 1931.....	104
2.5.4	Protocole de calibration .....	108
2.5.5	Détermination de la diffusion de volume des matériaux : variations de L* en fonction de l'angle d'observation .....	110
<b>2.6</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>114</b>



## Introduction

Les propriétés optiques des matériaux hétérogènes sont fortement liées aux types de matrice et de charges, à leurs indices de réfraction, à l'état de dispersion des particules et à la nature des interfaces entre les particules et la matrice. Ainsi, la transparence de polymères chargés en particules de verre de baryum et de verre de silice est fortement corrélée à la transparence intrinsèque des charges et leur indice, mais elle dépend également de la géométrie des interfaces avec la matrice [12]. La transparence du composite est donc reliée aux problèmes de diffusion de volume. Au-delà de la seule analyse de transparence abordée dans les travaux de Schultz [12], nous mesurerons, dans ce Chapitre 2, les variations de couleur des matériaux hétérogènes calandrés présentés au Chapitre 1. L'objectif sera d'en comprendre l'origine en lien avec la composition volumique, indépendamment de la surface.

Dans tout le chapitre, il s'agit en effet d'éliminer la diffusion de surface en reportant la réflexion sur une lamelle de verre. La préparation des matériaux consiste donc à enfermer les échantillons entre deux lamelles de verre, ayant au préalable déposé une goutte de liquide d'indice sur chacune des deux faces de l'échantillon. Les lamelles sont vierges de toute trace et poussière, et le liquide utilisé est une huile minérale LEICA très peu diffusante et très peu absorbante (d'indice de réfraction 1,515 à 589 nm[51]) très proche de celui du verre constituant les lamelles (égal à 1,517 à 546 nm [52]) ; ce liquide d'indice étant de plus très peu dispersif, on peut considérer son indice constant dans le domaine visible, qui fait l'objet de cette analyse. Le but de la préparation est de séparer les contributions de diffusion lumineuse provenant d'une part de la topographie de surface, et des hétérogénéités dans le volume d'autre part. Cela permet de s'affranchir des éventuelles différences de topographies entre matériaux liées au procédé de mise en forme et ainsi restreindre l'analyse à l'influence du volume seul sur la couleur.

Il s'agira avant tout de caractériser la couleur à l'échelle macroscopique des matériaux de différentes compositions. La colorimétrie en lumière diffuse nous permettra de mesurer des différences de couleur en réflexion indépendamment de l'angle d'observation. Dans ces conditions d'observation, le chemin de la lumière dans le matériau est complexe. Nous simplifierons alors le problème dans un second temps par l'observation par microscopie optique en transmission, la lumière ne traversant qu'une fois le matériau. La couleur transmise sera quantifiée par des mesures globales d'intensités transmises pour les deux polymères à différentes compositions.

Le même dispositif nous permettra ensuite d'approcher plus localement la couleur des particules. Nous tenterons de comprendre l'origine locale des résultats moyennés à plus grande échelle qui donnent la couleur. Il s'agira dans cette démarche de déterminer d'abord la réponse optique du microscope, pour n'analyser que les effets qui résultent d'interactions lumière/volume, expliquant l'aspect général macroscopique mesuré par colorimétrie. Il nous restera en finalité à considérer l'influence de l'angle d'observation sur la couleur, par une méthode de gonio-spectro-colorimétrie mise au point au laboratoire. L'approche spectrale permettra de mesurer plus précisément la couleur dans le domaine visible. En modifiant les angles d'incidence et d'observation, nous verrons également comment les différentes compositions de matériaux influencent la diffusion de volume, responsable en grande partie de la couleur perçue.



## 2.1 Modèles d'absorption-diffusion en volume : Etat de l'art

L'influence des propriétés volumiques d'un système hétérogène sur sa couleur mesurée est un problème qui peut être abordé de manières très différentes dans la littérature. La couleur est en effet en soi une notion qui expose le sujet de recherche à une forte dualité entre les modèles physiques de propagation du rayonnement électromagnétique dans le matériau et les outils psycho-physiques modélisant l'analyse et l'interprétation par le système visuel des images spectrales en termes de couleur, contraste et transparence principalement. Si l'objectif du Chapitre 2 ne vise ni à appliquer ni à proposer une modélisation globale des interactions entre le volume du matériau et la lumière incidente, il s'agit cependant de le positionner par rapport aux nombreux travaux effectués dans le domaine de l'optique, notamment dans la modélisation des effets d'absorption-diffusion. La modélisation des mécanismes psychosensoriels constitue également un domaine de recherche très riche [53] mais ne faisant pas partie du périmètre d'étude du chapitre 2. Quelques travaux permettant de comprendre le fonctionnement des cônes du système visuel seront cependant mis en perspective avec la démarche développée en Chapitre 4 de cette thèse. Cette brève partie présente un état de l'art synthétique sur les méthodes principales qui traitent de la diffusion de lumière dans les matériaux hétérogènes en précisant pour chacune leurs conditions d'application.

L'étude bibliographique révèle l'existence de modèles dont les hypothèses s'effectuent, pour une part au niveau local ou élémentaire d'une particule tel que le modèle de Mie ([54],[55]), et d'autre part à l'échelle macroscopique du matériau hétérogène étudié dans le cas de la théorie du transfert radiatif par le modèle de Kubelka-Munk notamment [56]. Dans ce dernier cas, le matériau peut être simple ou multicouche occasionnant alors des problèmes d'interfaces entre couches qui nécessitent d'adapter le modèle. Les travaux de Hébert [57] analysent justement les différents cas de matériaux pouvant être rencontrés en proposant dans chacun des cas des solutions aux équations théoriques. Nous verrons alors dans quelle mesure les résultats publiés constituent ou non un apport pour notre travail en précisant les raisons pour lesquelles nous n'avons parfois pas utilisé certaines méthodes qualifiées de «classiques».

### 2.1.1 Concentration en pigments et propriétés optiques

Comme détaillé en chapitre 1, les charges et pigments ont été introduits dans des proportions variables afin d'obtenir des films composite d'aspects différents. La quantité de pigment dépend également du type de matrice polymère utilisé, de façon à ce que la concentration volumique soit identique lorsque l'on compare un PE chargé avec un PVC chargé. Cette concentration est analogue à la Pigment Volume Concentration (« PVC ») (Eq. (2.1)) définie par Patton [58]. Il précise que la comparaison des pigments à partir des concentrations massiques dans l'industrie des peintures a été abandonnée à partir des années 1950, à mesure que les travaux dans le domaine de l'optique ont montré que c'était plutôt la « PVC » qui devait être considérée. La « PVC » ne prend pas en compte la présence éventuelle d'air ou de vide interstitiel entre particules. Elle permet de caractériser la composition du matériau chargé. On définit également le taux de remplissage  $\varphi_c$  (Eq. (2.1)) comme le rapport du volume occupé par les charges divisé par le volume total (somme des volumes de la matrice polymère  $V_p$ , des charges  $V_c$  et du vide ou air interstitiel  $V_a$ ).

$$\text{PVC} = \frac{V_c}{V_c + V_p} \quad \text{et} \quad \varphi_c = \frac{V_c}{V_c + V_p + V_a} \quad \text{Eq. (2.1)}$$

Pour un système donné de constituants, il existe une concentration critique (« CPVC ») pour laquelle la fraction de vide interstitiel n'est plus négligeable et influe fortement sur les propriétés optiques [58]. L'introduction de porosités dans le volume du matériau au-delà de la CPVC influence notamment la brillance et le coefficient de diffusion [58], les variations en fonction de la concentration étant plus brutales pour ce dernier. Ne connaissant pas a priori la CPVC de chacun des composites étudiés, nous étudierons dans ce Chapitre 2 la variation des grandeurs colorimétriques telles que les coordonnées  $Y_{xy}$  (section 2.2) en fonction de la concentration volumique de pigments, d'où le choix d'une large gamme de concentrations.

### 2.1.2 Modèles de diffusion du matériau hétérogène

Le coefficient de diffusion  $S$  d'un matériau hétérogène peut être déterminé par le modèle de Kubelka-Munk d'après Eq. (2.2), qui relie la réflectivité  $R_\infty$  du matériau d'épaisseur infinie au rapport des coefficients de diffusion  $S$  et d'absorption  $K$  qui dépendent de la longueur d'onde  $\lambda$  [58]. De nombreux travaux l'utilisent pour déterminer les propriétés optiques de matériaux très diffusants tels que les peintures, voire très absorbants pour les applications visant à capter l'énergie solaire ([59],[60]).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Eq. (2.2)}$$

La méthode proposée par Kubelka et Munk est une méthode simple de résolution de l'équation de transfert radiatif [61] appliquée à un milieu de composition homogène dans une couche. De fortes discontinuités d'indice de réfraction peuvent exister entre couches et à la surface. Cette équation est établie en régime stationnaire par un bilan énergétique effectué dans une direction normale sur une tranche d'épaisseur élémentaire du milieu d'étude, au sein de laquelle les flux peuvent être absorbés ou diffusés [56]. Ceci conduit à la résolution d'un système de deux équations différentielles permettant d'obtenir les spectres de réflexion et de transmission diffuse du matériau absorbant et diffusant.

Le modèle initial de Kubelka-Munk correspond à un milieu d'étude comportant seulement deux interfaces auxquelles s'appliquent des conditions limites. C'est le cas des glacis étudiés dans les travaux de thèse de Simonot [62], matériaux obtenus par superposition de couches micrométriques sans interfaces supposés monocouches et comportant un seul type de pigment à différentes concentrations. Dans la continuité de ces travaux, Latour [63] étend le modèle à 2-flux à un matériau monocouche contenant différents types de pigments. Ceci peut correspondre aux films polymères étudiés dans notre thèse, contenant des particules présentant une distribution granulométrique relativement large pouvant influencer les propriétés de diffusion du composite [58]. Le modèle à 2-flux (un flux descendant, en référence au sens de propagation de la lumière incidente issue de la source, et un flux ascendant se propageant dans le sens contraire) de Kubelka-Munk fait appel à de nombreuses approximations mais permet d'obtenir des équations simples. Le calcul des coefficients K et S permet de caractériser à l'échelle macroscopique l'absorption-diffusion d'un matériau monocouche. La méthode de Kubelka-Munk représente donc un bon outil de comparaison ou de choix de matériaux en fonction de leurs propriétés optiques, mais elle ne permet pas de construire une démarche analytique visant à comprendre les différences d'aspect des films étudiés. Si la méthode est classiquement utilisée pour caractériser des matériaux hétérogènes, elle ne correspond en revanche pas complètement aux objectifs de notre travail. De plus, en proposant une solution globale, le modèle à 2-flux n'envisage pas la variabilité du transfert radiatif en fonction des angles d'incidence de la lumière source et d'observation du capteur. Or c'est précisément ce point qui nous intéressera en dernière partie de chapitre 2, par la mise en place d'une méthode de gonio-spectro-colorimétrie permettant de comparer les courbes polaires de diffusion pour les différents types de matériaux.

Il existe des modèles permettant d'inclure l'angle d'observation comme variable, mais qui impliquent la recherche de solutions plus coûteuses numériquement. Citons seulement les

méthodes de discrétisation angulaire des flux diffusés (modèle à N-flux), basée sur le modèle de Kubelka-Munk, et la méthode de la fonction auxiliaire [63] consistant, par un changement de variable, à ramener l'équation de transfert radiatif à un système fixe d'équation intégrales donnant une solution exacte au problème. Hébert [57] a proposé une adaptation du modèle à 2-flux pour des matériaux multicouches, en prenant en considération la présence d'interfaces supplémentaires entre couches. Dans le cadre de l'étude de films imprimés, Hoffman [64] modélise également le transfert radiatif à travers quatre couches colorées mais en se plaçant dans l'hypothèse de Saunderson, qui inclue les pertes énergétiques par réflexion aux interfaces [65]. Le Chapitre 2 de ce travail de thèse se concentre cependant uniquement sur un film monocouche quasi-transparent, qui peut être assimilé à une couche d'usure venant ensuite se superposer à un film coloré dans le but de le protéger. Ce film coloré apporte un motif spécifique à l'ensemble et son étude fera l'objet des Chapitres 4 et 5.

Les méthodes basées sur la résolution de l'équation de transfert radiatif sont des méthodes d'analyse globale du matériau, massivement utilisées dans le cadre d'applications industrielles, qui permettent de prévoir son spectre en réflexion et en transmission. Cependant, si l'on cherche à comprendre plus localement les interactions entre le matériau hétérogène et le rayonnement incident, il existe des modélisations de la diffusion lumineuse à l'échelle particulière du type diffusion de Mie ([54],[55]). Ces modèles physiques, basés sur la conservation de l'énergie et les équations de Maxwell, permettent de comprendre l'origine de la diffusion lumineuse et de la quantifier.

### 2.1.3 Modèles de diffusion particulière

Du point de vue historique, les premières tentatives de compréhension des phénomènes optiques ont consisté à isoler un centre diffuseur pour traiter le problème de son interaction avec une onde incidente électromagnétique en fonction de sa longueur d'onde. Le centre diffuseur correspond dans notre cas d'étude à un pigment ou une particule de charge. Ces phénomènes d'interaction sont caractérisés par des paramètres relatifs à l'absorption et la diffusion de lumière par le centre diffuseur. La géométrie de la particule intervient dans le calcul et est supposée sphérique dans le modèle de Mie ([54],[55]), ce qui n'est en aucun cas compatible avec les matériaux étudiés dans cette thèse.

Des travaux postérieurs à ceux de Mie ont envisagé la diffusion de lumière par un ensemble de particules diffusantes, dont le comportement permet notamment de définir les différents régimes de diffusion. On distingue principalement :

- Un régime de diffusion faible (Fig. 2.1a), pour lequel les modèles de milieux effectifs tels que celui de Maxwell-Garnett et Bruggeman [66] sont appliqués à un milieu hétérogène considéré comme homogène effectif, caractérisé par un indice de réfraction moyen.
- Un régime de diffusion simple (Fig. 2.1b), dans lequel le rayonnement incident n'est diffusé qu'une seule fois par une particule localisée dans un volume donné, ce qui correspond au modèle de Mie à l'échelle particulaire. Les particules sont dans ce cas éloignées les unes des autres et l'intensité sortant du système est la somme des intensités diffusées par chacun des centres diffuseurs.
- Un régime de diffusion multiple (Fig. 2.1c) qui suppose que le rayonnement incident peut être diffusé plusieurs fois dans le volume considéré, c'est-à-dire par plusieurs particules isolées, avant de sortir définitivement du système. On s'attend alors à ce que l'intensité lumineuse transmise s'atténue plus rapidement dans le cas de diffusion multiple [67].

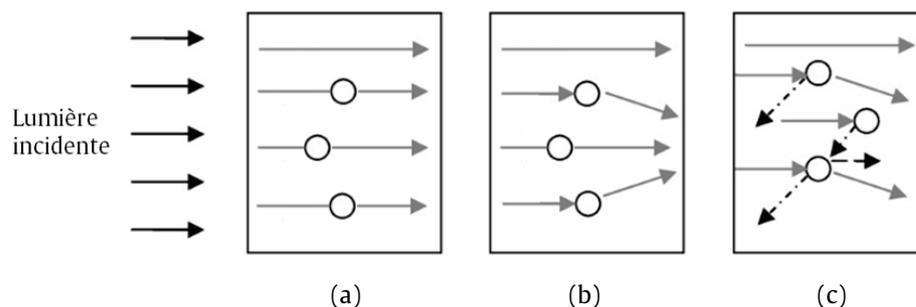


Fig. 2.1 - Schéma des différents régimes de diffusion au sein d'un système hétérogène éclairé en faisceau de lumière parallèle : (a), diffusion faible ; (b), diffusion simple ; (c), diffusion multiple

Compte-tenu des épaisseurs des films composites relativement importantes (environ 250  $\mu\text{m}$ ) devant les tailles de particules de charge mises en évidence dans le Chapitre 1 (quelques  $\mu\text{m}$ ), la concentration volumique en particules influe fortement sur le libre parcours moyen d'extinction, et ainsi sur la nature de la diffusion par l'ensemble des particules. Le libre parcours moyen exprime la distance moyenne parcourue par un photon entre deux événements quels qu'ils soient, diffusion ou absorption [63]. L'ensemble des matériaux étudiés dans ce travail de thèse rassemble a priori tous les cas possibles. Certains auteurs affirment que l'hypothèse de diffusion simple, dans le cas d'argiles type kaolinite en

suspension colloïdale aqueuse, est vérifiée pour des concentrations volumiques inférieures à 0,1 % [68]. L'indice de réfraction de l'eau ( $n = 1,33$ ) étant nettement inférieur à ceux des polymères étudiés, on s'attend à ce que ce seuil de concentration soit largement relevé dans le cas de polymères chargés en kaolin. La dernière partie du chapitre 2 proposera donc une mise en évidence expérimentale du régime de diffusion en fonction de la concentration en particules de kaolin et du type de polymère.

La modélisation de la diffusion lumineuse par un ensemble de particules est un sujet qui suscite de nombreux travaux de recherche, notamment dans les domaines d'étude de l'atmosphère [69] et en astronomie [70], où les hypothèses sur la nature et la morphologie des particules cosmiques nécessitent d'être affinées. Les systèmes proposés sont en effet plus adaptés à des particules de forme quelconque [71], et le modèle de Mie peut-être généralisé dans le cadre de la théorie de Lorenz-Mie [72]. Ces modèles nécessitent cependant de posséder des données statistiques suffisantes sur les particules étudiées, notamment en ce qui concerne leur géométrie et leur distribution granulométrique, et des outils de calcul numérique adaptés pour déterminer les solutions de systèmes d'équations non linéaires. Nous ne disposons pas des données et des ressources numériques suffisantes pour aborder, dans le cadre de ce travail de thèse, une telle modélisation de la diffusion par les particules de calcite, de kaolin, d'oxyde de fer et d'alumine de morphologies non-sphériques, dans les deux polymères.

#### 2.1.4 Conclusion

La connaissance de ces théories nous permet d'envisager la structure de notre travail de façon à relier les propriétés individuelles des particules avec les différences d'aspect entre matériaux caractérisées à l'échelle macroscopique. Nous adopterons donc dans ce Chapitre 2, une stratégie d'analyse des propriétés colorimétriques des matériaux qui débutera par la mise en évidence de résultats macroscopiques et se poursuivra par une approche plus localisée des variations de couleur à l'échelle particulaire. L'influence des différentes conditions d'éclairage et d'observation sera finalement étudiée de manière expérimentale, de manière à caractériser le régime de diffusion propre aux ensembles de particules envisagés.



## 2.2 Propriétés colorimétriques en lumière diffuse des polymères chargés

### 2.2.1 Principe de la colorimétrie en lumière diffuse et espace CIE-Yxy

La colorimétrie en lumière diffuse est la méthode que nous avons utilisée pour caractériser quantitativement et simplement la couleur des différents films polymère. Le colorimètre Minolta CR200B éclaire l'échantillon avec une source pulsée de type xénon à spectre discret. L'intensité diffusée par le volume du matériau est ensuite recueillie perpendiculairement à la surface par une fibre optique, puis analysée par un capteur trichromatique. Le capteur est constitué de 6 cellules de silicium équipées de filtres afin de détecter, pour la lumière incidente et la lumière renvoyée, les valeurs trichromatiques du rouge, du vert et du bleu. L'éclairage s'effectue avec une source diffuse, sans contribution de la composante spéculaire : la source éclaire en effet l'échantillon de manière indirecte à travers des éléments diffusants comme le montre le schéma de principe (Fig. 2.2). Ce colorimètre permet de travailler sur une surface circulaire de 8 mm de diamètre, soit 0,5 cm<sup>2</sup>, et il a été calibré avec une surface blanche de référence fournie par le constructeur.

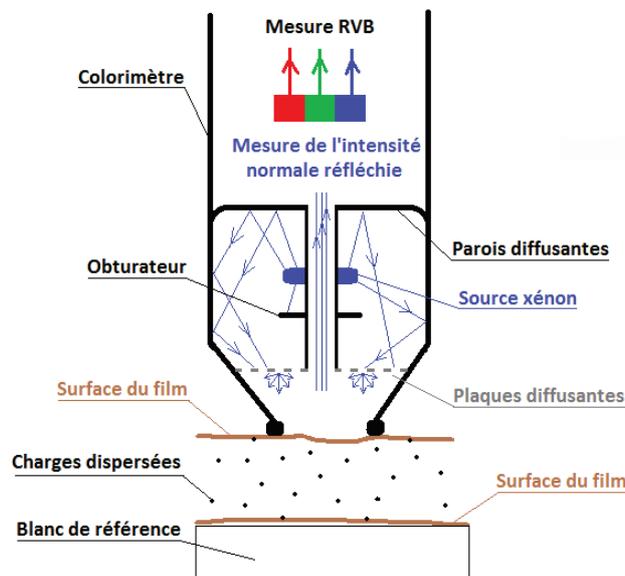


Fig. 2.2 - Schéma de principe de la mesure de couleur avec le colorimètre Minolta

L'acquisition s'effectue dans le système CIE-Yxy (CIE = Commission Internationale de l'Eclairage) où Y représente le facteur de luminance et (x, y) les composantes de chrominance (Eq. (2.3)) calculées à partir des coordonnées X et Y [2]. L'espace CIE-Yxy a été choisi pour la colorimétrie en lumière diffuse en raison de la précision des mesures du colorimètre Minolta pour les coordonnées x et y, supérieure à celle des valeurs a\* et b\* de l'espace CIE-L\*a\*b\*, que

nous utiliserons en section 2.5. Cette précision est d'autant plus nécessaire que les variations colorimétriques seront faibles pour les films polymères chargés. Il ne faut pas confondre facteur de luminance Y et brillance, le premier référant à la clarté du matériau tandis que la brillance correspond à la réflexion spéculaire, mesurée dans le cas d'un éclairage avec source ponctuelle, à la différence de notre colorimètre. La définition des grandeurs X, Y et Z nécessite une approche spectrale de la couleur, inutile à ce stade pour comprendre les premières caractérisations colorimétriques, et seront donc présentées plus tard en section 2.5.3. La conversion trichromatique dans l'espace Yxy est réalisée automatiquement par le colorimètre.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad \text{et} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad \text{Eq. (2.3)}$$

Les couleurs sont représentées dans le plan orthogonal (x, y). L'ensemble des couleurs est délimité par une courbe appelée « spectrum locus » et une droite appelée « droite des pourpres », qui forment un contour fermé (Fig. 2.3). Ce contour est lui-même contenu dans le triangle équilatéral XYZ. Le « spectrum locus » désigne le lieu des radiations monochromatiques. Cette courbe permet d'identifier, pour une couleur donnée (un point M(x, y) par rapport à la référence B), la longueur d'onde dominante de son spectre repérée par la position du point D d'intersection de la droite (BM) et du spectrum locus, et sa saturation ou degré de pureté d'excitation  $p_e$  défini en Eq. (2.4). Les points appartenant au spectrum locus ont une pureté maximale de 1.

$$p_e = \frac{BM}{BD} = \frac{y_B - y_M}{y_B - y_L} = \frac{x_B - x_M}{x_B - x_L} \quad \text{Eq. (2.4)}$$

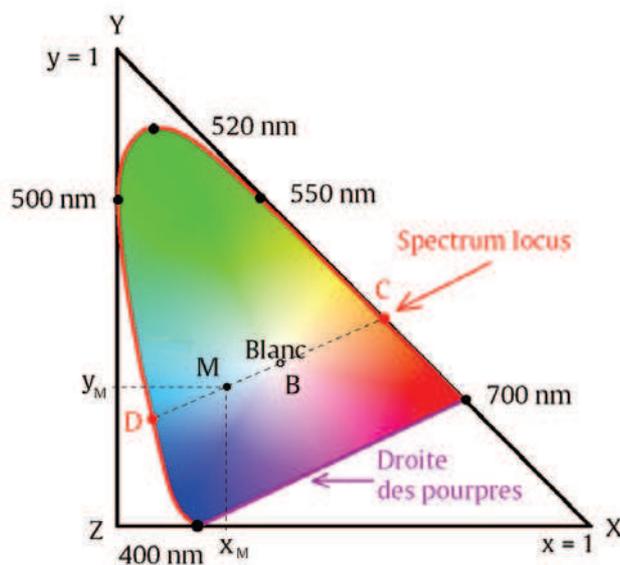


Fig. 2.3 - Représentation dans le plan (x, y) de l'espace colorimétrique CIE-Yxy 1931

Le prolongement de la droite (BM) permet d'identifier un second point d'intersection avec le spectrum locus, noté C en Fig. 2.3, qui correspond à la longueur d'onde de la couleur complémentaire. La droite des pourpres est une ligne fermant le contour du spectrum locus délimité par les longueurs d'onde min et max du domaine visible : il n'est pas possible d'identifier de longueur d'onde dominante pour les couleurs de cette droite [2].

Les films polymères même chargés restent relativement transparents. La colorimétrie étant basée sur la réflexion diffuse de la lumière, nous avons choisi d'effectuer les mesures colorimétriques des films superposés sur la surface blanche de référence. Sur chaque film, dix mesures sont effectuées à des endroits différents, de préférence le long de la ligne centrale du film ayant une épaisseur constante. Les moyennes et les écart-types sont pris en compte pour le traitement des données.

### 2.2.2 Influence de la nature et de la concentration des charges

Le blanc de référence, sur lequel seront superposés les films polymères, définit l'origine, avec l'illuminant C ( $Y = 94,1$  ;  $x = 0,314$  ;  $y = 0,321$ ). Nous pouvons suivre l'évolution de la couleur et de la luminance en fonction de la composition d'un polymère donné. La superposition d'un film de PVC non chargé provoque une faible variation de chrominance ( $x = 0,316$  ;  $y = 0,323$ ), soit un décalage ( $\Delta x = 0,002$  ;  $\Delta y = 0,002$ ) qui correspond à un léger jaunissement. De même, la superposition d'un film de PE non chargé provoque un très léger décalage ( $\Delta x = 0,002$  ;  $\Delta y = 0,001$ ) vers les jaunes. La représentation dans le diagramme Yxy global (projection pour  $Y = 100$ ) (Fig. 2.4a) montre que l'ajout de pigments dans les deux polymères provoque encore un décalage chromatique vers la région des jaunes. Pour préciser cet effet en fonction de la nature du pigment, nous avons effectué un agrandissement de la zone centrale pour le PVC (Fig. 2.4b) et pour le PE (Fig. 2.4c). La taille des symboles utilisés, variant en fonction de la nature du pigment, contient l'écart-type calculé sur les 10 mesures de couleur pour chaque point représentant un type de polymère chargé.

L'ajout de pigments entraîne un décalage chromatique vers la région des jaune-orangés (Fig. 2.4a), décalage sensiblement différent (Fig. 2.4 b et c) selon la nature du pigment, dans les gammes de concentrations analysées ( $< 0,1\%$  pour l'oxyde). L'ajout de calcite et de kaolin jusqu'à 13% vol. fait tendre la couleur vers les jaunes, et l'ajout de pigment d'oxyde de fer entraîne un déplacement chromatique plutôt vers les orangés (jusqu'à 0,1 % vol.). Nous pouvons d'ailleurs remarquer que ce déplacement chromatique suit la même évolution pour la calcite et le kaolin, avec un décalage chromatique beaucoup plus prononcé pour le kaolin,

alors que ces deux pigments, bien qu'incolores à l'état de poudre, ont des indices de réfraction et d'absorption différents (section 1.1.2).

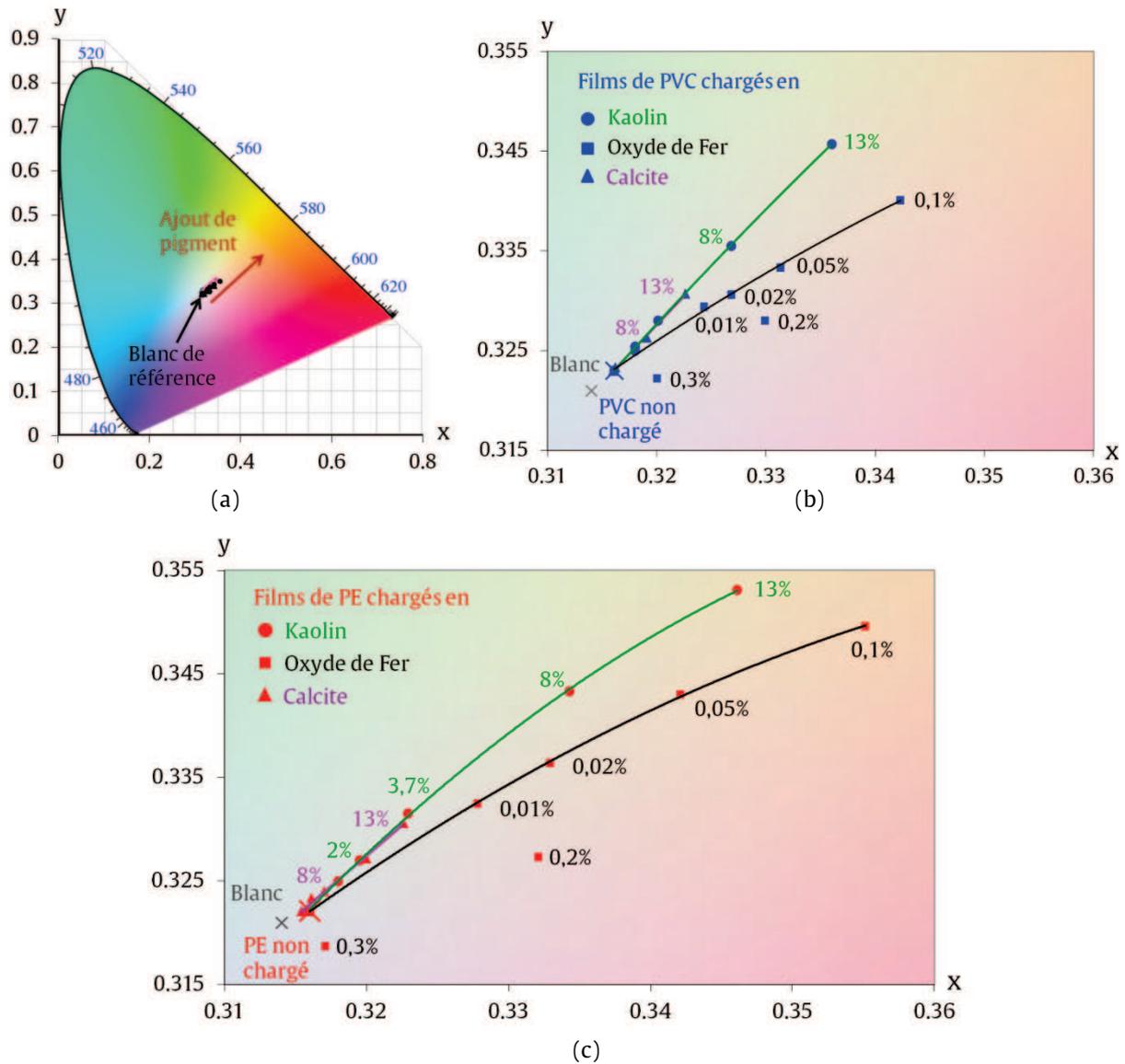


Fig. 2.4 - Représentation dans le plan (x,y) de la colorimétrie des films polymères étudiés :  
 (a), Espace xy global ; (b), Agrandissement de la zone d'intérêt pour le PVC ;  
 (c), Agrandissement de la zone d'intérêt pour le PE

La différence de tendance (Fig. 2.4 b et c) observée entre les coordonnées des polymères chargés en kaolin et en oxyde de fer pourrait être liée à la présence d'agglomérats d'oxyde de fer, mais qui n'expliqueraient cependant pas la dispersion des résultats colorimétriques aux concentrations élevées (0,2 et 0,3%). Nous avons de plus constaté (section 1.2.4) la très bonne dispersion des particules après calandrage. Il est encore trop tôt, à ce stade de compréhension des interactions entre polymères chargés et lumière, d'expliquer ces différences entre kaolin et oxyde de fer, mais nous pensons qu'il s'agit très certainement d'une différence de régime de diffusion lumineuse dans le volume, la diffusion étant très fortement liée aux propriétés

des pigments et à leur concentration. Le comportement colorimétrique de l'oxyde de fer, de taille nettement inférieure aux autres pigments (section 1.1.2), traduit certainement l'existence d'un régime de diffusion multiple, rapidement atteint même à des concentrations faibles (environ 0,1% vol.), qui pourrait expliquer ce comportement singulier.

Observons à présent l'influence de la composition de volume des polymères sur la troisième coordonnée de l'espace colorimétrique, la luminance Y. Pour analyser cet effet, nous définissons la distance colorimétrique d (Eq. (2.5)) appelée chrominance dans l'espace (x, y) par rapport à la surface de référence blanche. Ceci permet de ramener cet espace à une dimension. La définition de d, nous le verrons en section 2.5.3, n'est pas légitime du point de vue de la perception car l'espace Yxy n'est pas uniforme [2], notamment dans les régions de couleur saturées. Les matériaux analysés sont tous situés au voisinage du blanc de référence, c'est-à-dire dans les régions de couleurs peu saturées, très loin du « spectrum locus ». Or, dans ce domaine colorimétrique restreint, l'espace Yxy peut être considéré uniforme [2], puisqu'il s'agit de petites perturbations autour du blanc de référence. Nous utiliserons donc la distance euclidienne au blanc ( $x_n, y_n$ ) définie en Eq. (2.5), pour la gamme de concentrations qui nous intéresse.

$$d = \sqrt{(x - x_n)^2 + (y - y_n)^2} \quad \text{Eq. (2.5)}$$

Toujours dans le but d'analyser la couleur des films de PVC et de PE chargés, nous superposons les résultats obtenus pour les trois pigments, et nous cherchons à identifier un éventuel couplage entre luminance et chrominance. Les barres d'incertitudes peuvent apparaître sur certains points des Fig. 2.5 et Fig. 2.6, et sont incluses dans la taille de ces points dans les autres cas.

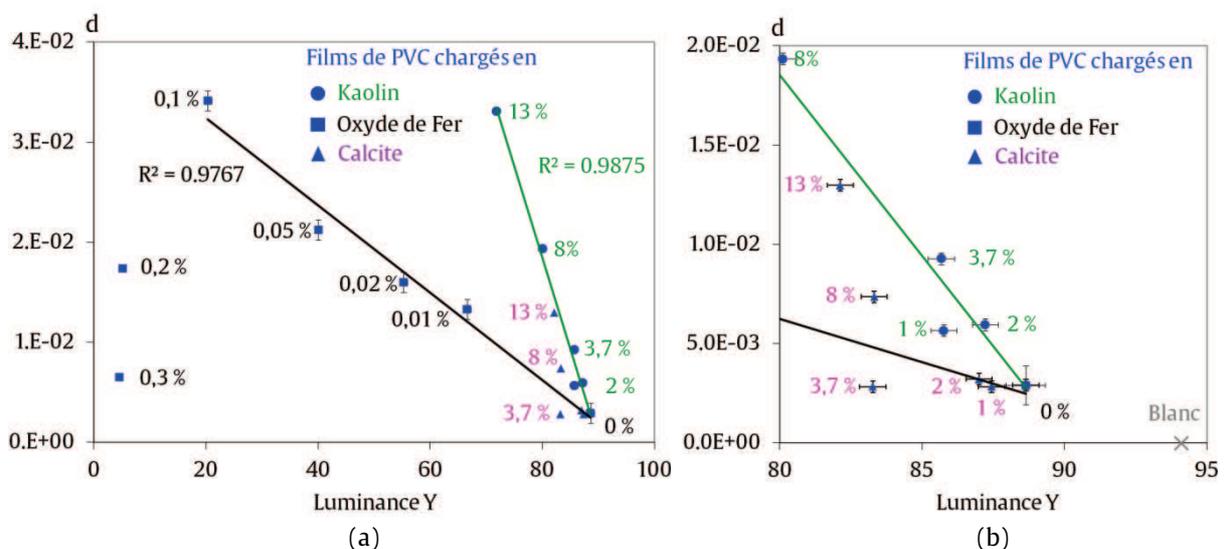


Fig. 2.5 - Distance chromatique d au blanc en fonction de la luminance Y pour les films PVC étudiés :  
(a), Variations globales pour Y ∈ [0 ; 100] ; (b), Agrandissement pour Y ∈ [80 ; 95]

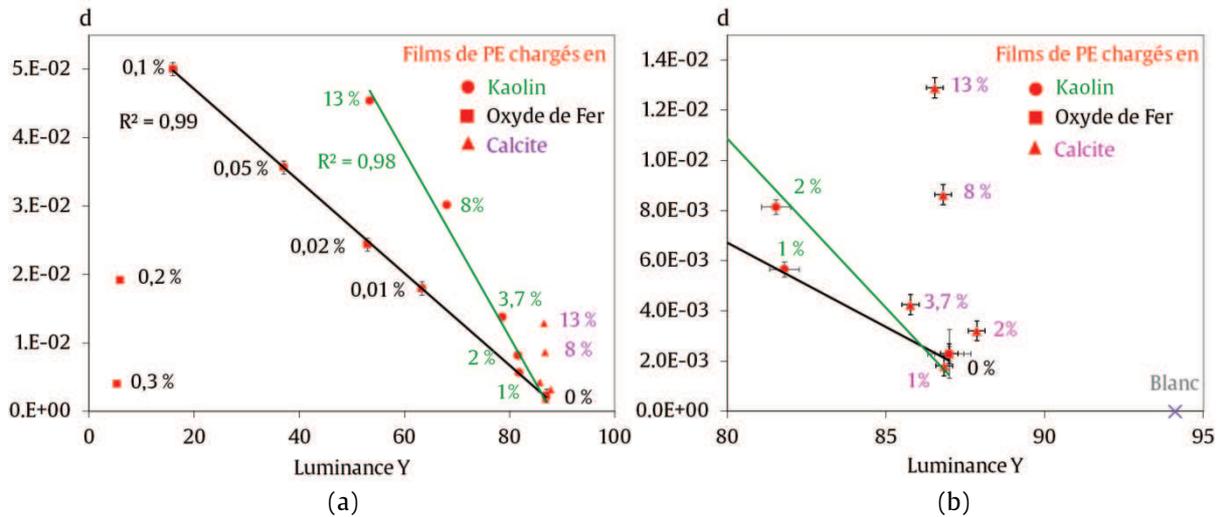


Fig. 2.6 - Distance chromatique  $d$  au blanc en fonction de la luminance  $Y$  pour les films PE étudiés :  
 (a), Variations globales pour  $Y \in [0 ; 100]$  ; (b), Agrandissement pour  $Y \in [80 ; 95]$

De nouveau les trois pigments montrent des comportements très différents dans les films. Si le sens physique de la régression linéaire opérée sur les valeurs colorimétriques des pigments n'a pas de fondement théorique à ce stade de l'analyse, il n'en demeure pas moins que le couplage entre luminance et distance chromatique est bien linéaire pour le kaolin (jusqu'à 13% vol.) et l'oxyde de fer (jusqu'à 0,1% vol.) quelle que soit la matrice polymère (Fig. 2.5 et Fig. 2.6). La luminance des films chargés en calcite diminue jusqu'à une concentration de 3,7%, puis elle ne décroît plus pour les fortes concentrations. Les films polymères chargés en calcite restent toujours très clairs, même à forte concentration. Au contraire l'ajout d'oxyde de fer fait très rapidement chuter la luminance des films PVC et PE, qui prend des valeurs inférieures à 20 dès 0,1% vol., ce qui signifie que les films sont très sombres. Ce phénomène est dû à la très forte différence d'absorption entre les pigments. De plus, pour des concentrations supérieures à 0,1% vol., la chrominance diminue et se rapproche de 0 (chrominance du blanc).

Le rapport des coefficients d'absorption entre oxyde de fer et kaolin  $k_{\text{oxyde de fer}} / k_{\text{kaolin}}$  est égal à 174 (section 1.1.2.2). Nous avons analysé l'évolution de la luminance  $Y$  en fonction de la nature et de la concentration adimensionnée (sans le %) des charges de kaolin et d'oxyde de fer (Fig. 2.7). Une régression exponentielle est la meilleure régression que nous ayons trouvée pour l'ensemble de ces polymères chargés. L'évolution de l'oxyde de fer est sensiblement la même dans le PVC et le PE et suit approximativement une évolution exponentielle de la luminance  $Y$  en fonction de la concentration  $C$  (Fig. 2.7a), de type  $Y = Ae^{-mC}$ , avec  $A$  un réel et  $m$  le facteur de dépendance qui dépend du pigment considéré. Le comportement du kaolin dépend directement de la nature de la matrice (Fig. 2.7b). La variation de luminance  $Y$  est

beaucoup plus faible dans le PVC que dans le PE. Le rapport des facteurs de dépendance  $m_{\text{oxyde de fer}} / m_{\text{kaolin}}$  varie fortement selon la matrice polymère. Dans le PE,  $m_{\text{oxyde de fer}} / m_{\text{kaolin}} = 6246$  alors qu'il est de 2893 pour le PVC. La différence d'évolution de luminance avec la concentration entre les pigments de kaolin et d'oxyde de fer est donc nettement plus forte pour les matériaux PE. La nature du pigment et le type de matrice sont donc très importants. Nous n'avons pas de modèle pour expliquer une telle dépendance.

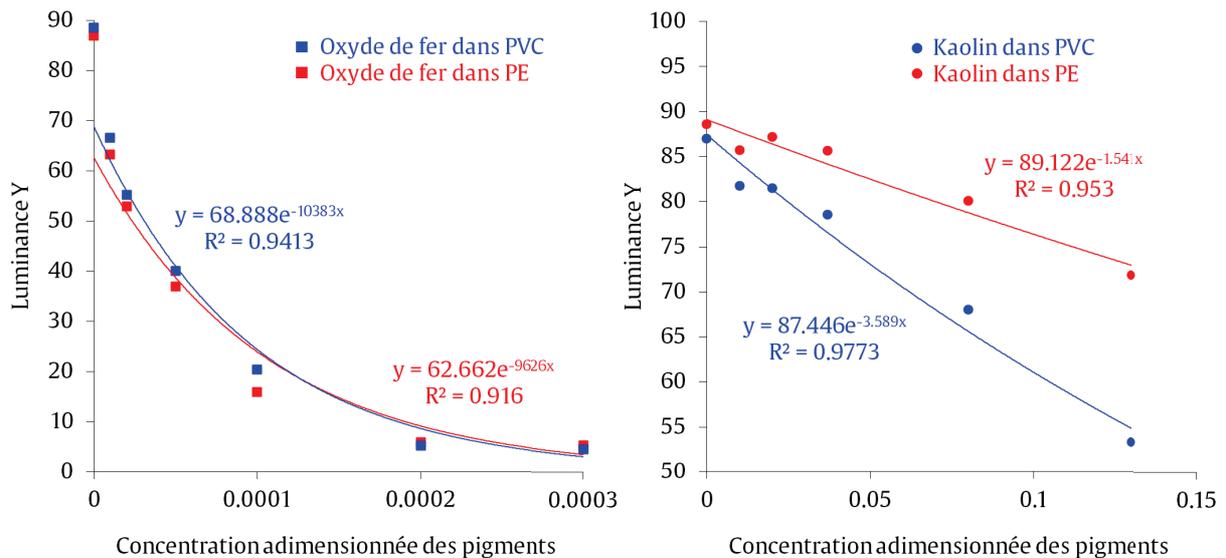


Fig. 2.7 - Luminance Y des films PE et PVC chargés en fonction de la concentration en pigments de : (a), Oxyde de fer ; (b), Kaolin

Le comportement de la calcite est singulier par rapport à celui des autres pigments et dépend également de la matrice. Nous reprenons l'analyse de la chrominance  $d$  en fonction de la luminance  $Y$  (Fig. 2.5 et Fig. 2.6). Lorsque la concentration de calcite dans le PVC croît jusqu'à 3,7% (Fig. 2.5), la luminance  $Y$  diminue sans changement de chrominance. Pour des concentrations supérieures,  $Y$  reste constante et  $d$  croît. Lorsque l'on augmente la concentration de calcite dans le PE (Fig. 2.6), la luminance  $Y$  reste constante. Ce phénomène très surprenant est contraire à ce qui a été observé dans les cas de l'oxyde de fer et du kaolin (Fig. 2.7). Une hypothèse possible est que la calcite absorbe très faiblement la lumière, ce qui a été observé en Fig. 2.5. D'où l'existence d'un seuil de détection certainement dû au colorimètre. Par contre, la constance de la luminance pourrait être due à une forte transparence de la calcite et avec un indice proche de celui du PE. Nous avons vu que la calcite est très fortement biréfringente et a des indices qui encadrent l'indice de réfraction du PE (section 1.1.2.2). Les variations de  $d$  avec la concentration sont identiques dans les deux

matrices polymère. Le changement de chrominance est bien intrinsèque à la nature des pigments de calcite. Par contre, la variation de Y semble dépendre de la matrice polymère. Il est possible que cela corresponde à une différence d'interface entre particule et matrice. Suivant cette hypothèse, l'interface serait plutôt cohérente avec la matrice PE et moins cohérente avec la matrice PVC. Ce point devra être confirmé ou infirmé par une analyse colorimétrique locale par microscopie optique (section 2.4).

Si les pigments sont responsables de l'apparition de couleur (Fig. 2.4), il serait hâtif de conclure qu'ils peuvent expliquer à eux seuls, c'est-à-dire d'après la seule connaissance de leurs propriétés, la couleur des polymères chargés que nous mesurons. Bien que le polymère vierge soit faiblement coloré et quasi-transparent, la nature du polymère, qu'il soit PVC ou PE, influence en effet le résultat, ce que nous allons expliquer dans la partie suivante.

### 2.2.3 Influence de la nature du polymère

La comparaison des évolutions de chrominance en fonction de la concentration en pigments révèle de nettes différences de comportement entre les deux matrices polymères. Nous pouvons conclure (Fig. 2.5 et Fig. 2.6) que les variations de chrominance liées à l'ajout de pigments sont bien plus importantes dans le cas du PE que dans celui du PVC, alors même que les concentrations volumiques introduites dans chacune des matrices sont les mêmes (section 1.1.3). Cette remarque vaut pour les pigments de kaolin et d'oxyde de fer. A titre d'exemple, la chrominance d'un film PVC chargé à 13% de kaolin est quasiment identique (Fig. 2.9 tracée à partir des Fig. 2.5 et Fig. 2.6) à celle d'un film PE chargé à 8% de kaolin ! La Fig. 2.8 résume la comparaison entre PVC et PE dans le plan de chrominance (x, y) à partir des Fig. 2.4 b et c.

En revanche, en continuant sur le même exemple des films chargés en kaolin, si la chrominance est quasiment la même, la luminance entre les films PVC à 13% et PE à 8% passe de 67 à 75 (Fig. 2.9). Ceci correspond à une différence d'aspect visuel nettement perceptible, le PVC chargé à 13% paraissant plus clair. Une remarque similaire peut être faite dans le cas du PE chargé à 0,05% et du PVC chargé à 0,1% en oxyde de fer : la distance chromatique au blanc est quasiment identique, mais la luminance du PE à 0,05% est dans ce cas supérieure de plus de 15 unités à celle du PVC à 0,1%. Ces observations montrent qu'il n'est pas possible de contretyper, par un simple ajustement de concentration volumique, une formulation avec PE en une formulation avec PVC, et vice-versa : si les deux chrominances peuvent être ajustées, il subsistera un écart important en luminance, et réciproquement.

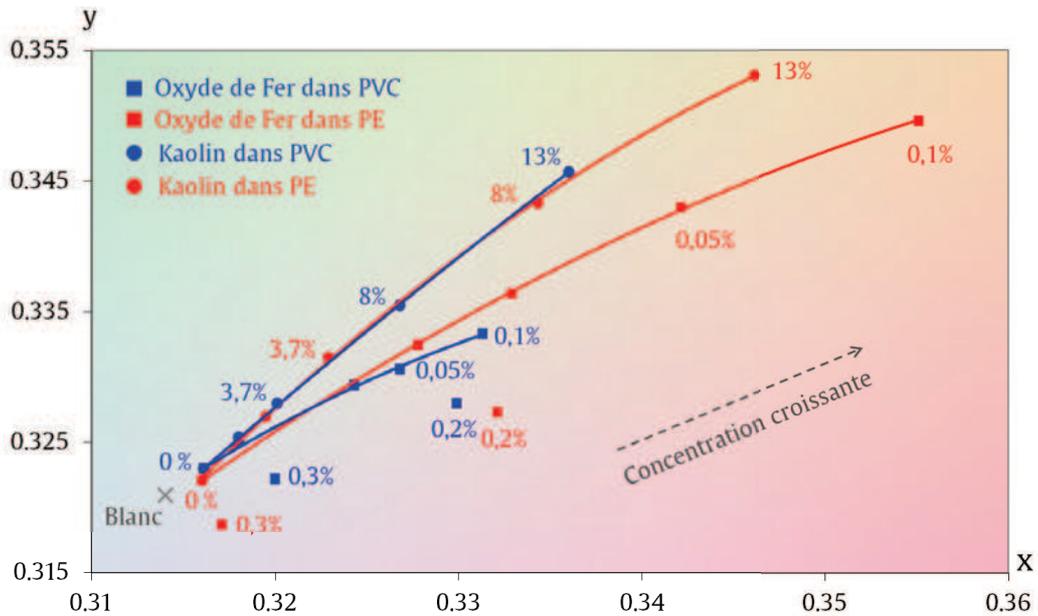


Fig. 2.8 - Couleur des films PE et PVC chargés en kaolin et oxyde de fer : Agrandissement de la zone d'intérêt dans le plan de chrominance xy

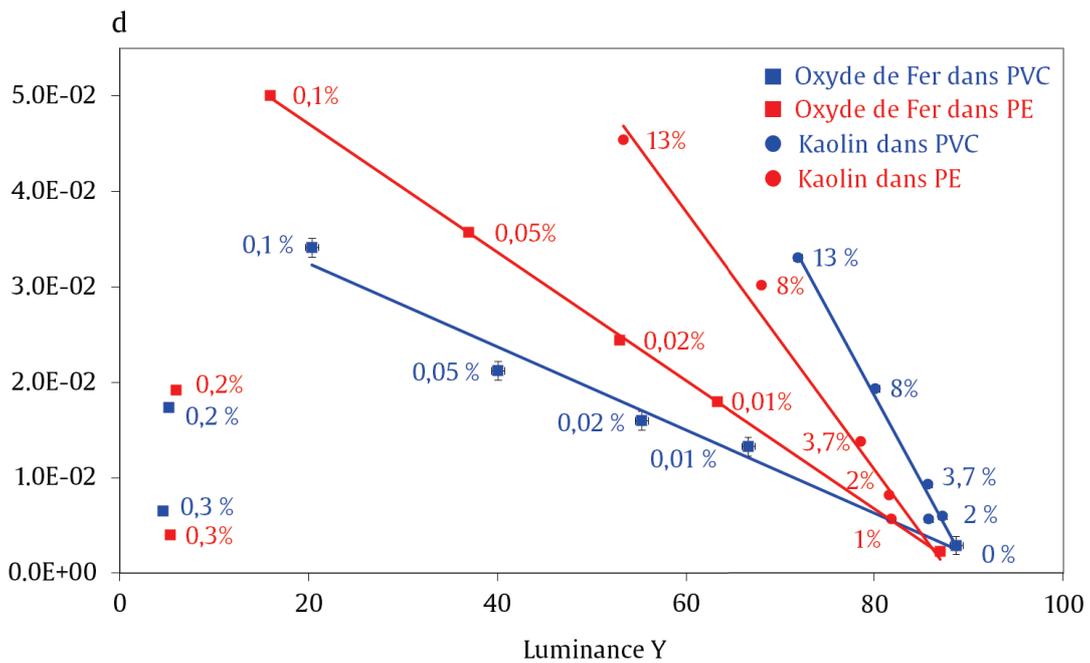


Fig. 2.9 - Evolution de la distance chromatique d au blanc de référence en fonction de la luminance Y pour les films PVC et PE chargés en kaolin et oxyde de fer

Nous pouvons également remarquer que, à concentrations identiques en kaolin et oxyde de fer, les films PE chargés sont toujours moins lumineux que les films PVC chargés (Fig. 2.9). L'écart de luminance entre les deux matrices est accentué par l'effet de la concentration. Le PVC est plus lumineux que le PE du fait de son indice de réfraction supérieur ( $n_{PVC} = 1,53 > n_{PE} = 1,502$  à  $\lambda = 589$  nm, d'après section 1.1.1.3) dans tout le domaine visible. Si cet effet est peu

marqué pour l'oxyde de fer, il est beaucoup plus manifeste dans le cas du kaolin (Fig. 2.9). Cet effet peut être expliqué par les indices de réfraction des matériaux. Le faible écart de luminance des polymères chargés en oxyde de fer est dû à la forte absorption de cette charge. En revanche, l'écart d'indice du kaolin ( $n = 1,568$  à  $\lambda = 589$  nm) est plus faible vis-à-vis du PVC que du PE dans tout le domaine visible. On devrait alors s'attendre à une plus grande réflectivité du kaolin dans le PE. Ce n'est pas ce qui est observé. Nous tenterons d'expliquer ce paradoxe, par une analyse en transmission par microscopie optique des polymères seuls et chargés (sections 2.3 et 2.4).

La nature du polymère joue donc un rôle essentiel dans l'interaction du pigment avec la lumière incidente : si l'ajout du pigment permet d'obtenir une couleur, il n'explique pas à lui seul le résultat colorimétrique, qui semble directement lié au choix des matériaux (pigment et polymère). Ce sont ces différences de comportement optique des pigments entre les deux matrices qu'il va falloir expliquer par la suite. Avant de conclure la section 2.2, nous présentons les résultats colorimétriques concernant l'influence de la taille dans le cas particulier des pigments d'alumine.

#### 2.2.4 Influence de la taille des particules d'alumine

Dans la continuité des résultats précédents, nous nous intéressons à présent à l'influence de la taille des particules d'alumine, introduites à deux concentrations (1 et 2% vol.), sur la couleur des films PVC et PE. De très nettes différences d'aspect sont observables à l'œil nu à l'échelle macroscopique (Fig. 2.10) entre les deux gammes de polymères PVC et PE chargés en alumine, les films enroulés étant classés par ordre de taille de particules décroissante de gauche à droite : nous constatons une fois encore, comme les résultats de 2.2.3 le montrent avec d'autres pigments, que les matériaux PE chargés en alumine sont sensiblement plus sombres que les PVC. Les mesures colorimétriques sont toujours effectuées avec le colorimètre Minolta, et les valeurs sont exprimées dans l'espace CIE-Yxy (Fig. 2.11). Afin de simplifier l'annotation des graphiques, nous numérotions de 1 à 4 les granulométries dans l'ordre décroissant des tailles médianes des particules d'alumine (1 :  $53 \mu m$ , 2 :  $13 \mu m$ , 3 :  $3 \mu m$ , 4 :  $0,55 \mu m$ ). Les deux tailles de points (Fig. 2.11b) correspondent aux deux concentrations étudiées, et les barres d'incertitudes, lorsqu'elles ne sont pas incluses dans les points représentatifs, sont indiquées dans les graphiques.

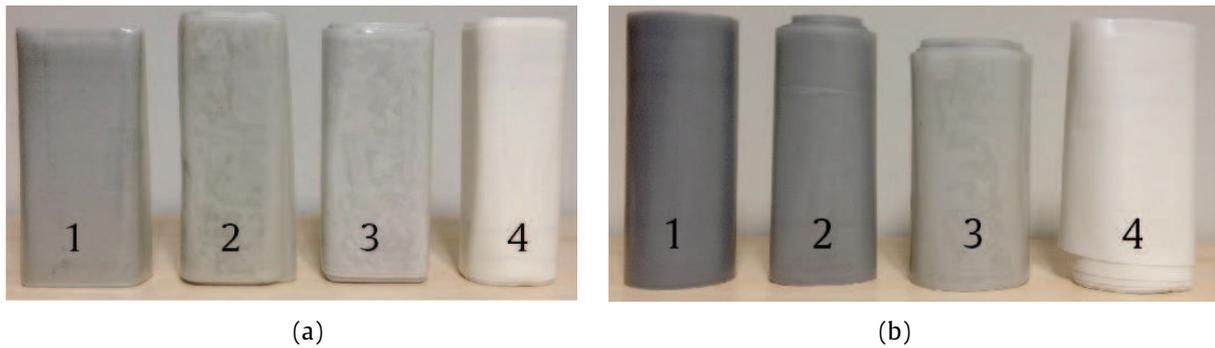


Fig. 2.10 - Films polymères chargés en particules d'alumine de différentes tailles médianes (1 :  $53 \mu\text{m}$ , 2 :  $13 \mu\text{m}$ , 3 :  $3 \mu\text{m}$ , 4 :  $0,55 \mu\text{m}$ ) : (a), PVC ; (b) PE

Les variations de chrominance sont très faibles pour les différentes tailles et concentrations en alumine dans les deux polymères, comparées aux résultats obtenus notamment pour le PE chargé en kaolin (Fig. 2.11a). Elles sont plus importantes quand la taille des grains diminue et quand la concentration augmente. Ces faibles variations sont significatives en tenant compte des incertitudes de mesure. Seules les particules submicroniques présentent un comportement singulier, avec une plus faible variation de chrominance. Il est singulier dans le sens où les films chargés avec ces particules sont de couleur orangé très marquée en transmission (Fig. 1.18d). La question est de connaître la pertinence du paramètre de taille car, si les grains élémentaires ont un diamètre médian de  $0,55 \mu\text{m}$ , ils s'agglomèrent initialement sous la forme de sphères dont le diamètre est proche de  $70 \mu\text{m}$  (Fig. 1.9). Cette poudre se désagrège partiellement lors de l'incorporation dans les polymères, mais perdure partiellement sous la forme d'agglomérats de taille supérieure à  $20 \mu\text{m}$  (Fig. 1.18d).

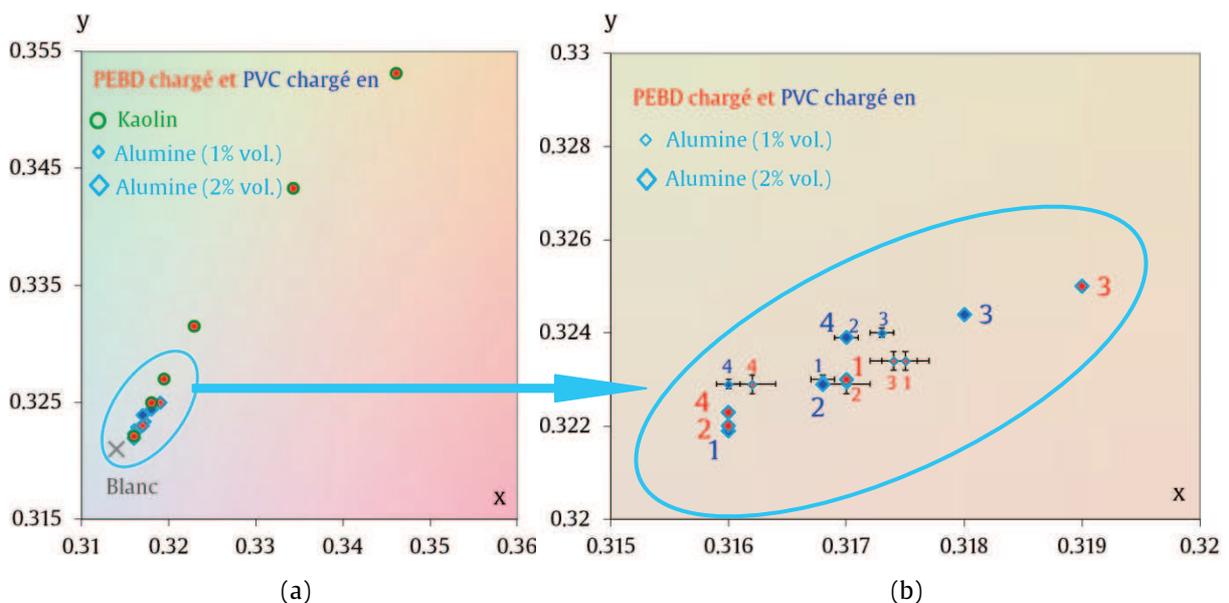


Fig. 2.11 - Colorimétrie xy des films PE (rouge) et PVC (bleu) chargés en alumine à différentes tailles médianes (1 :  $53 \mu\text{m}$ , 2 :  $13 \mu\text{m}$ , 3 :  $3 \mu\text{m}$ , 4 :  $0,55 \mu\text{m}$ ) : (a), Comparaison avec le PE chargé en kaolin ; (b), Agrandissement de la zone d'intérêt

En prenant en compte les variations de luminance (Fig. 2.12), nous retrouvons que les films PVC chargés en alumine pour les tailles 53, 13 et 3  $\mu\text{m}$  sont plus lumineux que les films PE correspondants (section 2.2.3).

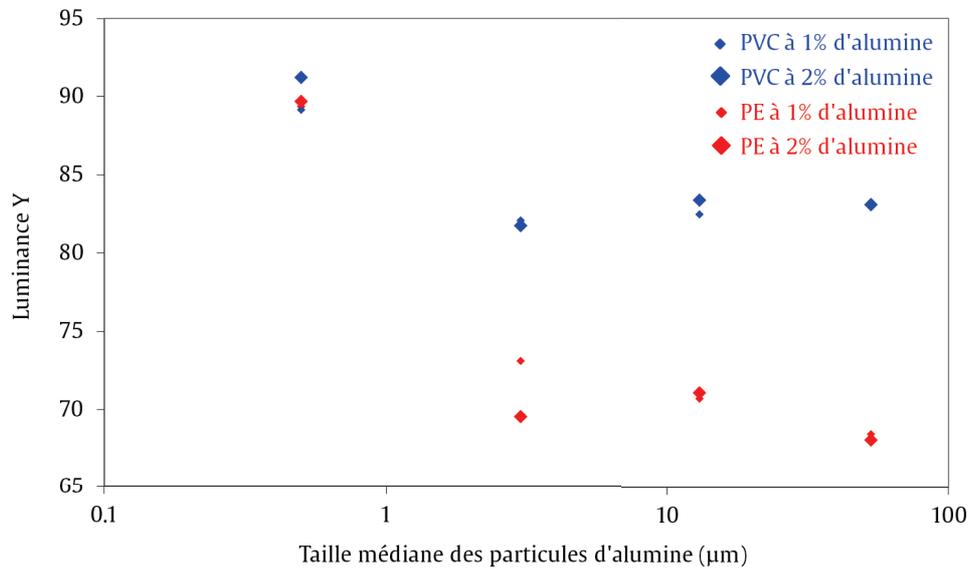


Fig. 2.12 - Luminance Y des films PE et PVC chargés à 1% et 2% vol. en alumine en fonction de la taille médiane des particules

Ces résultats ne permettent cependant pas de conclure quant au rôle de la taille des particules d'alumine et de leur concentration sur la luminance. Par contre, la luminance est quasiment indépendante de la nature du polymère et de la concentration des particules pour la plus petite taille mal dispersée.

Il s'agira de comprendre, dans la suite du document, dans quelle mesure la taille des pigments influence la couleur des matériaux. Pour progresser dans l'analyse, il faut étudier le comportement optique des pigments de kaolin, de calcite, d'oxyde de fer et d'alumine dans la matrice en transmission. Nous appliquerons une analyse globale par microscopie optique en section 2.3 puis localisée au niveau des particules en section 2.4.



## 2.3 Analyse globale de la couleur des matériaux par microscopie optique en transmission

La microscopie optique en transmission (M.O.T.) nous permet d'analyser la lumière ayant traversé toute l'épaisseur des polymères chargés. Ce signal est donc riche d'informations liées aux interactions locales entre pigments et matrices polymère, qui doivent expliquer la couleur à l'échelle macroscopique. Cette partie concerne uniquement les résultats de l'analyse globale de couleur, qui consistera essentiellement à mesurer l'intensité lumineuse transmise à travers les matériaux, pour trois composantes de couleur : rouge, vert et bleu. Il s'agit, dans un premier temps, de caractériser l'émetteur (la source lumineuse, en section 2.3.2) et le récepteur (la caméra, en section 2.3.3), éléments essentiels de l'appareillage de microscopie optique (section 2.3.1).

### 2.3.1 Dispositif de microscopie optique en transmission

Les films polymères minces et transparents sont bien adaptés à une observation par microscopie optique en transmission de par leur organisation interne. Nous avons supprimé la diffusion de surface par l'utilisation de deux lamelles de verre avec liquide d'indice (Fig. 2.13). Deux objectifs (Tableau 2.1) de grandissement x5 et x10 ont permis d'observer un champ respectivement de 1,4 mm x 1 mm et 0,7 mm x 0,5 mm. Nous préciserons systématiquement dans chaque partie le type d'objectif utilisé pour les résultats présentés.

Grandissement	Ouverture numérique (O.N.)	Demi-angle d'O.N. (°)	Profondeur de champ à 550 nm (µm)	Correction à l'infini
5	0,15	8,6	12	oui
10	0,30	17,5	3,0	oui

Tableau 2.1 - Caractéristiques des objectifs Leica du Microscope Optique

Les deux objectifs n'ont pas la même ouverture numérique (O.N.), définie par  $\alpha$  le demi-angle au sommet du cône d'observation de l'objectif (Eq. (2.6)). La profondeur de champ  $\Delta z$  (écart de mise au point admissible) est une fonction décroissante de l'O.N (Eq. (2.7), d'après [73]). Les valeurs de profondeur de champ (Tableau 2.1) sont calculées pour des trajets lumineux dans l'air ( $n = 1$ ) d'un rayon de longueur d'onde moyenne située dans le vert ( $\lambda = 550$  nm).

$$\text{O.N.} = n \sin \alpha \quad \text{Eq. (2.6)}$$

$$\Delta z = \frac{\lambda}{4n \left[ 1 - \sqrt{1 - \left( \frac{ON}{n} \right)^2} \right]} \quad \text{Eq. (2.7)}$$

L'intérêt est d'analyser toute l'épaisseur du film sans privilégier une couche particulière et de recueillir l'information colorimétrique provenant de l'intégralité du volume du matériau. La taille moyenne des pigments les plus gros étant de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  (section 1.1.2) pour la calcite, nous choisirons de travailler avec l'objectif dont la profondeur de champ est la plus importante (grandissement x5). Le microscope LEICA DRMX est éclairé par une source tungstène-halogène 12V-100W (section 2.3.2), et la détection a été réalisée avec la caméra LEICA DC300F dont les caractéristiques seront détaillées en section 2.3.3. L'observation par microscopie optique en transmission peut être schématisée sur la FIG. 2.13.

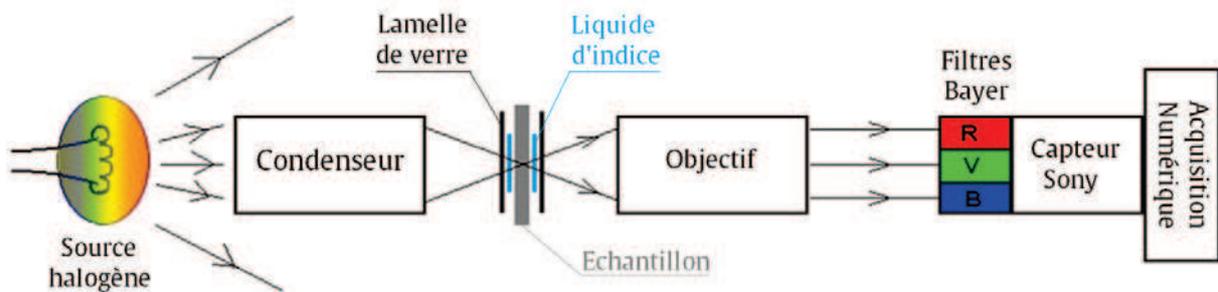


Fig. 2.13 - Schéma descriptif du dispositif de microscopie optique en transmission

Afin de bénéficier d'une dynamique la plus large en évitant la sur- et la sous-exposition, seul le temps d'exposition a été adapté à chaque enregistrement. Les mesures d'intensité ont pu être comparées entre échantillons en les corrigeant du rapport de temps d'exposition. Quatre zones différentes de chaque matériau ont été analysées. L'intensité transmise, dont la méthode de détermination est présentée dans la section 2.3.4, sera donc moyennée sur quatre enregistrements.

### 2.3.2 Spectre d'émission théorique de la source tungstène-halogène

Par définition, un corps noir est un radiateur thermique idéal qui absorbe complètement toutes les radiations incidentes quelles que soient leur longueur d'onde, leur direction et leur état de polarisation [74]. Le flux réfléchi est nul. Il réémet la totalité du flux absorbé sous forme de rayonnement électromagnétique.

Le corps noir est un modèle idéal. En pratique, on peut assimiler les propriétés d'un filament de tungstène d'une source halogène à celles du corps noir. Il est alors possible de calculer par la loi de Planck (Eq. (2.8)) la température d'un corps dont les propriétés sont proches de celles du corps noir. La loi de Planck [74] permet d'exprimer la luminance énergétique notée  $L_\lambda$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement (Fig. 2.14) dans un milieu d'indice  $n_\lambda$  et de la température thermodynamique  $T$  du corps noir. Cette luminance, ou flux énergétique par unité de surface, d'angle solide et de longueur d'onde, s'exprime en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{sr}^{-1}$  et s'écrit :

$$L_\lambda = \frac{2hc_\lambda^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc_\lambda}{k_B\lambda T}\right) - 1} \quad \text{Eq. (2.8)}$$

avec :

- $n_\lambda$ , indice de réfraction du milieu de propagation pour la radiation de longueur d'onde  $\lambda$
- $c_\lambda = c/n_\lambda$ , avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide égale à  $299\,792\,458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- $h$ , la constante de Planck égale à  $6,626\,068\,96 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
- $k_B$ , la constante de Boltzmann égale à  $1,380\,650\,4 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

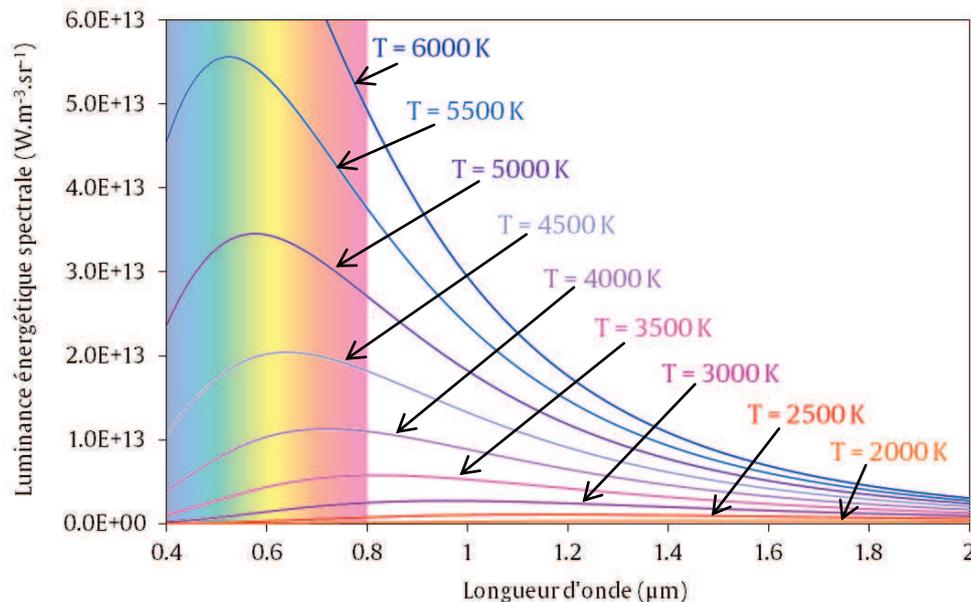


Fig. 2.14 - Courbes d'émission spectrale du corps noir à différentes températures de couleur

Le spectre d'émission du corps noir évolue fortement en luminance énergétique et en forme dans le domaine du spectre visible (400-700 nm, i.e. 0,4-0,7  $\mu\text{m}$ ) pour des températures de couleur entre 2000 et 6000 K. Le maximum de luminance croît très fortement avec la température et il est également décalé vers les faibles longueurs d'onde (FIG. 2.14) lorsque la température augmente. Il faut remarquer que, pour la source tungstène-halogène dont la température de couleur est de 3200 K lorsqu'elle est alimentée sous 12 Volts [51], le maximum de luminance énergétique est situé en dehors du spectre visible.

Du point de vue de la perception, on appelle également la température de rayonnement thermique du corps noir « température de couleur », en référence à la longueur d'onde dominante du spectre d'émission, qui correspond au maximum d'émission. Cette terminologie, qui sera utilisée dans la suite du document, sert à caractériser de manière courante, notamment en photographie, en architecture et en design d'espace, l'apparence d'une source de lumière : ainsi, on dira [75] d'une source de température de couleur élevée ( $T > 5000$  K, correspondant à une longueur d'onde dominante dans le bleu ou en-deçà) que sa couleur est « froide », tandis qu'une source incandescente à basse température ( $T < 2500$  K, correspondant à une longueur d'onde dominante dans le rouge ou au-delà) sera dite de couleur « chaude ».

### 2.3.3 Réponse de la caméra numérique Leica DC300F

La caméra permet l'enregistrement d'images trichromiques RVB obtenues en microscopie optique en transmission. Le but est d'abord d'effectuer des mesures de couleur quantitatives, de manière intégrale à travers le matériau analysé. La caméra couleur Leica DC300F est équipée d'un capteur Sony ICX085AK avec un filtre de Bayer à couleurs primaires qui permet de séparer physiquement les composantes RVB (Rouge-Vert-Bleu) du signal lumineux reçu. La Fig. 2.15a donne la répartition des photosites RVB permettant la construction d'une image couleur. Les courbes de sensibilité spectrale (rapport de l'intensité transmise sur l'intensité incidente d'une radiation monochromatique) se rapprochent des fonctions colorimétriques (cmf) CIE-xyz (section 2.5.3 [76]) dans le domaine visible (Fig. 2.15b). L'introduction d'un filtre RVB de Bayer appelé aussi filtre en mosaïque conduit inévitablement à une perte de définition au niveau de chaque couleur :

- Le nombre de photosites sensibles au vert est deux fois plus élevé que ceux sensibles au bleu ou au rouge (Fig. 2.15a). Le vert sera donc pris comme composante de référence lors de l'étape de calibration (expliquée en fin de section 2.3.3).
- Le dématriçage [77], opération correspondant au traitement du signal brut du capteur avec filtre Bayer, permet de séparer les informations correspondant aux 3 composantes de couleur.
- Une étape suivante d'interpolation utilisant des algorithmes mathématiques permet alors d'affecter une valeur RVB à chacun des quatre pixels, ce qui réduit la résolution spatiale d'un facteur 2 en linéaire [77].

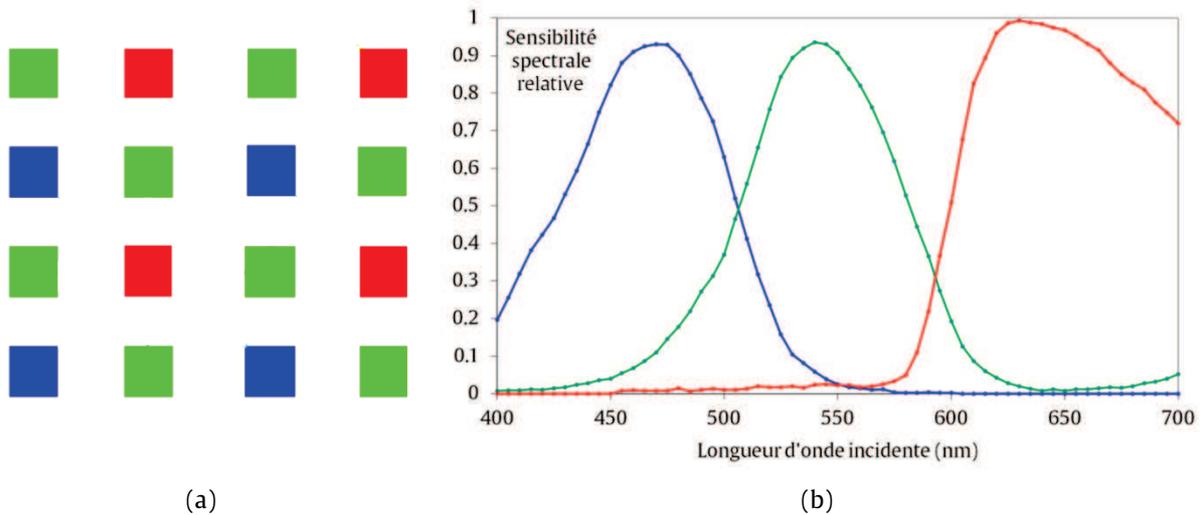


Fig. 2.15 - Répartition (a) et réponse spectrale (b) des photosites RVB du filtre Bayer [77]

En complément du filtrage physique opéré par le filtre Bayer, la caméra CCD (Charge-Coupled Device) est équipée du capteur photométrique noir et blanc Sony dont la réponse exprime le rendement quantique (nombre d'électrons produits / nombre de photons incidents) en fonction de la longueur d'onde. La correction gamma [78] définie en Eq. (2.9) permet d'ajuster ce rendement, en contrôlant, à une constante  $C$ , près le flux d'électrons émis  $\varphi_e$  en fonction du flux de photons captés  $\varphi_p$ .

$$\varphi_e = C \varphi_p^{\frac{1}{\gamma}} \quad \text{Eq. (2.9)}$$

Nous utiliserons la caméra dans le domaine linéaire, c'est-à-dire avec  $\gamma = 1$ . La réponse spectrale du capteur couleur est le produit de la réponse du capteur Sony par la transmission de chaque filtre RVB. La Fig. 2.16a présente, d'une part le spectre de la source tungstène-halogène à  $T = 3200$  K, d'autre part la réponse du capteur Sony seul (donnée par le fabricant), ainsi que les trois composantes de couleur reçues par le capteur à travers le filtre de Bayer pour cet illuminant. C'est cette analyse quantitative des trois composantes spectrales qui permettra d'effectuer une analyse colorimétrique en microscopie optique. L'analyse colorimétrique appliquera une intégration du spectre perçu par chaque composante du filtre correspondant aux trois valeurs d'intensité R, V et B en niveaux de gris [0 ; 255].

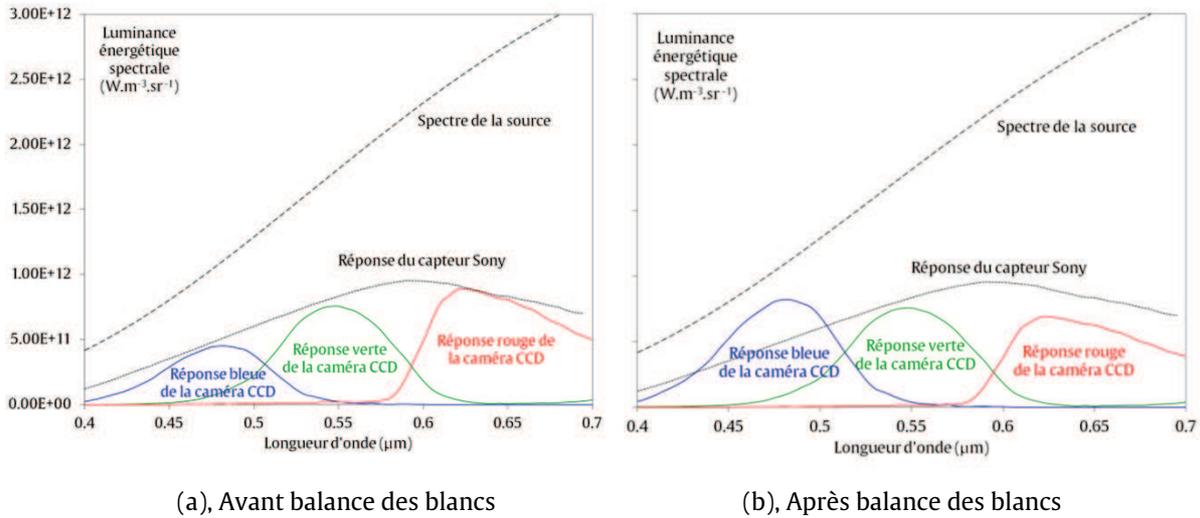


Fig. 2.16 - Spectre de la source tungstène-halogène à  $T = 3200$  K, réponses du capteur seul et avec le filtre Bayer pour les trois composantes de couleur RVB

Cette analyse nécessite une balance des blancs à 3200 K pour que les valeurs relatives des trois composantes de couleur reproduisent un blanc référence équi-énergétique sans échantillon (Fig. 2.16b). Pour cela, des facteurs correctifs sont appliqués sur les spectres des composantes R et B afin d'égaliser leurs deux intégrales avec celle de la composante V. Cette calibration corrige la réponse du capteur (rendement quantique) et des filtres (distribution spectrale) pour une source de température fixée. Nous obtenons alors un nombre d'électrons émis proportionnel au nombre de photons reçus quelle que soit la longueur d'onde. La calibration servira de référence et sera conservée durant toutes les analyses colorimétriques.

### 2.3.4 Méthode de traitement des images trichromiques

La calibration de la caméra précède à toute analyse. Chaque image est tout d'abord acquise au format TIFF 16 bits (non compressé) afin de disposer des informations brutes avec la plus grande dynamique. Les images couleurs sont ensuite converties avec IrFanView [79] en images TIFF 8 bits pour assurer le traitement ; en effet, les logiciels de traitement d'image prennent très rarement en charge des images en 16 bits. Les images en couleur sont traitées avec Photoshop CS5.1, qui permet de séparer les couches rouge, vert et bleu en canaux individuels qui seront traités séparément. Nous disposons donc pour chaque image des composantes RVB codées en niveau d'intensité [0 ; 255].

Ces 3 images individuelles de type TIFF 8 bits sont alors analysées par ImageJ [80]. Ce logiciel permet de mesurer le nombre de pixels ayant reçu une certaine quantité de lumière. Nous pouvons ensuite déterminer la distribution de ce nombre en fonction de la quantité de

lumière. Cette quantité de lumière mesurée par chaque pixel de la caméra est convertie en intensité de lumière moyenne en la divisant par le temps d'exposition. Les histogrammes de distribution du nombre de pixels en fonction de l'intensité sont présentés (Fig. 2.17) sans échantillon et avec un film polyéthylène non chargé ( $T = 3200 \text{ K}$ ).

La largeur de l'histogramme correspond au contraste de l'image. En effet une teinte uniforme donnerait une distribution de Dirac. L'histogramme analysé sans échantillon ne correspond pas tout à fait à trois pics de Dirac pour le rouge, le vert et le bleu. Ceci est certainement dû à la nature du filtre Bayer qui entraîne un élargissement spectral pour chacune des composantes (Fig. 2.16b).

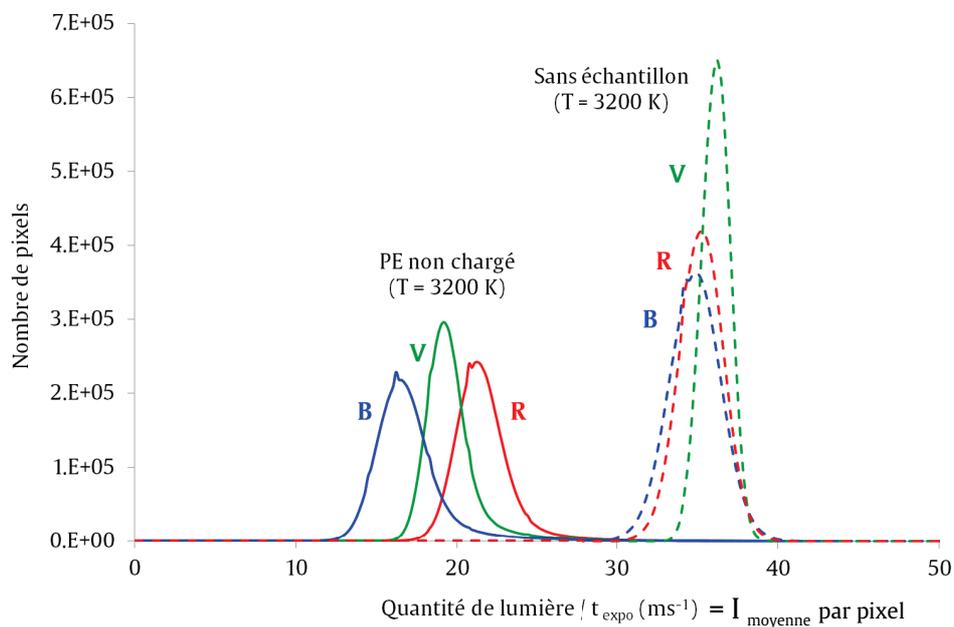


Fig. 2.17 - Distributions du nombre de pixels RVB en fonction de l'intensité qu'ils ont reçue sans échantillon et à travers le polyéthylène non chargé

Il est utile de définir l'intensité de lumière moyenne reçue par pixel comme l'intensité moyenne (quantité de lumière / temps d'exposition) divisée par le nombre de pixels du capteur (2592 x 1944 pixels, soit 5 mégapixels). L'intégration du nombre de pixels (Fig. 2.17) sur l'intensité de lumière moyenne reçue par pixel donne alors une valeur d'intensité comprise entre 0 et 255 en niveaux de gris, que nous définissons comme l'intensité moyenne transmise par le matériau. L'analyse colorimétrique de chaque image donne ainsi trois valeurs d'intensité moyennes correspondant à chaque composante R, V et B, qu'il est ensuite possible de comparer entre les différents types de matériaux, indépendamment des variations du temps d'exposition.

### 2.3.5 Influence de la composition du matériau

Il s'agit de définir le rôle de la composition sur l'atténuation et le changement de couleur en lumière transmise. Introduisons cette partie par le cas typique des films PVC chargés à différents taux de kaolin. L'observation par M.O.T. (Fig. 2.18) selon le protocole et la méthode d'analyse décrits en sections 2.3.1 et 2.3.4 révèle de nettes différences d'aspect.

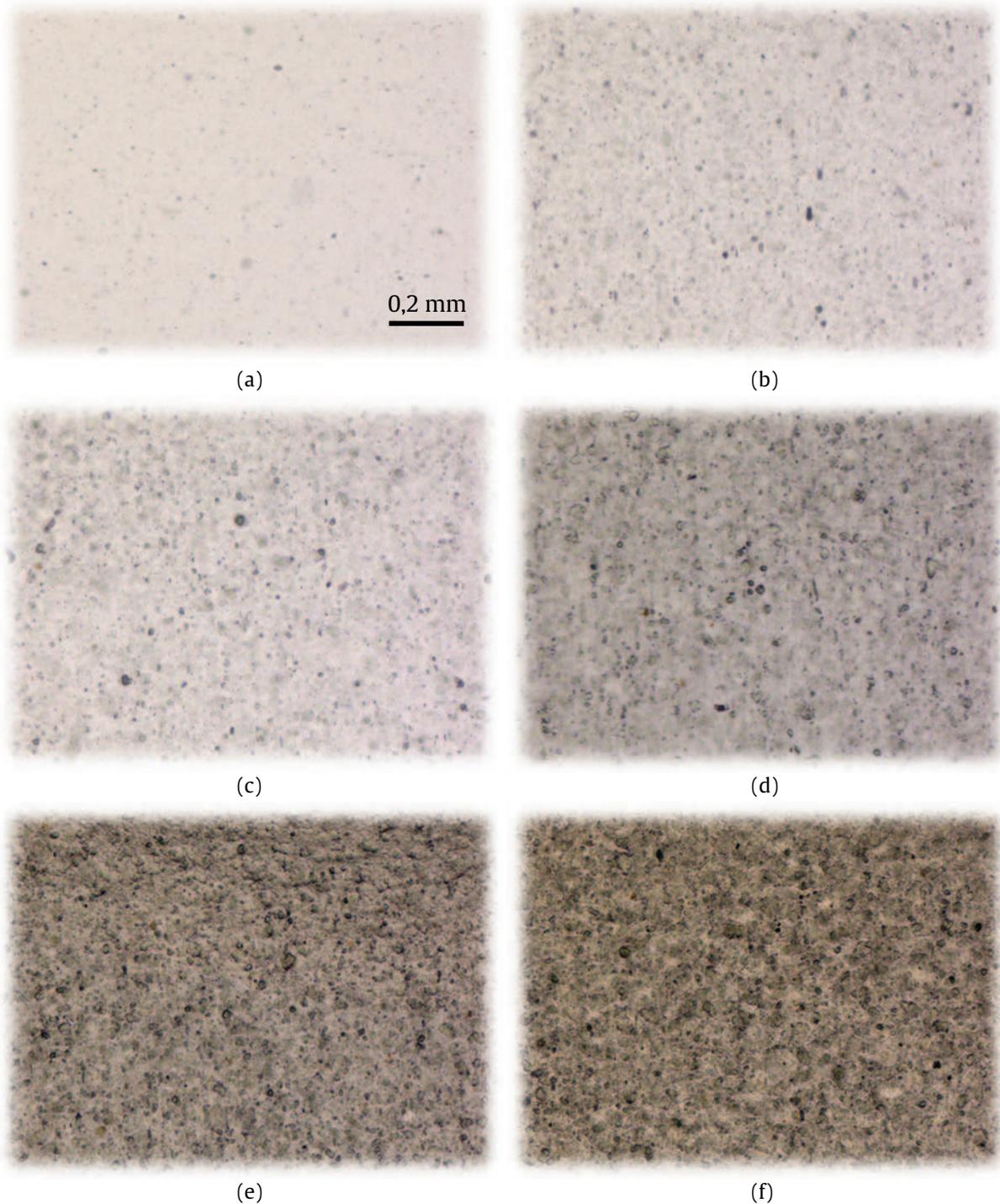


Fig. 2.18 - Images en transmission (x5) pour la source halogène à  $T = 3200\text{ K}$  du PVC chargé en kaolin à une concentration vol. de : (a), 0% ; (b), 1% ; (c), 2% ; (d), 3,7% ; (e), 8% ; (f), 13%



L'augmentation de la concentration en kaolin est très visible car la densité surfacique des particules augmente considérablement entre les films chargés à 0% (Fig. 2.18a) et à 13% vol. (Fig. 2.18f). Visuellement, cela correspond au passage d'un film très transparent (PVC non chargé) à un film quasiment opaque (PVC chargé à 13%). Les images de microscopie semblent de fait s'assombrir, ce qui signifie que l'intensité transmise diminue. Il faut veiller cependant à ne pas les comparer quantitativement car elles correspondent à des temps d'exposition différents (section 2.3.1). Il est alors possible d'analyser l'évolution relative de l'intensité moyenne transmise en fonction de la concentration de kaolin dans le PVC (Fig. 2.19). Nous rappelons que les mesures d'intensité transmise sont opérées sans diffusion de surface.

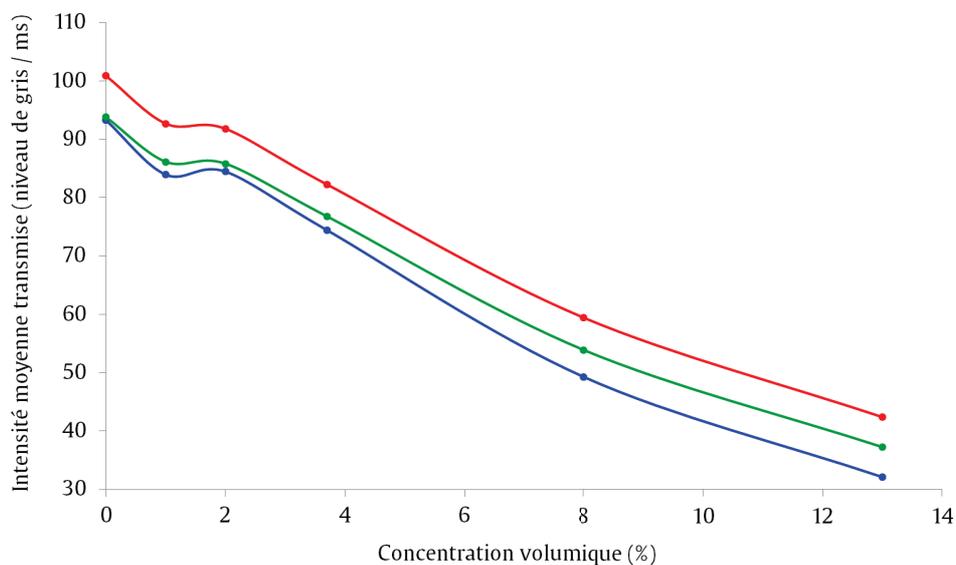


Fig. 2.19 - Intensités RVB transmises par le PVC chargé en fonction du taux de kaolin

L'intensité transmise entre le PVC non chargé et chargé à 13% de kaolin décroît environ d'un facteur 3 pour les trois composantes de couleur RVB. L'effet du pigment est donc important. La couleur semble également être modifiée car les images tendent à jaunir (Fig. 2.18). Normalisons les intensités des composantes rouge et bleu par rapport à celles de la composante verte pour mieux quantifier les variations relatives de couleur. La composante rouge croît alors que la composante bleu décroît par rapport à la composante vert lorsque la concentration en kaolin augmente, ce qui correspond à un jaunissement (Fig. 2.20). Le jaune est en effet la couleur complémentaire du bleu dans la synthèse additive des couleurs [2]. L'augmentation relative de la composante rouge est deux fois plus faible (7%) que la diminution de la composante bleu (15%).

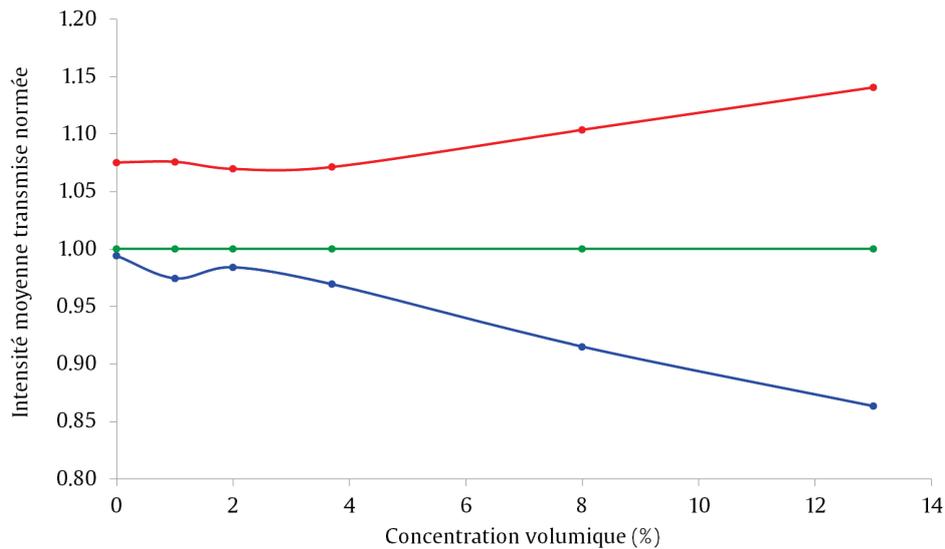


Fig. 2.20 - Intensités RVB relatives transmises par le PVC chargé en fonction du taux de kaolin

Nous retrouvons des évolutions similaires sur les courbes d'intensité transmises et relatives pour les autres pigments. L'intensité transmise décroît toujours avec la concentration (Fig. 2.19), mais cette variation dépend de la composante de couleur (Fig. 2.20). La baisse d'intensité de la composante bleu est plus marquée que la baisse d'intensité de la composante rouge. C'est à cette analyse plus quantitative des évolutions de l'intensité transmise pour les différents matériaux que nous proposons de procéder dans la partie suivante, en déterminant le coefficient d'atténuation, qui caractérise diffusion et absorption.

## 2.3.6 Détermination des coefficients d'atténuation de l'intensité

### 2.3.6.1 Hypothèse d'additivité du modèle

La propagation d'une onde dans un milieu hétérogène aléatoire du type polymère chargé est un phénomène complexe à décrire et dépend fortement de la géométrie du milieu. Les résultats précédents (2.3.5) montrent que l'onde lumineuse incidente (polychromatique) se propage avec dissipation d'énergie. On peut montrer d'après les équations de Maxwell [2], qu'à cause de la diffusion incohérente, l'intensité cohérente d'une onde monochromatique diminue exponentiellement lors de sa propagation dans un milieu hétérogène aléatoire [66]. Si le milieu est de plus absorbant, la baisse d'intensité liée aux pertes par absorption est également exponentielle [81].

Les matériaux que nous étudions correspondent à un milieu hétérogène avec pertes, qui dépendent fortement du pigment étudié (section 1.1.2.2). Notre hypothèse consiste à séparer



les contributions du polymère vierge et des pigments seuls vis-à-vis de l'atténuation d'intensité. Du point de vue de l'absorption et de la diffusion, cela revient à considérer les effets des pigments et de la matrice comme additifs. Cette approche très simple permet d'aborder en première approximation l'influence de la composition des polymères chargés sur la couleur. Il ne s'appuie en aucun cas sur les modèles de milieu effectif [66] tels que celui de Maxwell-Bruggeman pour les milieux absorbants faiblement diffusants ou de Keller, beaucoup plus complexe. Celui-ci considère à la fois l'absorption et la diffusion incohérente inter-particulaire d'ordre 2 (i.e. en moyenne chaque rayon traversant le milieu est diffusé deux fois par deux particules différentes : il s'agit de diffusion multiple d'après Fig. 2.1).

Nous définissons alors (Eq. (2.10)) un facteur linéique d'atténuation exponentielle  $K$  (coefficient d'atténuation) de l'intensité monochromatique, pour chaque composante de couleur RVB. Ce coefficient correspond à la somme des contributions de la matrice polymère seule et des pigments à une certaine concentration  $C$ . Le calcul des coefficients d'atténuation pour différentes concentrations en pigments permet de quantifier et de comparer plus précisément l'influence des pigments sur l'absorption-diffusion en volume et donc sur la couleur.

$$I = 0,95 I_0 \exp[-(K_{B,V,R} \text{ matrice} + K_{B,V,R} \text{ pigments à } C) \varepsilon] \quad \text{Eq. (2.10)}$$

La surface des lamelles de verre étant lisse, 5% de l'énergie incidente sont supposés réfléchis en incidence normale ( $i = 0^\circ$ ) par la première interface air/verre (indice de réfraction du verre très proche de l'indice des polymères  $n_p$ ) d'après les relations de Fresnel ( Eq. (2.11) et Eq. (2.12)), d'où le facteur 0,95 dans Eq. (2.10).  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident, et  $I$  est l'intensité transmise par le polymère chargé à une concentration  $C$  en pigments et captée par le microscope : l'ouverture numérique influence la mesure et pour rappel, l'objectif de grandissement x5 utilisé a une ouverture numérique de 0,15 correspondant à un demi-angle au sommet du cône de lumière de  $8,6^\circ$ . L'épaisseur  $\varepsilon$  a été mesurée pour chaque film composite calandré et prise en compte dans le calcul.  $K_B$ ,  $K_V$  et  $K_R$  correspondent aux coefficients d'atténuation des trois faisceaux monochromatiques incidents : le spectre continu de l'halogène a été réduit à trois intensités égales (balance des blancs) de longueur d'onde  $\lambda_B$ ,  $\lambda_V$  et  $\lambda_R$  correspondant au maximum de sensibilité de chacun des trois filtres Bayer utilisés dans la caméra (Fig. 2.15) :

$$\lambda_B = 470 \text{ nm} , \quad \lambda_V = 540 \text{ nm} , \quad \lambda_R = 630 \text{ nm}$$

$$R_s = \frac{\cos i - n_p \sqrt{1 - \left(\frac{\sin i}{n_p}\right)^2}}{\cos i + n_p \sqrt{1 - \left(\frac{\sin i}{n_p}\right)^2}} \quad \text{et} \quad R_p = \frac{n_p \cos i - \sqrt{1 - \left(\frac{\sin i}{n_p}\right)^2}}{n_p \cos i + \sqrt{1 - \left(\frac{\sin i}{n_p}\right)^2}} \quad \text{Eq. (2.11)}$$

Le faisceau de lumière incident n'est pas polarisé : il est donc inutile de séparer les cas de polarisation transverse électrique (s) et transverse magnétique (p). Comme Gastellu-Etchegorry et al. [82] déterminant la réflexion spéculaire sur des feuilles de végétaux, nous utiliserons dans la suite du document le coefficient de réflexion  $R_{sp}^2$  en intensité moyenné sur les deux états de polarisation.

$$R_{sp}^2 = \frac{1}{2} [R_s^2 + R_p^2] \quad \text{Eq. (2.12)}$$

La définition du coefficient (Eq. (2.10)) ne distingue pas au global la contribution d'absorption de celle de diffusion. A partir de la mesure des intensités moyennes transmises (sections 2.3.4 et 2.3.5), il est possible de déterminer l'intensité  $I_0$  émise par la source lumineuse, puis les intensités  $I_{PE}$  et  $I_{PVC}$  transmises par les polymères non chargés (Fig. 2.17). Nous obtenons alors, connaissant l'épaisseur des films polymères vierges, les coefficients d'atténuation  $K_{PE}$  et  $K_{PVC}$  des polymères pour les trois composantes RVB (section 2.3.6.2). La mesure des intensités transmises à travers les différents films polymères chargés d'épaisseur connue permet, après avoir retiré la contribution des polymères vierges, d'en déduire les coefficients d'atténuation  $K_{\text{pigment}}$  dus aux seuls pigments à une concentration donnée (sections 2.3.6.3 et 2.3.6.4).

### 2.3.6.2 Coefficients d'atténuation des polymères non chargés

Les coefficients d'atténuation  $K$  des polymères PE et PVC non chargé ont été déterminés en appliquant Eq. (2.10). Les valeurs des coefficients obtenus pour le PE sont bien supérieures à celles du PVC (Tableau 2.2). L'observation à l'œil nu révèle que les deux polymères non chargés sont peu colorés. Les mesures colorimétriques en lumière diffuse (2.2.3) des polymères vierges ont confirmé le faible écart chromatique avec le blanc de référence, mais leurs couleurs semblent identiques dans ces conditions d'observation. La mesure en transmission permet cependant d'analyser l'intégralité du volume du matériau. Le calcul des coefficients d'atténuation (Tableau 2.2) montre des valeurs plus élevées pour le bleu relativement au vert et rouge. Ceci est plus marqué dans le cas du PE vierge. Le PE apparaît donc plus jaune que le PVC en lumière transmise.

Composante	Longueur d'onde du maximum (nm)	Coefficient K du PVC non chargé (mm <sup>-1</sup> )	Coefficient K du PE non chargé (mm <sup>-1</sup> )
Bleu	470	0,894	2,06
Vert	540	0,698	1,43
Rouge	630	0,606	0,937

Tableau 2.2 - Coefficients d'atténuation linéique des intensités RVB pour les polymères vierges

Si l'observation à l'œil nu nous indique que les polymères non chargés sont tous deux quasi-transparents et transmettent la lumière de façon similaire, une analyse quantitative plus approfondie des coefficients K (Tableau 2.2) révèle que l'intensité lumineuse transmise est plus faible à travers le PE qu'à travers le PVC. Nous avons caractérisé (1.1.1) la différence de cristallinité entre le PE de basse densité semi-cristallin à 13%, et le PVC de structure amorphe. Or, au sein de la plupart des structures semi-cristallines, les fluctuations locales d'indice de réfraction [12] sont à l'origine de la diffusion en volume, phénomène connu sous le nom de turbidité (« haze »).

Les coefficients d'atténuation des matrices polymères représentent un facteur perturbateur dans l'analyse du comportement des pigments dans les polymères chargés. Dans la suite de l'analyse, nous retirons donc les coefficients K des polymères afin de nous concentrer sur l'atténuation de l'intensité transmise liée seulement à l'ajout de pigments. Nous observons d'abord l'influence du type de polymère sur les valeurs de K des pigments de kaolin seuls (section 2.3.6.3). Ceci nous permettra de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'additivité des contributions de la matrice et des pigments (section 2.3.6.1).

### ***2.3.6.3 Influence du polymère sur les coefficients d'atténuation des pigments***

Connaissant les coefficients K des polymères vierges, nous cherchons à présent à vérifier si les coefficients d'atténuation calculés pour les pigments seuls (Eq. (2.10)) dépendent du polymère, après retrait de la contribution de la matrice vierge. Nous verrons alors si l'effet du pigment sur les intensités transmises, c'est-à-dire sur la couleur en transmission, est identique dans les deux polymères. Prenons l'exemple des pigments de kaolin dont les coefficients d'atténuation augmentent quasi-linéairement (d'après les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  très proches de 1) avec leur concentration dans les deux polymères (Fig. 2.21). Les coefficients K du kaolin calculés à partir des mesures d'intensités pour les matériaux PE sont supérieurs à ceux calculés à partir des mesures pour les PVC. Par conséquent, la loi d'additivité des coefficients ne s'applique pas.

Les coefficients calculés en Fig. 2.21 sont en réalité des coefficients apparents. La différence des coefficients K des pigments entre PE et PVC ne peut pas être expliquée par la seule absorption qui est intrinsèque au type de pigment (section 1.1.2.2). Il faut donc considérer de manière couplée matrice et particules pour expliquer ce résultat [83], qui provient très certainement d'une différence de diffusion au niveau des particules entre les deux matrices polymères.

Les coefficients d'atténuation et les pentes des droites de régression sont plus élevés pour le bleu par rapport à celles des autres composantes (Fig. 2.21), traduisant un jaunissement du matériau qui se renforce à l'ajout de pigment. La pente de la composante bleu dans le PE étant supérieure à deux fois celle dans le PVC, le jaunissement est plus important pour le PE chargé en kaolin : nous retrouvons ainsi, dans le cas de l'observation en transmission, l'un des résultats majeurs de la colorimétrie en lumière diffuse (2.2.3).

Dans la partie suivante, nous calculerons les coefficients apparents K des autres pigments par la même méthode, afin d'analyser les spécificités de chaque type de pigment en fonction du polymère considéré.

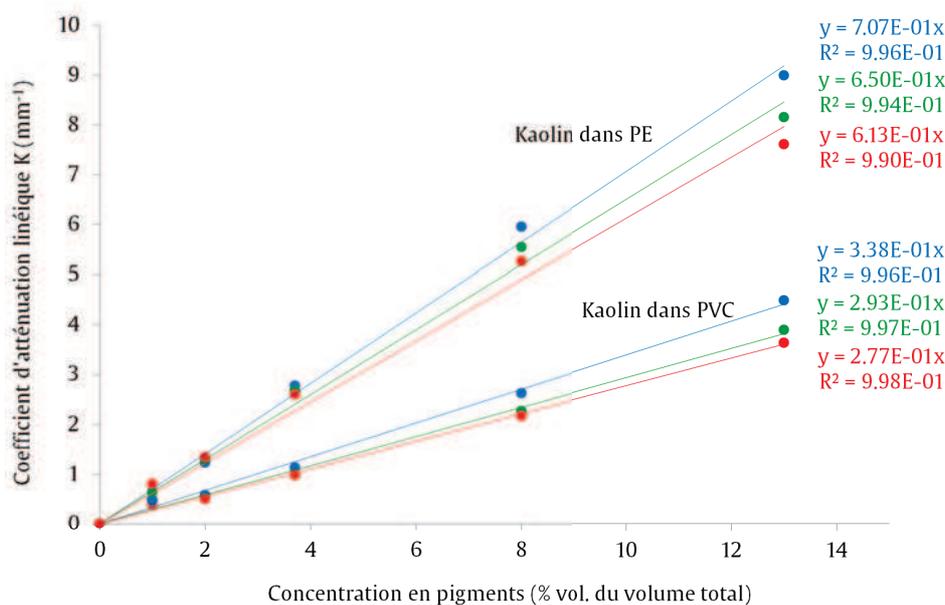


Fig. 2.21 - Evolution des facteurs linéique d'atténuation des pigments de kaolin en fonction de leur concentration dans les matrices PVC et PE

### 2.3.6.4 Influence du type de pigment et sa concentration sur le coefficient d'atténuation

Les coefficients d'atténuation K pour les pigments de kaolin, calcite et oxyde de fer seuls ont été calculés pour chaque composante de couleur RVB et pour le PVC (Fig. 2.22) et le PE (Fig. 2.23) chargés à des concentrations croissant jusqu'à 13% vol. (section 1.1.3).

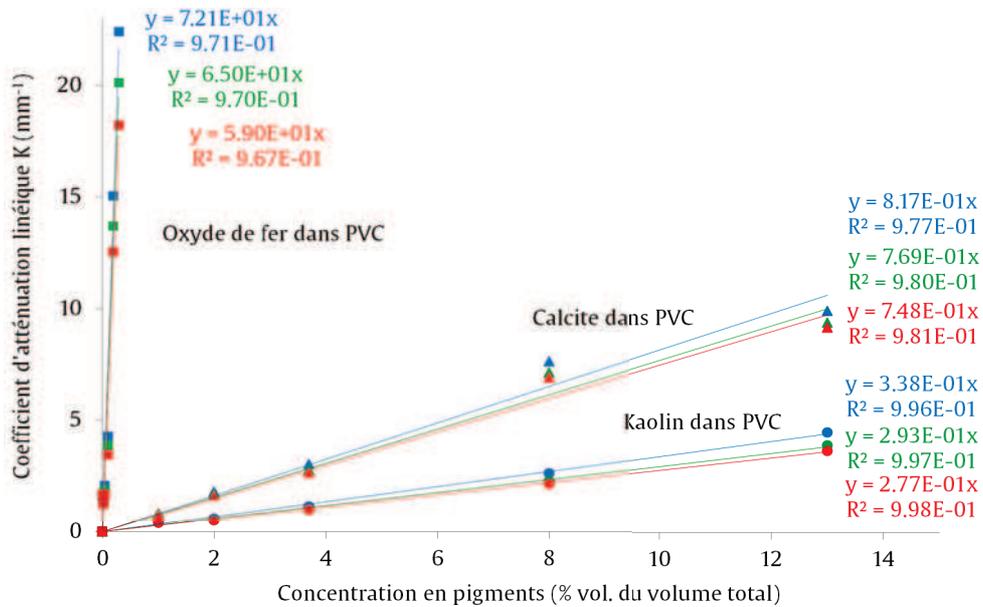


Fig. 2.22 - Evolution des facteurs linéique d'atténuation des pigments d'oxyde de fer, de calcite et de kaolin en fonction de leur concentration dans la matrice PVC

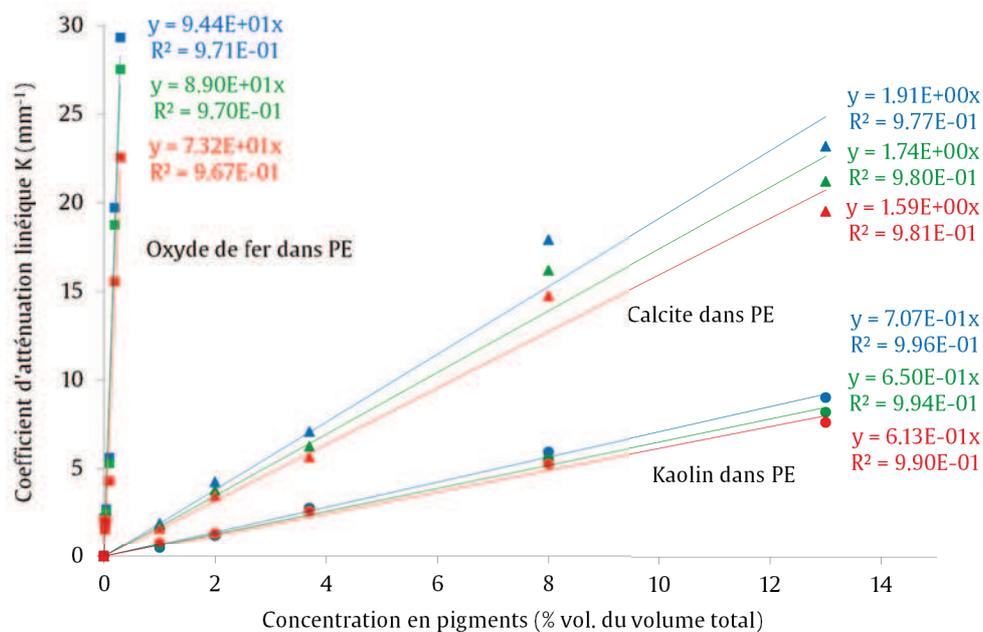


Fig. 2.23 - Evolution des facteurs linéique d'atténuation des pigments d'oxyde de fer, de calcite et de kaolin en fonction de leur concentration dans la matrice PE

Pour tous les pigments, quelle que soit la longueur d'onde, le coefficient d'atténuation  $K$  de l'intensité transmise croît quasi-linéairement (Fig. 2.22) avec la concentration dans les deux polymères. Les coefficients et les pentes calculés pour le bleu sont toujours plus élevés que pour les autres composantes vert et rouge. Cela signifie que l'intensité du bleu décroît plus vite avec la concentration en pigments relativement aux vert et rouge : nous retrouvons ainsi le déplacement des coordonnées de chrominance  $xy$  vers la région des jaunes mis en lumière par colorimétrie (2.2.2) pour les trois types de pigments.

Le coefficient d'atténuation  $K$  des pigments est bien proportionnel à la concentration  $C$  en pigments (Fig. 2.22 et Fig. 2.23). C'est une loi de type Beer-Lambert pour des matériaux hétérogènes, caractérisé par  $k'$  (Eq. (2.13)) qui correspond aux valeurs des pentes des droites de régression. Il ne s'agit pas de la loi de Beer-Lambert qui ne prend en compte que l'absorption en milieu dilué.

$$I = A \exp(-k'_{B,V,R \text{ pigments}} C \epsilon) , \text{ avec } A = 0,95 I_0 \exp(-K_{B,V,R \text{ matrice}} \epsilon) \quad \text{Eq. (2.13)}$$

Les valeurs de pente  $k'$  pour les trois composantes RVB dépendent du type de pigment et du type de polymère. Elles peuvent être directement comparées aux différences d'absorption entre pigments (section 1.1.2.2). Nous analysons dans un premier temps les rapports de pentes entre oxyde de fer et kaolin, puis nous calculerons ces rapports entre calcite et kaolin.

- Les rapports de pentes montrent que l'oxyde de fer atténue beaucoup plus la lumière dans le domaine visible que les autres pigments. En effet, les rapports  $k'_{\text{oxyde de fer}} / k'_{\text{kaolin}}$  sont proches de 200 quelle que soit la composante de couleur (Tableau 2.3). Le rapport des coefficients d'absorption  $k_{\text{oxyde de fer}} / k_{\text{kaolin}}$  ont été calculés d'après les spectres d'absorption des deux pigments (Fig. 1.11) pour les longueurs d'onde correspondant aux maxima de réponse des filtres RVB.

Composante	Bleu	Vert	Rouge
Longueur d'onde (nm)	470	540	630
$k_{\text{oxyde de fer}} / k_{\text{kaolin}}$	177	171	178
$k'_{\text{oxyde de fer}} / k'_{\text{kaolin}}$ dans le PVC	213	222	213
$k'_{\text{oxyde de fer}} / k'_{\text{kaolin}}$ dans le PE	134	137	120

Tableau 2.3 - Comparaison des rapports d'absorption du kaolin et de l'oxyde de fer avec les rapports des pentes d'atténuation des intensités RVB transmises

La comparaison avec les rapports d'absorption montre que l'écart important entre les valeurs de  $K$  de l'oxyde de fer et du kaolin est principalement lié aux effets de l'absorption par les particules. L'absorption est donc le phénomène prépondérant. Ce résultat est cohérent avec la différence de luminance  $Y$  (section 2.2.2), nettement inférieure dans le cas de l'oxyde de fer par rapport à celle des films chargés en kaolin à même concentration. Cependant, ces rapports de pentes RVB sont différents entre les PE et PVC chargés. Il existe donc un phénomène de diffusion qui explique cette différence de comportement des deux pigments entre les matrices. Ce terme de diffusion dépend de la matrice. Il existe certainement un problème plus local d'interface entre le type de particule et de matrice.

Le comportement de la calcite par rapport au kaolin est très différent de celui de l'oxyde de fer par rapport au kaolin. Le rapport des pentes  $k'_{\text{calcite}} / k'_{\text{kaolin}}$  moyenné sur les trois composantes vaut 2,58 dans le PVC et 2,65 dans le PE (Tableau 2.4). Les coefficients d'atténuation de la calcite sont supérieurs à ceux du kaolin à même concentration dans les deux matrices (Fig. 2.22 et Fig. 2.23).

Composante	Bleu	Vert	Rouge
Longueur d'onde (nm)	470	540	630
$k'_{\text{calcite}} / k'_{\text{kaolin}}$ dans le PVC	2,42	2,62	2,70
$k'_{\text{calcite}} / k'_{\text{kaolin}}$ dans le PE	2,70	2,67	2,59

Tableau 2.4 - Comparaison des rapports d'absorption du kaolin et de la calcite avec les rapports des pentes d'atténuation des intensités RVB transmises

Or, dans tout le domaine visible, le coefficient d'absorption de la calcite est extrêmement faible, négligeable devant celui du kaolin [41]. C'est donc bien la contribution de diffusion qui diffère fortement entre les deux pigments. Elle peut être intrinsèque aux particules. Mais l'évolution des rapports des coefficients d'atténuation entre PVC et PE montre que la diffusion résulte d'un couplage optique avec la matrice.

A ce stade de l'analyse globale en transmission des intensités moyennes, il nous manque des informations à une échelle plus localisée au niveau des pigments et des interfaces pour expliquer nos résultats et conclure. Nous considérerons donc quelques particules individualisées au sein des deux polymères, et nous procéderons en section 2.4.3 à une analyse locale de la couleur.

### 2.3.7 Influence de la taille des particules de charge sur l'intensité transmise

Le dernier aspect que nous proposons d'approfondir, par une analyse globale des matériaux par microscopie en transmission, concerne les effets liés à la taille des pigments, dans le cas des films polymères chargés en alumine. L'évolution des intensités transmises à travers le matériau et captées par la caméra avec l'objectif x5 (Fig. 2.24 et Fig. 2.25) est présentée de manière analogue aux résultats de la section 2.3.5. Les lignes en pointillés sont avant tout destinées à repérer plus facilement les points correspondant à la même composante de couleur, et n'ont aucune signification physique qui justifierait l'interpolation de valeurs. L'échelle logarithmique de l'intensité n'indique aucune loi particulière : elle a simplement été choisie par commodité pour la représentation, étant donnée l'amplitude des variations d'intensité pour ces matériaux.

Nous observons des évolutions très similaires entre les matériaux PVC et PE, avec toutefois des variations plus importantes dans le cas du PE. L'intensité transmise décroît fortement (Fig. 2.25 a et b) quand la taille des particules d'alumine diminue. La baisse d'intensité est bien entendu plus importante pour une concentration supérieure (Fig. 2.25b). Il n'est cependant pas possible de déterminer, avec deux valeurs, une loi d'évolution empirique de l'intensité avec la concentration comme nous avons pu le faire précédemment par une loi exponentielle (section 2.3.6).

La baisse d'intensité est globalement plus forte pour la composante bleu (Fig. 2.25 a et b) : l'intensité du bleu est particulièrement faible, relativement aux autres composantes, pour la taille minimale. Cela traduit de nouveau un jaunissement du matériau à l'ajout de particules de plus petite taille. Ce jaunissement s'accompagne, pour la taille minimale, d'un gain relatif d'intensité de la composante rouge. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les observations de microscopie optique en transmission de la Fig. 1.18d, qui montrent que le polymère chargé à 1% de WSK3000 (taille 0,5  $\mu\text{m}$ ) apparaît orangé dans ces conditions d'observation. Il diffère en revanche avec les résultats de colorimétrie par réflexion en lumière diffuse, qui révèlent une désaturation de la couleur (les coordonnées de chrominance tendent vers le blanc de référence) avec la diminution de taille. L'observation en transmission sans diffusion de surface permet de conclure que la couleur orangé, non visible en réflexion, est fortement liée à la propagation de la lumière dans le volume. Il s'agit très certainement d'un problème de diffusion par les particules qui dépend de leur taille.

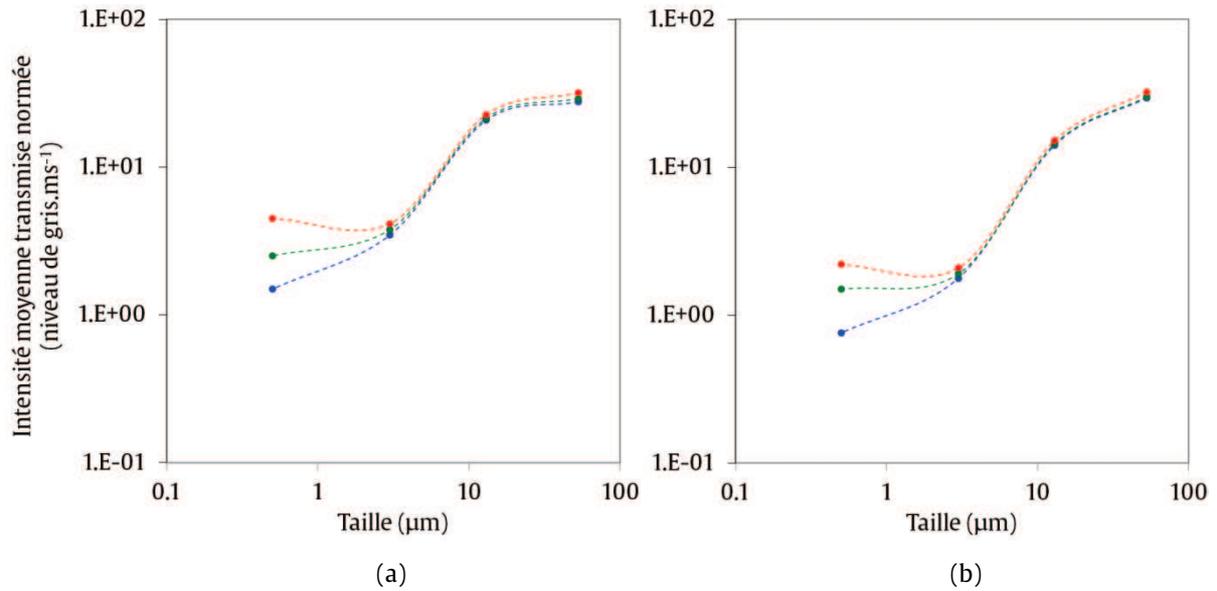


Fig. 2.24 - Evolution des intensités transmises moyennes à travers les PVC chargés en alumine :  
 (a), Concentration de 1% vol. ; (b), Concentration de 2% vol.

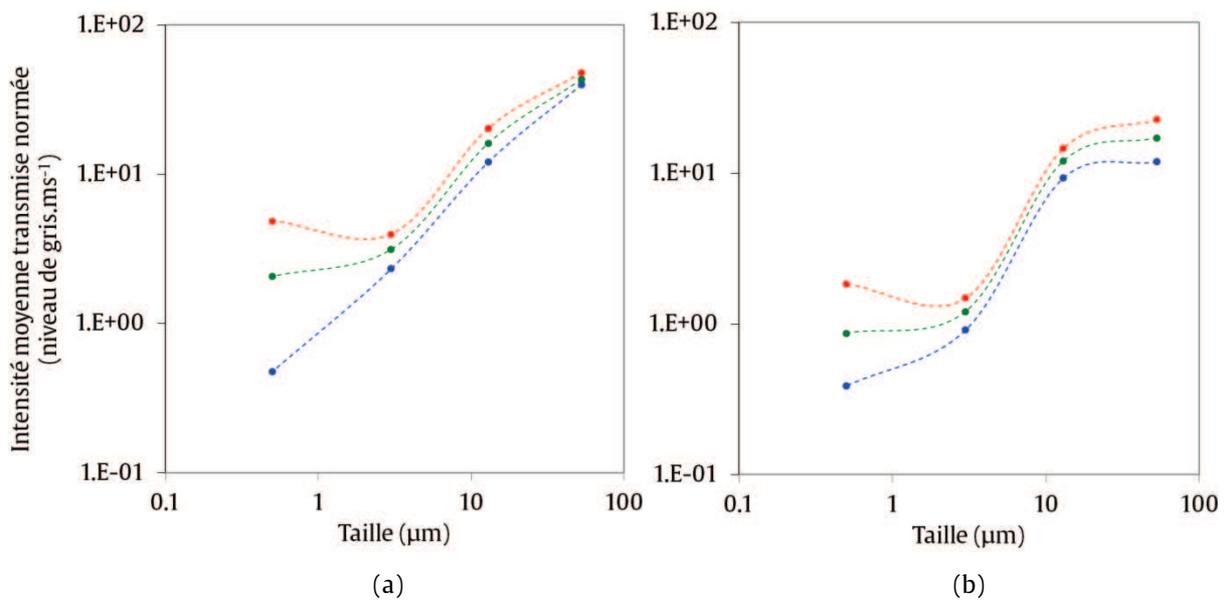


Fig. 2.25 - Evolution des intensités transmises moyennes à travers les PE chargés en alumine :  
 (a), Concentration de 1% vol. ; (b), Concentration de 2% vol.

Pour caractériser la diffusion par les particules d'alumine, nous avons observé l'influence de l'ouverture numérique de l'objectif utilisé pour l'observation en transmission sur les résultats précédents. Nous rappelons qu'un objectif de grande O.N. permet de collecter des rayons fortement inclinés par rapport à l'axe optique. De fait, il permet de mesurer l'intensité de rayons qui ont été diffusés à travers le matériau dans un cône d'observation d'angle large. Les évolutions d'intensité en fonction de la taille des particules ont été mesurées avec l'objectif de grandissement  $\times 5$  (demi-angle d'ouverture  $8,6^\circ$  d'après Tableau 2.1) (Fig. 2.26a), qui sont

identiques aux résultats de la Fig. 2.25a, puis avec l'objectif de grandissement x10 (demi-angle d'ouverture  $17,5^\circ$ ) (Fig. 2.26b).

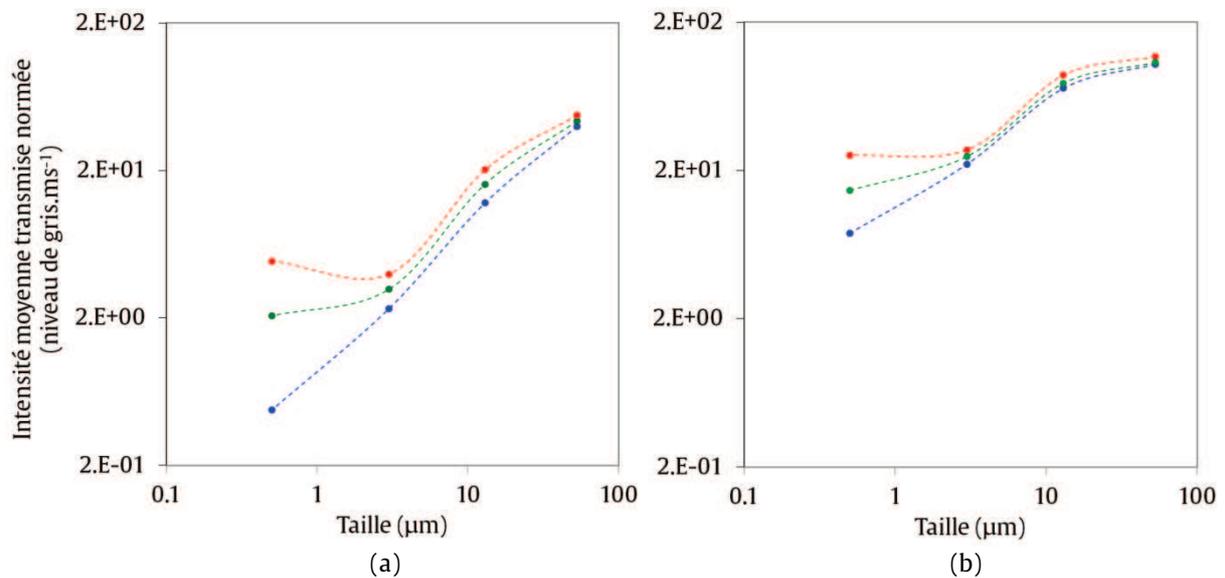


Fig. 2.26 - Evolution des intensités transmises moyennes à travers les PE chargés à 1% d'alumine : (a), Mesurées avec l'objectif x5 (demi-angle  $8,6^\circ$ ) ; (b), Mesurées avec l'objectif x10 (demi-angle  $17,5^\circ$ )

La comparaison des valeurs d'intensité (Fig. 2.26) révèle que la quantité de lumière transmise est supérieure lorsqu'elle est mesurée avec une ouverture numérique plus large. Ceci est vérifié pour toutes les tailles de pigments, mais particulièrement pour les deux plus petites ( $3 \mu\text{m}$  et  $0,5 \mu\text{m}$ ). Il existe donc des rayons lumineux émergeant des PE chargé en alumine avec un angle supérieur à  $8,6^\circ$  (O.N. de l'objectif x5) par rapport à l'axe optique, dont l'énergie est comptabilisée dans la mesure intégrale d'intensité avec l'objectif x10, mais ne l'est pas avec l'objectif x5. La composante de diffusion est donc d'autant plus importante que la taille des particules est petite.

L'explication de ces résultats nécessite une approche plus locale au niveau de la diffusion d'une particule. Dans le cas de céramiques obtenues par compaction isostatique à chaud de particules d'alumine [84], un modèle basé sur la théorie de Rayleigh-Gans-Debye permet de déterminer la diffusion créée au niveau des interfaces entre les grains d'alumine et les pores. Ce modèle s'applique pour des tailles de grains comprises entre 0,1 et 10 fois les longueurs d'ondes du visible, soit pour des tailles comprises entre 40 nm et  $7 \mu\text{m}$  environ. Le cas de la petite taille d'alumine ( $0,5 \mu\text{m}$ ) satisfait aux hypothèses du modèle. La céramique, du point de vue optique, correspond au cas de matériau hétérogène que nous étudions, à ceci près que le polymère est ici remplacé par l'air (les pores).



La différence d'indice entre les centres diffuseurs et la matrice est donc moins importante pour les polymères chargés étudiés. Le modèle montre que la diffusion varie en  $1/\lambda^2$  et que la transmittance du matériau est proportionnelle à  $\exp(-W/\lambda^2)$ , où  $W$  est une constante qui dépend de facteurs autres que  $\lambda$ . Selon ce modèle, la composante bleu serait plus fortement diffusée que la rouge, ce qui implique que la composante rouge serait principalement transmise et peu diffusée.

Ce résultat correspond tout à fait à nos observations comparant les deux objectifs. L'objectif de grandissement x10 capte plus de lumière diffusée, donc augmente la contribution de la composante bleu par rapport à la composante rouge. L'objectif de grandissement x5, au contraire, favorise la transmission régulière qui contient les longueurs d'onde peu diffusées. Ceci explique la couleur orangé très marquée observée en transmission (Fig. 1.18d) dans les zones qui ne contiennent pas d'agglomérats mal dispersés, mais uniquement des particules d'alumine de taille moyenne  $0,5 \mu\text{m}$ .

Les mesures d'intensité par microscopie optique en transmission, si elles ont permis de mettre en évidence la différence de comportement en diffusion entre les polymères chargés à différentes tailles d'alumine, demeurent néanmoins des mesures intégrales dans tout le cône d'observation : il n'est donc pas possible de connaître par cette méthode expérimentale les courbes polaires de diffusion. Nous verrons comment l'analyse de la couleur par goniospectrocolorimétrie en réflexion (section 2.5) permettra de déterminer les courbes de diffusion des matériaux chargés en particules d'alumine de différentes tailles.

## 2.4 Analyse locale de la couleur des matériaux par microscopie optique en transmission

Nous avons vu le rôle de la nature, la concentration et la taille des particules, ainsi que la nature du polymère sur la couleur des matériaux à l'échelle macroscopique. La littérature scientifique est riche de modèles et d'applications [85] démontrant l'existence à plus petite échelle de phénomènes responsables des propriétés globales exploitées. Nous nous intéresserons donc dans cette partie à une analyse plus localisée de la couleur, en cherchant à mettre en évidence une signature optique particulière au niveau de particules individualisées dispersées dans les deux types de polymères.

Nous avons vu, par colorimétrie et par analyse globale par microscopie optique, que la calcite et le kaolin présentent des différences de comportement optique en fonction de la matrice polymère. Ces éléments nous incitent à rechercher la cause de ces propriétés optiques à l'échelle des particules. L'analyse locale de la couleur repose essentiellement sur une approche quantitative par extraction de profils d'intensité à travers les particules. Certains indices dans les parties précédentes nous indiquent qu'il peut exister des différences de cohérence d'interfaces entre les pigments et les matrices. C'est ce type d'analyse qui nous permettra de mieux comprendre l'origine des différences de couleur observées en réflexion dans les conditions d'usage des matériaux (section 2.2) et en lumière transmise (section 2.3).

Cette approche à plus petite échelle (quelques microns) par microscopie optique nécessite de connaître plus précisément l'optique du microscope, afin de bien séparer les contributions des artefacts de celles des matériaux dans l'analyse locale des profils d'intensité. Nous cherchons donc à déterminer le chromatisme de l'objectif de grandissement  $\times 5$  (section 2.4.1) à partir de l'observation en transmission d'un objet de géométrie connue (graduation crêneau noir). Les bords de cet objet de petite taille peuvent créer les conditions de diffraction de la lumière. Nous calculons alors par le modèle de Fresnel la figure de diffraction (section 2.4.2) obtenue en lumière halogène, afin d'identifier précisément les artefacts liés au type d'objectif. Nous utilisons le même objectif pour observer ensuite les pigments (sections 2.4.3 et suivantes).

### 2.4.1 Détermination du chromatisme de l'objectif du microscope

Nous avons observé qualitativement différents matériaux avec l'objectif LEICA de grandissement  $\times 5$ . Des irisations colorées apparaissent systématiquement au niveau des interfaces entre différents milieux.

L'objectif est corrigé pour éviter les aberrations de sphéricité qui apparaissent à mesure que l'on s'écarte radialement de l'axe optique : ce n'est donc pas ce type d'artefact qui entre en jeu, puisque les couleurs sont observées tant au centre que sur les bords des images. Tous les verres utilisés dans les objectifs sont dispersifs, c'est-à-dire que les composantes de la lumière blanche ne sont pas réfractées de la même manière et donc ne suivent pas le même trajet dans l'objectif. Il en résulte que les plans de mise au point sont différents pour chaque longueur d'onde (Fig. 2.27).

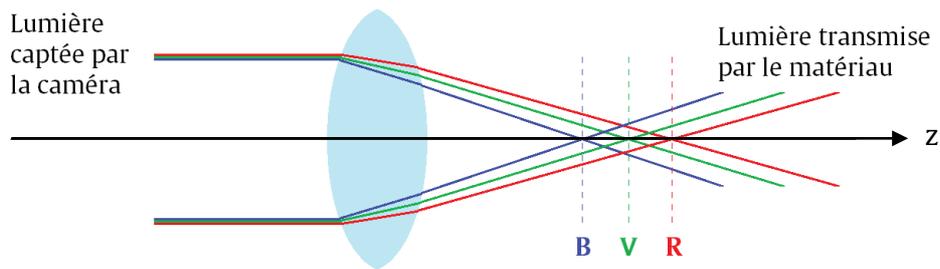


Fig. 2.27 - Schéma simplifié de l'influence de la dispersion chromatique sur la position des plans de mise au point

Pour corriger ce phénomène, on utilise des lentilles de verre chargé en fluorine (fluorure de calcium) afin d'abaisser l'indice de réfraction du matériau et limiter les phénomènes de dispersion chromatique, que l'on combine ensuite [86] avec d'autres lentilles afin de corriger en grande partie les aberrations. Un objectif apochromatique, de qualité supérieure, corrige la dispersion sur 3 voire 4 longueurs d'onde [86] ; on pourrait alors considérer que la focale de l'objectif resterait identique pour tout le spectre visible, ce qui n'est pas le cas pour les objectifs Fluotar utilisés. Nous cherchons à présent à déterminer les caractéristiques de correction de l'objectif semi-apochromatique de grandissement  $\times 5$  : à défaut de pouvoir mesurer précisément la courbe de variation de la focale en fonction de  $\lambda$ , nous déterminerons la focale par le positionnement du plan de mise au point (PMOP) pour les trois longueurs d'ondes principales des composantes R (630 nm), V (540 nm) et B (470 nm).

La méthode consiste à enregistrer successivement des images en lumière transmise d'une graduation de l'étalon millimétrique (Fig. 2.28b) obtenu par PVD (Physical Vapor Deposition) à différents plans de mise au point : 50 plans distants d'un incrément de  $1 \mu\text{m}$  entre les positions correspondant aux meilleures mises au point de la graduation, et de  $10 \mu\text{m}$  pour les images moins nettes, afin de limiter le temps de mesure et la quantité de données. Pour chaque image nous prélevons ensuite avec ImageJ les profils d'intensité RVB dans la direction normale à l'axe de la graduation qui est la direction (Ox) en reprenant les notations de la section précédente (2.4.2).

Ces profils d'intensité n'ont pas été mesurés à partir de lignes car le signal est trop bruité. Les valeurs d'intensité suivant  $y$  ont été moyennées à partir de rectangles après extraction des données, puisque la graduation est invariante par translation selon  $y$  (Fig. 2.28b). La Fig. 2.28a montre, pour les composantes RVB, l'évolution des écarts absolus d'intensités  $|I_{n+1} - I_n|$  (entre une largeur de  $n+1$  et de  $n$  pixels) moyennés suivant  $x$  en fonction de la largeur en  $y$  du rectangle. Nous remarquons que les écarts en RVB dus au bruit convergent vers 0 : une largeur de 12 pixels est suffisante pour limiter le bruit de mesure.

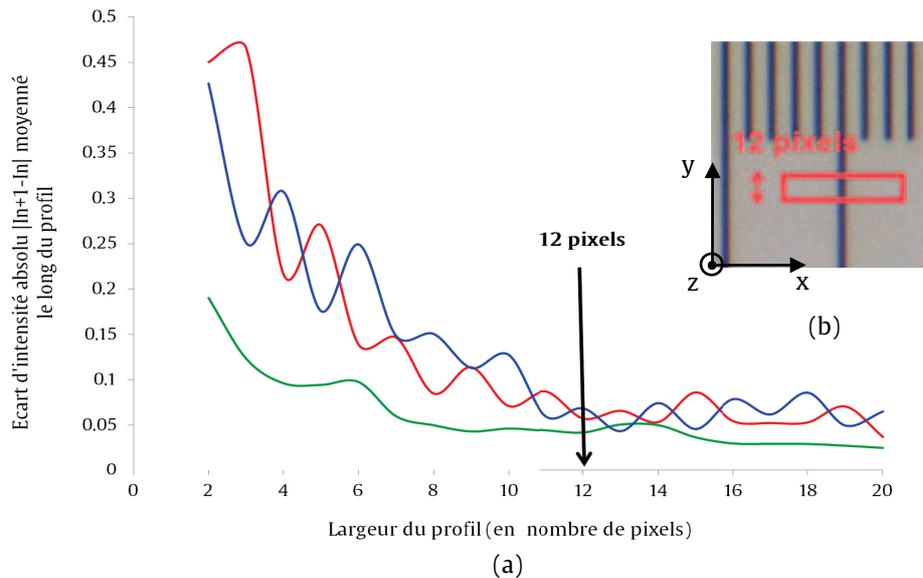


Fig. 2.28 - (a), Evolution des profils d'intensité RVB dans leurs plans de mise au point respectifs en fonction de la largeur du rectangle d'analyse ; (b), Définition du rectangle (MOT, x5, 3200 K)

Considérons par exemple le cas de la composante R.

Nous définissons alors son plan de mise au point (PMOP) comme le plan dont la position  $z_R$  est telle que la pente  $\left(\frac{\partial I_R(x,z)}{\partial x}\right)$  atteigne un maximum global sur le compact  $L \times Z$ , où  $L$  désigne l'ensemble des abscisses  $x$  du profil d'intensité rouge  $R$  et  $Z$  l'ensemble des positions  $z$  des PMOP correspondant à un enregistrement d'image.

Sur la Fig. 2.29, nous remarquons que la largeur du creux central passe par un minimum au voisinage de la position  $100 \mu\text{m}$  du PMOP, et que la valeur du minimum d'intensité atteint un minimum minimorum. C'est donc au voisinage de cette position que se trouve le maximum global de pente d'intensité  $\max_{L \times Z} \left(\frac{\partial I_R(x,z)}{\partial x}\right)$  pour cette composante. La recherche du maximum de pente nous donne ainsi une position exacte de  $z_R = 96 \mu\text{m}$  du PMOP pour la composante R, par rapport au plan de mise au point de référence. Notons que ce sont surtout les distances relatives entre les PMOP de chaque composante qui nous intéressent.

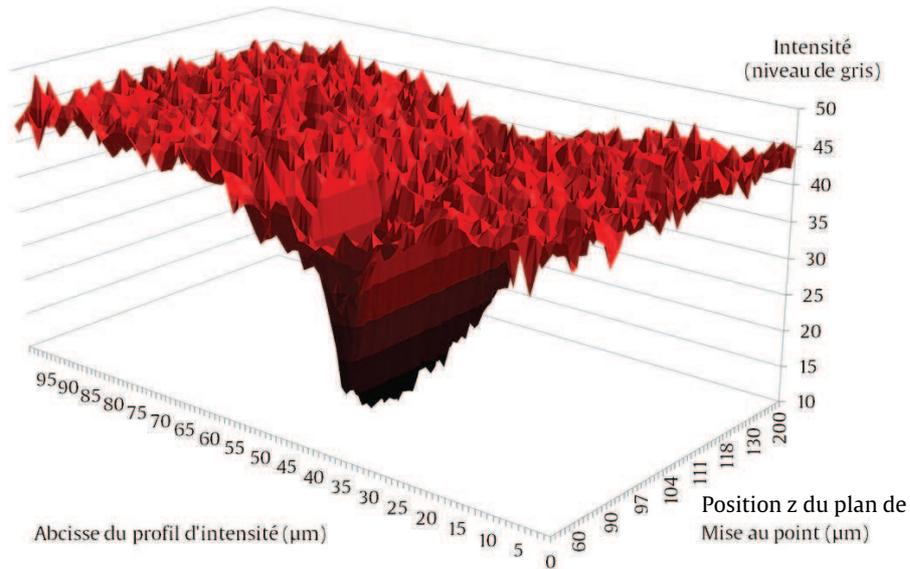


Fig. 2.29 - Evolution du profil d'intensité R en fonction de la position z du plan de mise au point

En appliquant le même critère aux autres composantes V et B, nous déterminons la position de chaque PMOP, et donc la valeur de la variation de focale de l'objectif pour chacune des longueurs d'onde principales (Fig. 2.30), avec  $z_v = 115 \mu\text{m}$  et  $z_b = 103 \mu\text{m}$ .

L'analyse de la correction chromatique de cet objectif montre que sa focale dépend clairement de la longueur d'onde du rayon incident, et que la dispersion maximale est obtenue pour les radiations vertes : les PMOP pour le rouge et le bleu sont quasiment confondus (distants de  $7 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ ) alors que la distance qui sépare le PMOP du vert par rapport au PMOP moyen entre bleu et rouge excède  $15 \mu\text{m}$  (Fig. 2.30).

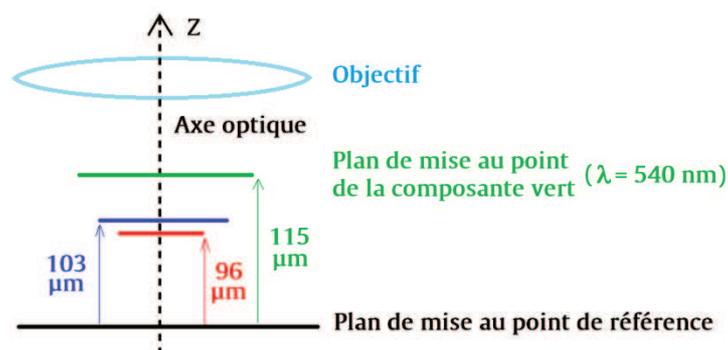


Fig. 2.30 - Position verticale des PMOP de chaque composante de couleur RVB

En conséquence, ce chromatisme, bien que corrigé pour le rouge et le bleu, est susceptible de modifier localement la couleur autour d'un point d'intérêt, une particule de charge notamment, particulièrement au niveau des zones de fort contraste telles que les interfaces particule/matrice.

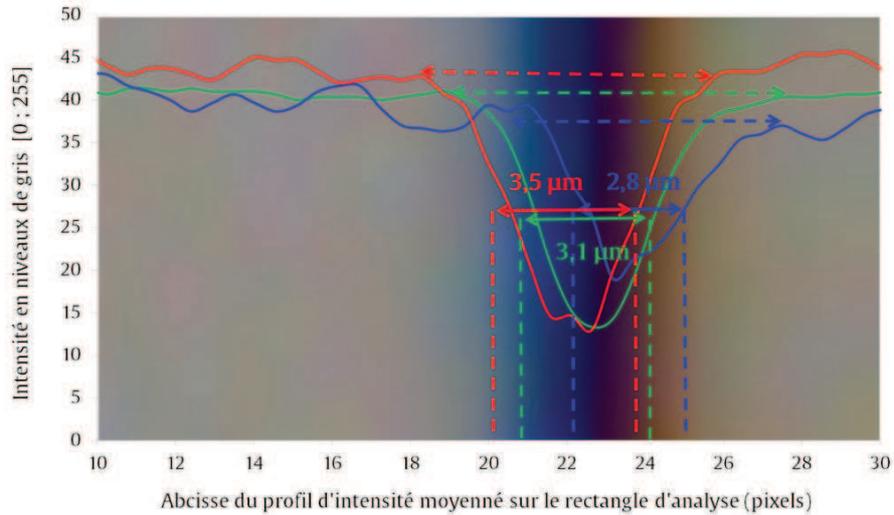


Fig. 2.31 - Agrandissement de la graduation révélant des irisations (MOT, x5, 3200K) ; Profils d'intensité RVB dans leurs PMOP respectifs et largeur à mi-hauteur des pics

Les profils d'intensité, extraits des PMOP de chaque composante RVB, présentent tous un creux important qui correspond à la réponse de l'onde à la fonction créneau représentée par la géométrie de la graduation. Ce creux d'intensité passe par un minimum (FIG. 2.31) dont la position diffère selon la composante. Compte-tenu de la symétrie du problème, nous définissons la position du minimum comme la position médiane de la largeur à mi-hauteur de la courbe : la mesure des trois valeurs pour chaque composante nous permet ensuite de tracer la fonction de décalage du profil en fonction de la longueur d'onde (FIG. 2.32).

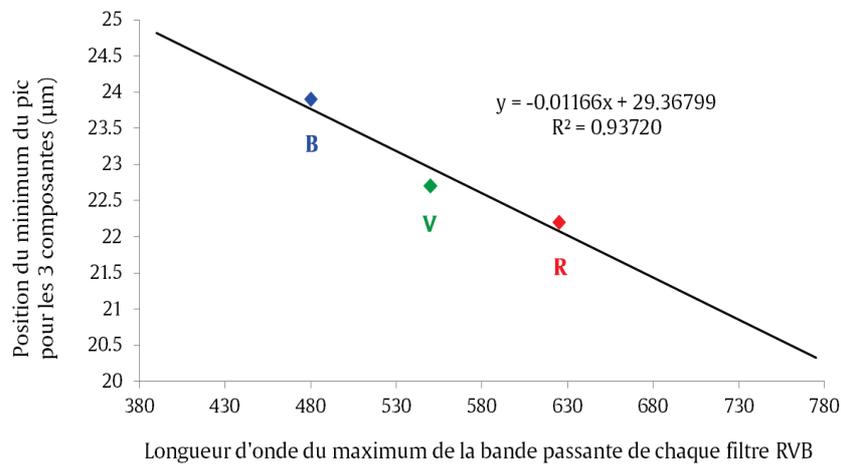


Fig. 2.32 - Fonction de décalage chromatique des minima d'intensité

Des irisations sont observées de part et d'autre de la graduation (Fig. 2.31). Ces irisations sont dues à la forme des profils d'intensités RVB, qui présentent des oscillations s'atténuant à mesure que l'on s'éloigne de la graduation. Nous cherchons à comparer ce phénomène avec la diffraction de lumière au niveau des bords, que nous déterminons dans la section suivante.

### 2.4.2 Diffraction de Fresnel à une interface simple : application à une graduation opaque infiniment longue

Afin de vérifier si la forme des profils obtenus en Fig. 2.31 est liée uniquement à l'objectif ou à la diffraction de lumière, nous déterminons, dans cette partie, l'intensité diffractée par les bords de la graduation de l'éталon millimétrique (Fig. 2.33). La diffraction de Fresnel permet de calculer l'amplitude des interférences obtenues à proximité de l'objet diffractant, ce qui correspond à notre cas d'observation en microscopie optique.

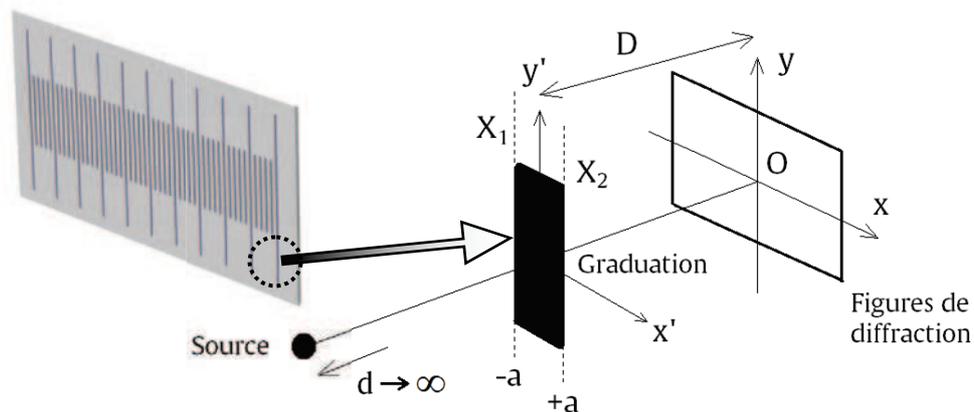


Fig. 2.33 - Schéma annoté du calcul de diffraction pour une graduation avec image de l'éталon millimétrique observé en microscopie optique en transmission (x5)

Le champ électrique complexe en tout point  $M(x,y)$  du plan d'observation  $(xOy)$  est noté  $s(x,y)$ . Nous cherchons à établir en fonction de l'abscisse  $x$  l'expression de l'intensité d'une onde diffractée de longueur d'onde  $\lambda$  à une distance  $D$  de la graduation.  $D$  représente expérimentalement la distance, non pas entre la graduation et l'objectif, mais entre la graduation et le plan de mise au point, c'est-à-dire le lieu d'observation des figures de diffraction : c'est donc une distance de très faible longueur (quelques microns) en lien avec la méthode expérimentale. Les bords de la graduation sont supposés parfaitement rectilignes et de longueur infinie dans la direction  $y$ , la demi-largeur de la graduation dans la direction  $x$  étant notée  $a$  (Fig. 2.33). Pour le calcul, l'onde incidente est supposée monochromatique d'amplitude  $s_0$  en provenance d'une source éloignée située à une distance  $d$  grande devant les autres données géométriques ( $d$  tend vers l'infini). Dans cette configuration, l'onde incidente peut être considérée plane, et l'éclairement uniforme dans le plan  $(x'Oy')$  de la graduation (Eq. (2.14)). Le dépôt de surface  $\Sigma$  formant la graduation étant suffisamment épais (quelques centaines de nm obtenues par PVD), sa transmittance  $t(x',y')$  est quasi-nulle (Eq. (2.15)).

$$\forall (x, y) \in \mathbb{R}^2, s_0(x, y)^2 = I_0 \quad \text{Eq. (2.14)}$$

$$\forall y' \in \mathbb{R}, \quad [ \text{si } |x'| > a, \quad t(x', y') = 1 ; \quad t(x', y') = 0 \text{ sinon} ] \quad \text{Eq. (2.15)}$$

L'introduction des variables réduites X et Y (Eq.(2.17)) dans l'application du principe général de Huygens-Fresnel [87] permet de simplifier l'expression intégrale (Eq.(2.16)) à calculer, avec  $s_0$  qui représente l'amplitude complexe de l'onde dans le plan de la graduation sans diffraction.

$$s(x, y) = \frac{1}{2i} s_0(x, y) \iint_{\Sigma} t(X, Y) e^{\frac{i\pi X^2}{2}} e^{\frac{i\pi Y^2}{2}} dXdY$$

$$\text{avec} \quad s_0(x, y) = \frac{1}{i\lambda} s_i \frac{e^{ik(D+d)}}{D+d} e^{ik\frac{(X^2+Y^2)}{2(D+d)}} \quad \text{Eq.(2.16)}$$

$$X = \sqrt{\frac{2(D+d)}{Dd\lambda}} \left( x' - \frac{d}{D+d} x \right) \quad \text{et} \quad Y = \sqrt{\frac{2(D+d)}{Dd\lambda}} \left( y' - \frac{d}{D+d} y \right) \quad \text{Eq.(2.17)}$$

Nous avons ensuite déterminé la distribution d'intensité diffractée (Eq.(2.18) à Eq.(2.23)) compte-tenu des données géométriques de notre graduation en utilisant les intégrales de Fresnel (Eq.(2.21)).

$$s(x, y) = \frac{1}{2i} s_0(x, y) \left[ \iint_{x < X_1} e^{\frac{i\pi(X^2+Y^2)}{2}} dXdY + \iint_{x > X_2} e^{\frac{i\pi(X^2+Y^2)}{2}} dXdY \right] \quad \text{Eq.(2.18)}$$

car pour tout  $(X, Y) \in [X_1, X_2] * \mathbb{R}$ ,  $t(X, Y) = 0$ , avec  $X_1 = X(x'=-a)$  et  $X_2 = X(x'=a)$  correspondant aux bornes du domaine de graduation en variables réduites.

Les bords étant parfaitement rectilignes et colinéaires à la direction portée par (Oy), les variables X et Y sont séparables :

$$s(x, y) = \frac{s_0(x, y)}{2i} \left[ \int_{-\infty}^{X_1} e^{\frac{i\pi X^2}{2}} dX \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i\pi Y^2}{2}} dY + \int_{X_2}^{+\infty} e^{\frac{i\pi X^2}{2}} dX \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i\pi Y^2}{2}} dY \right] \quad \text{Eq.(2.19)}$$

$$s(x, y) = \frac{1}{2i} s_0(x, y) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i\pi Y^2}{2}} dY \left[ C(X_1) - C(-\infty) + C(+\infty) - C(X_2) \right] \quad \text{Eq.(2.20)}$$

$$+ i[S(X_1) - S(-\infty) + S(+\infty) - S(X_2)]$$

avec les intégrales de Fresnel définies par :

$$C(X_1) = \int_0^{X_1} \cos\left(\frac{\pi X^2}{2}\right) dX \quad \text{et} \quad S(X_1) = \int_0^{X_1} \sin\left(\frac{\pi X^2}{2}\right) dX \quad \text{Eq.(2.21)}$$

$$\text{Or, } \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i\pi Y^2}{2}} dY \right|^2 = |1 + i|^2 = 2 \quad \text{Eq.(2.22)}$$

L'expression de l'intensité diffractée (Eq.(2.23)) utilisée pour notre calcul devient donc :

$$I(x) = |s(x,y)|^2 = \frac{I_0}{2} \left\{ [1 + C(X_1) - C(X_2)]^2 + [1 + S(X_1) - S(X_2)]^2 \right\} \quad \text{Eq.(2.23)}$$

La lumière utilisée expérimentalement est blanche à spectre continu, et nous avons vu (2.3.3) que le filtre Bayer permet de décomposer les images en trichromie à travers trois fonctions de réponses RVB. La Fig. 2.16b donne la distribution de l'intensité  $I_0(\lambda)$  captée compte-tenu des paramètres de la source et du capteur. En discrétisant la courbe d'intensité  $I_0(\lambda)$  captée (incrément choisi = 5 nm), il est possible de considérer le problème de diffraction en lumière blanche comme une superposition de phénomènes indépendants de diffraction d'ondes monochromatiques, toutes incohérentes entre elles : la figure de diffraction résultante obtenue par superposition des figures monochromatiques est présentée en Fig. 2.34.

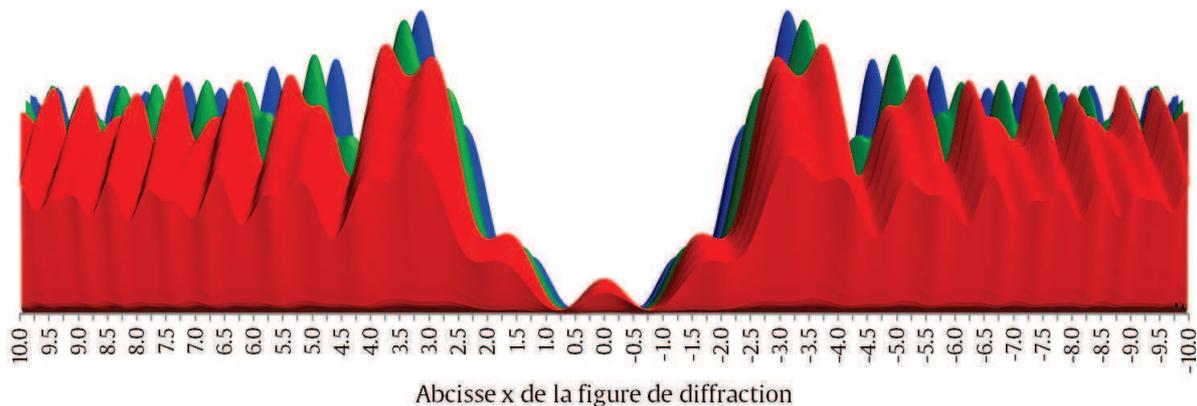


Fig. 2.34 - Figure de diffraction de Fresnel par la graduation calculée dans le spectre visible

La symétrie du problème de diffraction, compte-tenu de la géométrie de la graduation, ne permet pas de retrouver le décalage des minima d'intensité observés expérimentalement (Fig. 2.31). Afin de comparer l'expérience avec les résultats du modèle, nous implémentons la fonction de décalage (Fig. 2.32) dans le calcul de la figure de diffraction polychromatique.

Cette figure de diffraction contient l'ensemble des longueurs d'onde transmises par le filtre à 5 nm d'intervalle. Par symétrie du modèle de diffraction, nous ne présentons que la demi-figure (FIG. 2.35a). Le résultat donné par projection des figures monochromatiques en vue de profil donne donc, pour chaque composante, l'enveloppe du signal de diffraction formée par la superposition de toutes les longueurs d'onde dans la bande passante de chaque filtre RVB.

C'est précisément cette enveloppe que nous mesurons lors de l'extraction des profils d'intensité sur les images trichromiques (FIG. 2.35b reprise de la Fig. 2.31). Comparer la mesure avec le calcul d'une figure de diffraction pour les longueurs d'ondes principales du filtre reviendrait à réduire la bande passante du filtre de Bayer à trois pics de Dirac, ce qui est faux (Fig. 2.15).

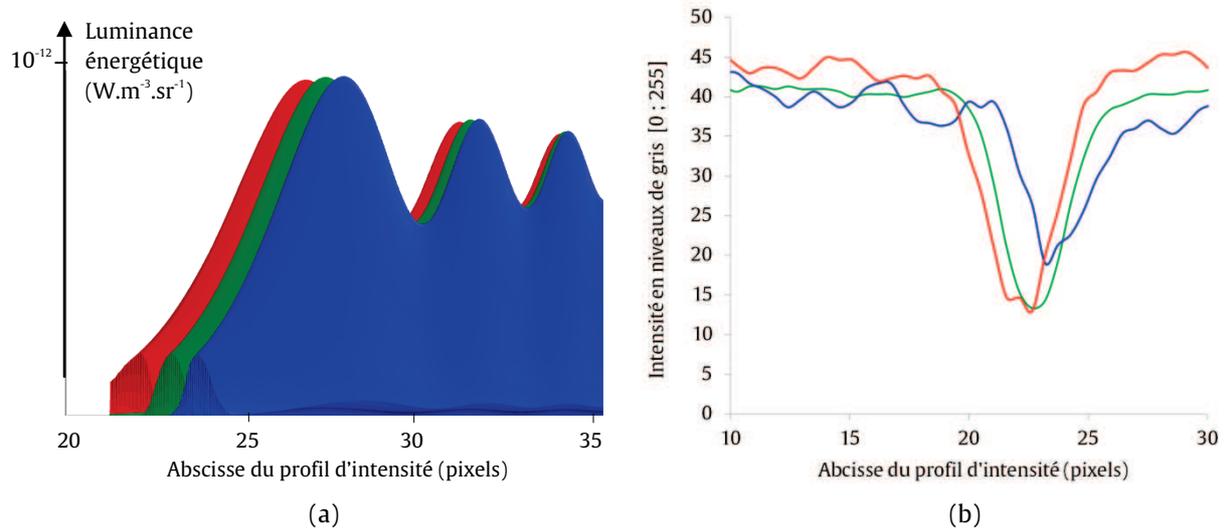


Fig. 2.35 - (a), Figure obtenue par diffraction d'une onde polychromatique sur la graduation en tenant compte du décalage chromatique du minimum d'intensité ;  
 (b), Profils d'intensités RVB mesurés sur la graduation (reprise de Fig. 2.31)

La forme de l'enveloppe des figures de diffraction ne se superpose pas directement à la forme des profils d'intensité expérimentaux. Nous avons en effet émis un certain nombre d'hypothèses dans le modèle de diffraction qui entraînent des écarts dans la comparaison des résultats avec l'expérience. La comparaison révèle cependant une similarité majeure. Les profils expérimentaux montrent l'existence d'oscillations autour d'une valeur moyenne de part et d'autre des minima globaux de chaque composante (Fig. 2.35b). Nous retrouvons ces oscillations dans le calcul de diffraction (Fig. 2.35a). De plus, l'écart entre les deux premiers maxima locaux des oscillations est quasiment identique pour les trois composantes et vaut expérimentalement 3,8 pixels (Fig. 2.35b). Un écart de valeur très proche (3,9 pixels) est obtenu par le modèle (Fig. 2.35a). Ceci prouve que les oscillations observées sur les profils d'intensité de la graduation sont liées à la diffraction de la lumière, et ne correspondent donc pas à un artefact de l'objectif.

En revanche, le décalage chromatique des minima d'intensité n'est pas expliqué par la diffraction. Nous avons effectué une rotation de 180° de l'objectif, et observé que ce décalage s'inversait. Ceci prouve que le décalage des minima (Fig. 2.35b) est un artefact qui provient directement de l'objectif utilisé.



## Conclusions

- 🌈 Nous avons vu que la correction semi-apochromatique de l'objectif induit l'apparition de couleur. Celle-ci n'est pas due au matériau puisque le même phénomène a été identifié sur un cas de référence (graduation créneau noir). Nous retiendrons principalement que la défocalisation de la composante verte est bien plus grande par rapport au rouge que celle du bleu. Cette caractéristique est importante pour comprendre dans la partie suivante les couleurs observées autour des particules de charges. Ce sont des effets qui se révèlent lors d'un grossissement important de l'image, mais c'est tout l'intérêt d'une analyse locale que de pouvoir se concentrer sur la distribution des intensités RVB dans la particule et au niveau des interfaces charges/matrice.
- 🌈 La comparaison des profils mesurés et calculés d'après la méthode de 2.4.2 montre que le phénomène de diffraction est bien visible. Il est responsable de l'apparition de couleur très proche de l'objet diffractant. Lorsque l'on s'éloigne, les couleurs se recomposent en une couleur grise de fond (blanc « sale ») pour tendre vers la couleur de la source sans échantillon sur laquelle la balance des blancs a été faite. L'extraction des profils montre surtout l'existence d'oscillations des valeurs d'intensité observées de part et d'autre du minimum global. Le calcul de diffraction permet de retrouver quantitativement avec le modèle de Fresnel ces mêmes oscillations. Nous pouvons clairement identifier deux maxima locaux de chaque côté du profil comme le prévoit le calcul (les maxima suivants sont trop dispersés parmi les composantes RVB pour être lisibles). Mais les maxima du modèle sans la correction de décalage sont symétriques. Le décalage est donc une conséquence du chromatisme de l'objectif.
- 🌈 La géométrie des charges observées dans la partie suivante sera beaucoup plus complexe, et la taille de certaines charges (calcite notamment) se situe en réalité à une autre échelle, bien au-delà des tailles caractéristiques des objets diffractants. Nous nous intéressons donc plus spécifiquement dans la partie suivante à l'analyse de couleur à l'intérieur et à l'extérieur des charges. Nous verrons si l'analyse des couleurs aux interfaces permet de retrouver le chromatisme de l'objectif que nous avons déterminé en sections 2.4.1 et 2.4.2.

### 2.4.3 Couleur à l'intérieur des particules de charges : hypothèses

Il s'agit de trouver, au niveau de chaque particule, l'origine des différences de couleurs observées en analyse globale par MOT et colorimétrie. Nous traiterons séparément les cas du kaolin et de la calcite. L'oxyde de fer et les particules d'alumine (13  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  et 0,55  $\mu\text{m}$ ) ne seront pas analysées localement car les particules sont de trop petite taille et trop absorbantes (oxyde de fer) pour observer des différences entre les deux polymères. Nous n'analyserons pas non plus les particules d'alumine de grande taille (53  $\mu\text{m}$ ) car nous ne pourrions pas comparer les résultats avec ceux correspondant aux tailles inférieures. Il s'agit de rechercher des particules qui appartiennent au plan de mise au point (PMOP) dans leur totalité, et qui soient bien positionnées normales à l'axe optique. Les contours des particules de kaolin sont pour la plupart quasi invisibles et les charges sont transparentes. Nous analyserons une particule représentative de kaolin dans les deux polymères. Par contre, la transparence des particules de calcite est beaucoup plus variable. Peu de particules de calcite sont quasiment transparentes, et de nombreuses autres sont sombres voire très sombres (Fig. 2.36). Nous analyserons donc deux particules de calcite, l'une claire, l'autre sombre.

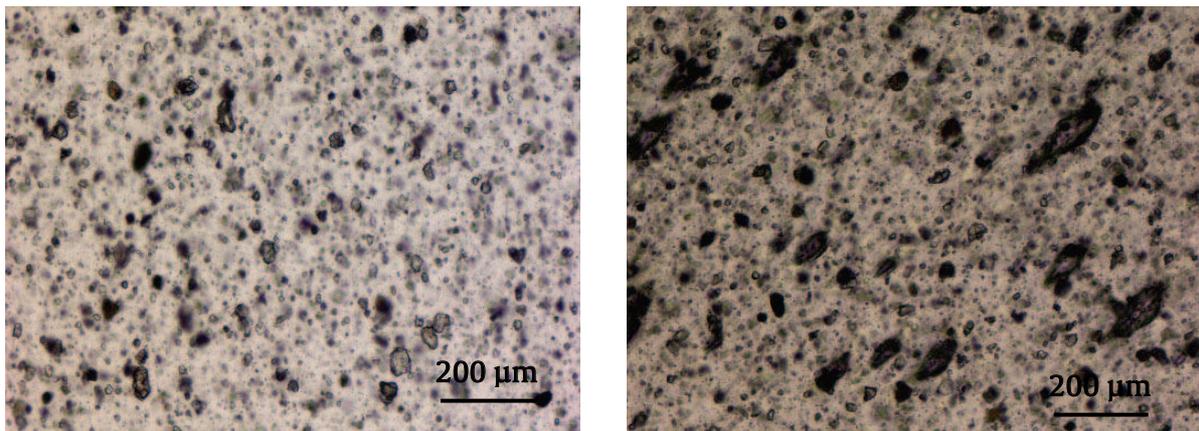


Fig. 2.36 - Image globale par MOT du film polymère chargé à 1% vol. de calcite : (a), PVC ; (b), PE

Sur ces images, nous procéderons à une analyse détaillée des profils d'intensité avec le logiciel ImageJ. Les profils seront extraits selon une ligne et non un rectangle car, à la différence de la graduation de référence (sections 2.4.1 et 2.4.2), la géométrie des charges n'est pas invariante dans une direction particulière. Les intensités mesurées sont exprimées en niveau de gris [0 ; 255] et, comme en section 2.3.4, elles sont normées par le temps d'exposition, afin de pouvoir comparer les différents cas de matériaux. Il est utile de définir l'intensité de la composante grise [88], qui permet de comparer la puissance transmise globalement dans le visible par les différents matériaux indépendamment de  $\lambda$  (Eq.(2.24)).

$$\text{Gris} = 0,299 \cdot \text{Rouge} + 0,587 \cdot \text{Vert} + 0,114 \cdot \text{Bleu} \quad \text{Eq.(2.24)}$$

Il existe différentes origines possibles de la couleur au niveau d'une particule de charge :

- Les phénomènes intervenant au niveau de l'interface latérale (bords de la particule). Nous comparerons les mesures expérimentales sur les différents matériaux avec le chromatisme de l'objectif semi-apochromatique déterminé en sections 2.4.1 et 2.4.2.
- Pertes par absorption*: La calcite absorbe très faiblement [41]. Le kaolin est, en revanche, plus absorbant. La particule de kaolin sera assimilée à un milieu homogène avec pertes, dont la variation du coefficient d'absorption dans le visible est connue (Fig. 1.11b). Nous prendrons les valeurs d'absorption  $k_R$   $k_V$   $k_B$  correspondant aux trois longueurs d'onde des maxima RVB de réponse du filtre Bayer (Tableau 2.5). L'intensité initiale  $I_{o,R,V,B}$  de la lumière se propageant dans un tel milieu décroît exponentiellement avec l'épaisseur  $\varepsilon$  de milieu parcourue (Eq.(2.25)), selon la loi de Beer-Lambert [62]. 99% des particules de kaolin (Fig. 1.7) ont une taille inférieure à 20  $\mu\text{m}$ . Les feuillets individuels délaminés peuvent atteindre 100 nm d'épaisseur (Fig. 1.6b). Nous calculerons les pertes par absorption pour une longueur traversée variant entre 100 nm et 20  $\mu\text{m}$ .  $I_{R,V,B} / I_{o,R,V,B}$  correspond au coefficient de transmission après absorption.

$$I_{R,V,B} / I_{o,R,V,B} = \exp \left[ -4\pi \varepsilon \frac{k_{R,V,B}}{\lambda_{R,V,B}} \right] \quad \text{Eq.(2.25)}$$

Composante	R	V	B
$k_{\text{absorption kaolin}} (-)$	0,0066	0,00636	0,00579
$\lambda (I_{\text{max filtre Bayer}}) (\text{nm})$	630	540	470

Tableau 2.5 - Coefficients d'absorption du kaolin pour les longueurs d'onde RVB

- Pertes par réflexion (interface cohérente)*: Dans l'hypothèse d'interfaces parallèles cohérentes entre la particule et la matrice, les rayons lumineux suivent un trajet polymère-charge-polymère (FIG. 2.37a). Nous savons qu'il y a réflexion à chaque interface due à la différence d'indice particule/matrice (section 1.1.2.2) : l'intensité réfléchie peut être calculée avec le coefficient de Fresnel moyenné ( Eq. (2.12)) [82].

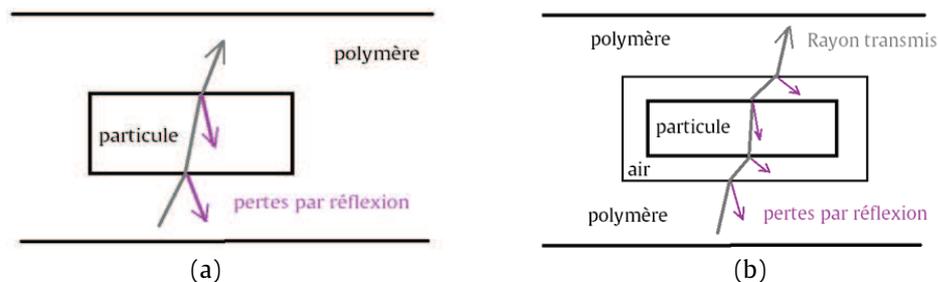


FIG. 2.37 - Rayon lumineux transmis : (a), Cas d'interfaces cohérentes matrice/particule ; (b), Cas de décohérence des interfaces matrice/particule

-  *Pertes par réflexion (interface non cohérente)*: Dans l'hypothèse de l'existence d'une décohésion entre la particule et la matrice, les rayons lumineux suivent un trajet polymère-air-charge-air-polymère (FIG. 2.37b). La réflexion aux deux interfaces supposées parallèles sera donc affectée par cette différence de trajet par rapport au cas d'interface cohérente. Il n'est pas nécessaire de faire une hypothèse sur l'épaisseur de la couche d'air, que nous supposons non absorbante et non diffusante. Seul le coefficient de transmission total après les quatre réflexions successives est donné, nous ne détaillerons pas les valeurs pour chaque interface.
  
-  *Pertes par réfraction (interface cohérente)*: L'effet des pertes par réfraction peut devenir conséquent dès que la géométrie des interfaces ne se résume plus à de simples dioptries parallèles, mais faisant un angle  $\alpha_c$ . Ces pertes correspondent à des rayons fortement réfractés par la différence d'indice aux interfaces, et non captés par l'objectif d'ouverture numérique faible. Les lois de Snell-Descartes [66] permettent de prévoir les angles de réfraction en fonction des types de charges et de polymères.

Les images sont analysées localement avec l'objectif de grandissement x5 et de demi-angle d'O.N.  $8,6^\circ$ . Puisque les interfaces sont supposées parallèles dans un premier temps (sections 2.4.7 et 2.4.8), l'angle d'un rayon à l'entrée de la particule est le même en sortie. L'objectif ne peut donc pas capter des rayons d'angle supérieur à  $8,6^\circ$  en sortie de condenseur (O.N. = 0,9). Nous ferons donc varier l'angle d'incidence à l'interface air/polymère de 0 à  $9^\circ$ . L'angle du rayon réfracté dans le PE ou le PVC sera alors inférieur à  $6^\circ$  (d'après les lois de Snell-Descartes). L'angle du rayon incident à l'interface polymère/particule varie donc de 0 à  $6^\circ$ . Cet angle d'incidence permettra de calculer le coefficient de transmission à l'issue des deux interfaces par les relations de Fresnel ( Eq. (2.12)).

A l'appui des images de MOT et des profils d'intensité RVB (section 2.4.4), il s'agit d'abord d'analyser les profils à l'extérieur de la particule pour voir si les résultats globaux de MOT pour les polymères vierges valident les analyses locales (section 2.4.5). Une fois cette étape validée, nous pourrons nous concentrer au niveau des interfaces latérales (section 2.4.6) et enfin à l'intérieur des particules. Nous tenterons de déterminer l'origine de la couleur à l'intérieur des particules, en supposant d'abord l'existence de décohésion aux interfaces parallèles particules/matrice (section 2.4.7), puis dans le cas d'interfaces parallèles cohérentes (section 2.4.8). Ces hypothèses seront discutées. Nous traiterons finalement le cas d'interfaces cohérentes non parallèles (section 2.4.9), qui entraînent des pertes par réfraction.

### 2.4.4 Profils d'intensités RVB à travers les particules

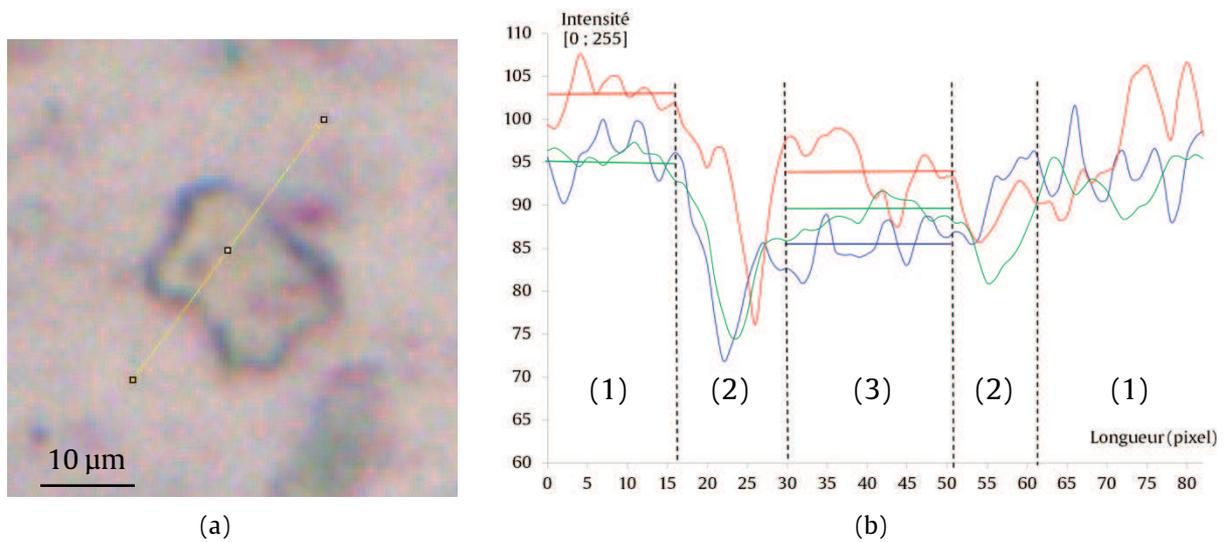


Fig. 2.38 - Particule de kaolin dans le PVC : (a), Image par MOT ; (b), Profils d'intensités RVB

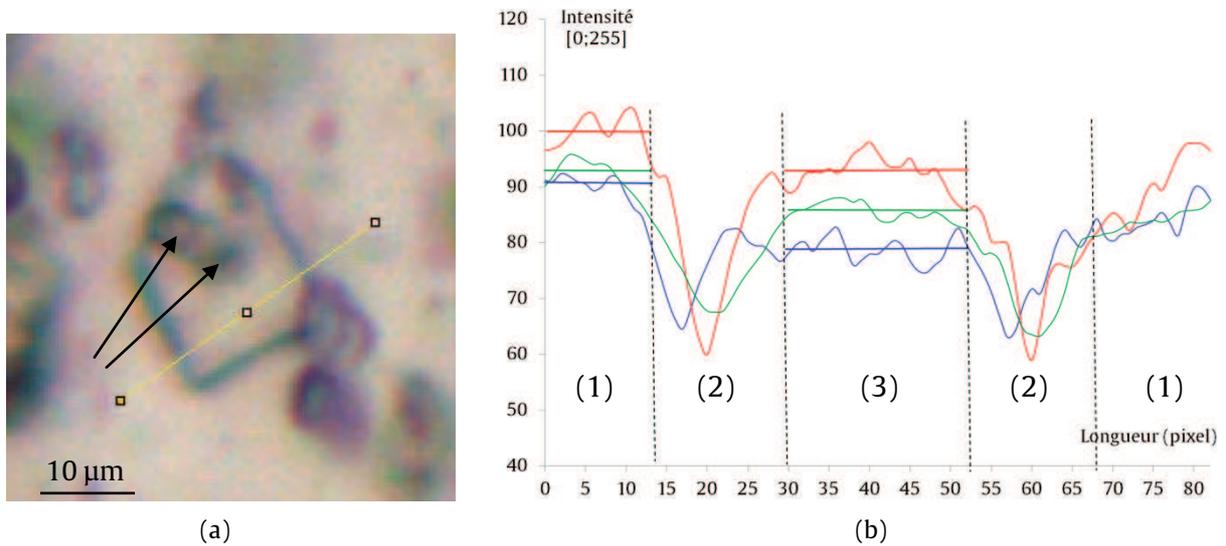


Fig. 2.39 - Particule claire de calcite dans le PVC : (a), Image par MOT ; (b), Profils d'intensités RVB

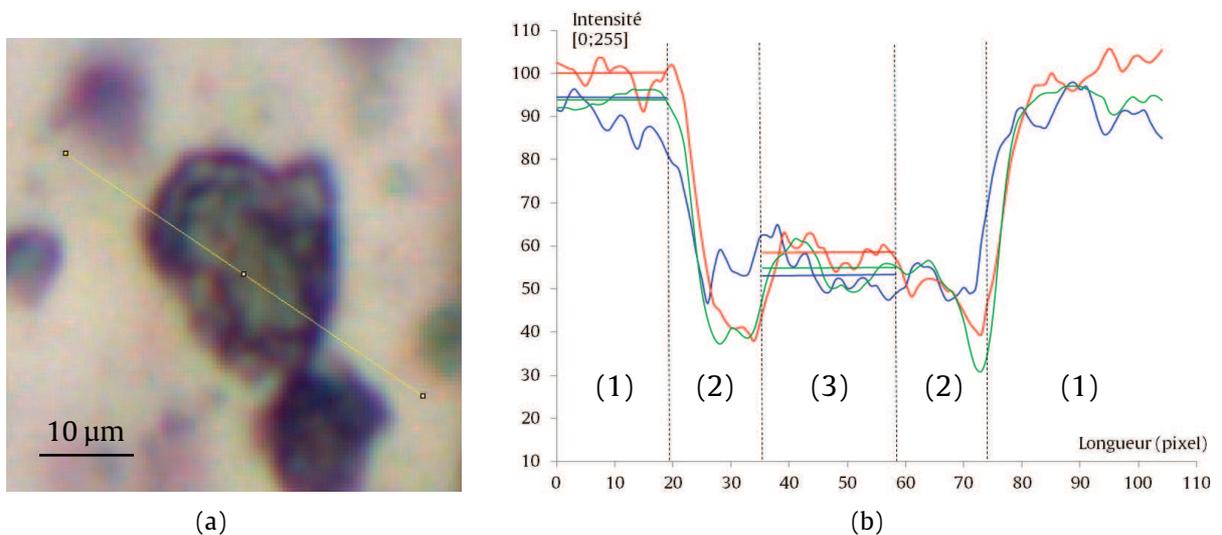


Fig. 2.40 - Particule sombre de calcite dans le PVC : (a), Image par MOT ; (b), Profils d'intensités RVB

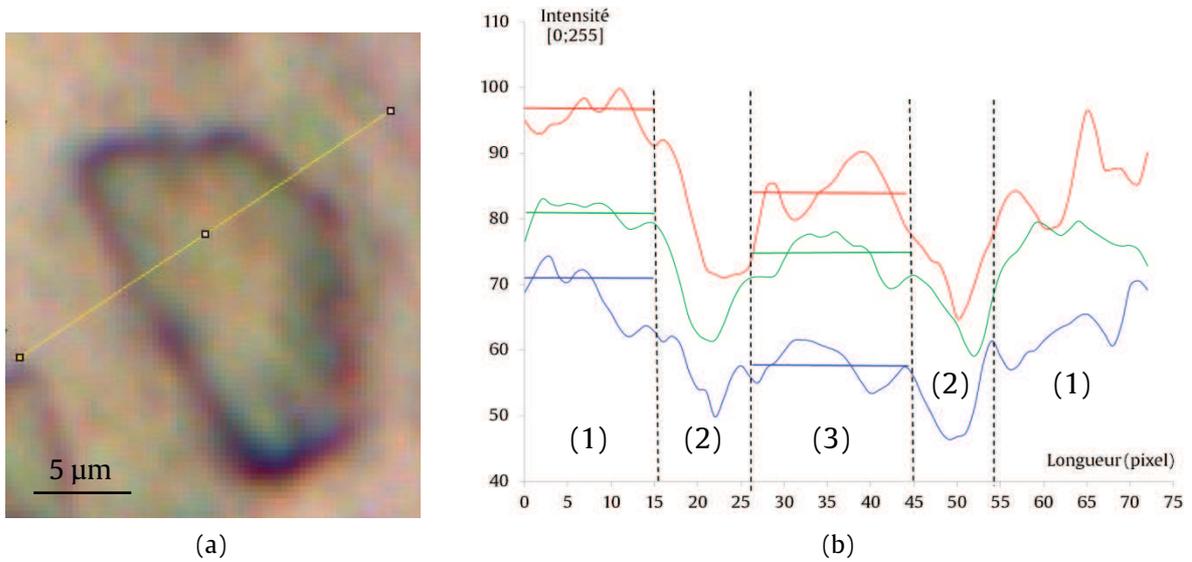


Fig. 2.41 - Particule de kaolin dans le PE : (a), Image par MOT ; (b), Profils d'intensités RVB

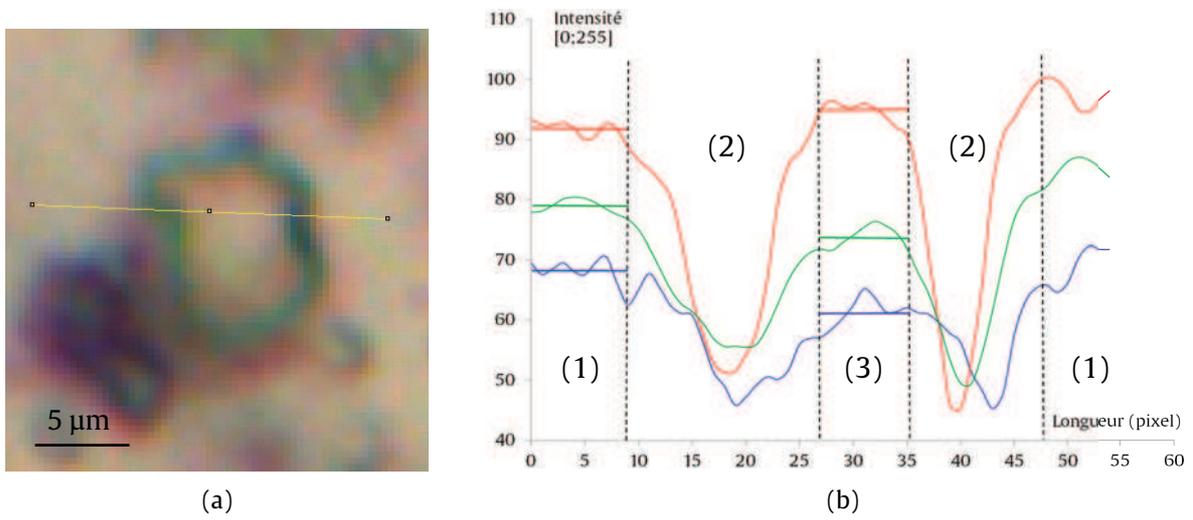


Fig. 2.42 - Particule claire de calcite dans le PE : (a), Image par MOT ; (b), Profils d'intensités RVB

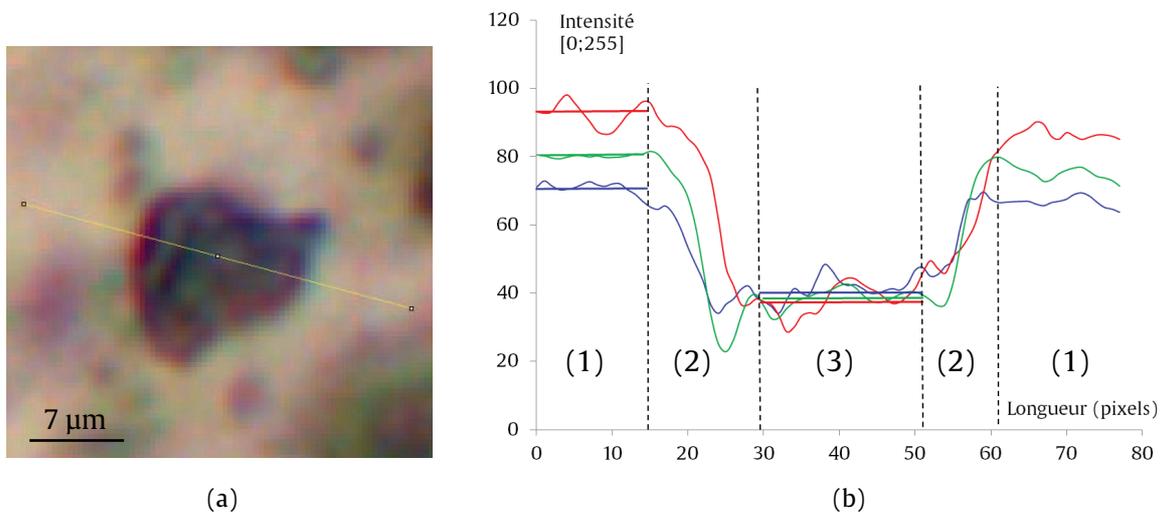


Fig. 2.43 - Particule sombre de calcite dans le PE : (a), Image par MOT ; (b), Profils d'intensités RVB

Les profils d'intensités RVB sont extraits pour le kaolin et deux particules de calcite (claire et sombre) dans les deux polymères (Fig. 2.38 à Fig. 2.43). Le signal est relativement bruité sur toute la longueur des profils. Pour chaque zone (1), (2) ou (3) analysée, nous effectuons une moyenne sur 10 à 50 pixels en fonction du type de charge pour déterminer localement les valeurs d'intensités transmises.

## 2.4.5 Vérification de la cohérence entre analyses globale et locale : zones (1)

### 2.4.5.1 Matrice PVC environnant les particules

Nous nous intéressons dans un premier temps aux profils d'intensité des trois composantes de couleur dans la matrice, c'est-à-dire à l'extérieur de la particule et des bords, là où l'intensité n'a traversé que le polymère vierge (zones indiquées par (1) sur les Fig. 2.38 à Fig. 2.40). Nous les comparons (Tableau 2.6) avec les valeurs déterminées en analyse globale par MOT (section 2.3.5).

$I_{\text{mes ext R,V,B}}$ dans PVC	$I_R$	$I_V$	$I_B$	$I_G$	$I_R / I_V$	$I_B / I_V$
Mesure locale kaolin	104	96	96	98,4	1,083	1,00
Mesure locale (calcite claire)	100	93	91	94,9	1,075	0,979
Mesure locale (calcite sombre)	100	94	92	95,6	1,064	0,979
Mesure globale	100,8	93,8	93,3	95,8	1,075	0,99

Tableau 2.6 - Intensités RVB locales (mesurées pour chaque charge) et globales du PVC non chargé

Les valeurs d'intensités relatives par rapport au vert  $I_R/I_V$  et  $I_B/I_V$  obtenues en local dans les matrices pour les quatre particules sont très proches des valeurs calculées d'après les intensités transmises globales. La couleur du PVC seul est donc quasiment identique lorsqu'elle est analysée sur une petite zone à celle analysée sur toute l'image (1mm x 1,4 mm). L'intensité mesurée en local est cependant plus élevée ( $I_G \text{ local} = 98,4 > 95,8 = I_G \text{ global}$ ) dans le cas du PVC environnant le kaolin, sensiblement plus faible dans le cas du PVC environnant la calcite. Ceci s'explique très certainement par la différence d'épaisseur entre le film PVC vierge analysé en global ( $\varepsilon = 0,262 \text{ mm}$ ) et les différents films PVC chargés.

-  PVC chargé à 1% vol. de kaolin :  $\varepsilon = 0,244 \text{ mm}$ . Le PVC vierge est  $18 \mu\text{m}$  plus épais ce qui explique certainement les 2,6 unités d'intensité transmise en moins par le PVC vierge.
-  PVC chargé à 1% vol. de calcite :  $\varepsilon = 0,267 \text{ mm}$ . L'épaisseur est très voisine de celle du PVC vierge. On s'attend à obtenir des valeurs très proches d'intensité transmises.

### 2.4.5.2 Matrice PE environnant les particules

Les valeurs d'intensités relatives par rapport au vert  $I_r/I_v$  et  $I_b/I_v$  obtenues en local avec les films PE (Fig. 2.41 à Fig. 2.43) sont très proches des valeurs calculées d'après les intensités transmises globales (section 2.3.6.2) (Tableau 2.7). La couleur du PE seul est donc quasiment identique lorsqu'elle est analysée sur une petite zone à celle analysée sur toute l'image (1 mm x 1,4 mm). Nous retrouvons une intensité locale du gris sensiblement plus élevée que la valeur globale pour les mesures avec le kaolin ( $I_g \text{ local} = 84,4 > 81,4 = I_g \text{ global}$ ). Les valeurs locales et globales sont très proches dans le cas des films de calcite. La différence d'épaisseur entre le film PE chargé à 1% vol. de kaolin ( $\varepsilon = 0,235 \text{ mm}$ ) et le film PE vierge analysé en global ( $\varepsilon = 0,257 \text{ mm}$ ) explique très probablement, comme dans le cas des films PVC, ces écarts d'intensité.

$I_{\text{mes ext R,V,B}}$ dans PE	$I_r$	$I_v$	$I_b$	$I_c$	$I_r / I_v$	$I_b / I_v$
Mesure locale kaolin	96	81	71,5	84,4	1,185	0,882
Mesure locale (calcite claire)	92	79	69	81,7	1,165	0,873
Mesure locale (calcite sombre)	92	80	71	82,6	1,150	0,888
Mesure globale	92,9	78,0	69,4	81,4	1,19	0,89

Tableau 2.7 - Intensités RVB locales (mesurées pour chaque charge) et globales du PE non chargé

### 2.4.5.3 Conclusion de l'analyse à l'extérieur des particules

Il existe une très bonne cohérence des valeurs d'intensité entre mesures globales et locales à l'extérieur des charges pour les polymères non chargés. Ceci valide la cohérence de notre approche locale pour le PVC comme pour le PE. Les différences de couleur entre les films de différentes compositions ne doivent, par conséquent, pas être recherchées à l'extérieur des particules (zones indiquées par (1) sur les Fig. 2.38 à Fig. 2.40). Nous pouvons, dans la suite de l'analyse, nous concentrer successivement sur les bords (zones indiquées par (2) ») puis à l'intérieur des particules (zones indiquées par (3)), en comparant les valeurs d'intensités RVB des différents profils mesurés.



### 2.4.6 Interfaces latérales particule/matrice : zones (2)

Les profils d'intensité RVB au niveau des interfaces latérales pour les différents couples matrice/particule sont très différents (Fig. 2.38 à Fig. 2.43). Ces profils ne sont pas identiques à celui que nous avons déterminé sur la graduation noire, qui correspond au chromatisme de l'objectif (Fig. 2.31). On ne retrouve, ni le même décalage chromatique, ni les mêmes oscillations d'intensité liées à la diffraction. Le minimum n'est pas toujours atteint pour la même composante de couleur. La nature du matériau (charge + polymère) intervient donc dans la mesure de couleur localement au niveau des bords.

En revanche, l'étude précédente (section 2.4.1) nous montre que le chromatisme de l'objectif est bien présent au niveau des bords, même s'il est couplé à des interactions complexes de la lumière avec les matériaux que nous ne pouvons isoler. Nous avons en effet déterminé la position des plans de mise au point (PMOP) respectifs de chaque composante RVB (Fig. 2.30). Il en résulte qu'un objet positionné très proche du PMOP du vert aura la composante V de son image bien au point, et les composantes B et R de son image défocalisées : cet objet apparaîtra donc avec un flou de couleur rouge violacé (mélange de bleu et rouge).

Ce même objet positionné ensuite entre les PMOP du rouge et du bleu (très proches) apparaîtra avec le flou de la composante vert de son image à travers l'objectif. Nous avons observé ce phénomène avec tous les couples charge/polymère étudiés. La Fig. 2.44 montre l'effet du chromatisme de l'objectif sur la couleur au niveau des bords d'une particule de calcite dans le PVC après translation intrafocale de 32  $\mu\text{m}$  du PMOP du microscope. Des liserés verts apparaissent très clairement à la place du contour rouge violacé présent initialement sur la particule.

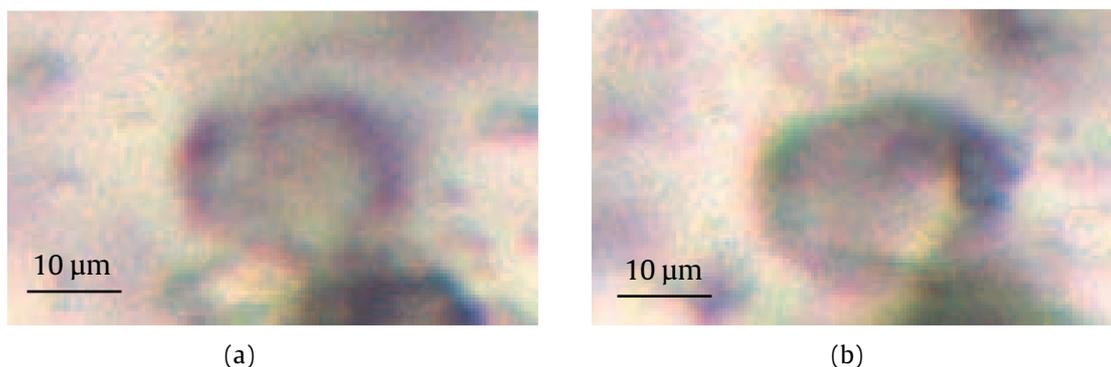


Fig. 2.44 - Particule de calcite dans le PVC (MOT) : (a), Mise au point initiale ; (b), Après translation intrafocale de 32  $\mu\text{m}$  du plan de mise au point du microscope

Les bords des particules des Fig. 2.38, Fig. 2.40, Fig. 2.41 et Fig. 2.43 semblent plutôt correspondre au cas de la Fig. 2.44a, tandis que ceux des particules des Fig. 2.39 et Fig. 2.42 ont en commun les liserés verts très marqués de la Fig. 2.44b. Il n'est donc pas possible, à ce

stade de l'analyse, de conclure quant à la nature des interfaces, en raison du chromatisme prédominant de l'objectif au niveau des zones (2) des cas étudiés.

Afin d'isoler plus particulièrement les variations de couleur liées aux types de matériaux, nous nous intéresserons plus particulièrement dans la suite à l'intérieur des particules (zones indiquées par (3) sur les Fig. 2.38 à Fig. 2.40). Ces zones de contraste plus faible par rapport aux bords semblent moins sujettes aux effets du chromatisme de l'objectif. L'analyse de la couleur à l'intérieur nous permettra de discuter la nature des interfaces.

## 2.4.7 Intérieur des particules (zones (3)) : cas de décohésion des interfaces

Nous cherchons à montrer si la diminution d'intensité au passage de l'extérieur à l'intérieur des particules (Fig. 2.38 à Fig. 2.43) peut être expliquée par l'absorption de la charge et la réflexion aux interfaces particules/matrice supposées non cohérentes, lisses et parallèles. Ceci revient à supposer que la particule est assimilable à un parallélépipède, avec une orientation normale à l'axe optique (FIG. 2.37). La décohésion se traduit par la présence d'une couche d'air entourant la particule, créant par conséquent quatre interfaces : interface polymère/air, interface air/charge, interface charge/air et interface air/polymère. Nous effectuons le calcul d'abord dans le cas du kaolin puis de la calcite.

### 2.4.7.1 Cas des polymères chargés en kaolin

-  Le calcul des pertes par absorption pour les trois composantes de couleur à partir de la loi de Beer-Lambert (Eq.(2.25)) et des coef d'absorption ( $k$ ) permet d'en déduire les coefficients de transmission  $T_{\text{abs } R,V,B}$  (Tableau 2.8) des rayons lumineux ayant parcouru toute l'épaisseur des particules. Ceci ne concerne que le kaolin car l'absorption de la calcite est négligeable devant celle du kaolin. Les deux valeurs d'épaisseur (100 nm et 20  $\mu\text{m}$ ) donnent deux valeurs de  $T_{\text{abs}}$  (min et max).
-  Le calcul des pertes par réflexion à partir des relations de Fresnel ( Eq. (2.11) et Eq. (2.12)), permet d'en déduire le produit  $T_{\text{réflex } R,V,B}$  (Tableau 2.8) des coefficients de transmission. Seul le coefficient de transmission total après les quatre réflexions successives est donné (nous ne détaillons pas les valeurs pour chaque interface). Nous le calculons pour les deux angles d'incidence extrêmes (section 2.4.3) :  $i = 0^\circ$  et  $i = 6^\circ$ .

L'épaisseur d'une particule de kaolin (maximum 20  $\mu\text{m}$ ) est très petite devant celle du film composite (0,25 mm). On néglige donc la perte de lumière qui serait due à la propagation de la lumière dans l'épaisseur de polymère équivalente à la particule. L'intensité incident la

particule de kaolin est donc prise égale à celle mesurée à l'extérieur, dans les deux polymères vierges (Tableau 2.6 et Tableau 2.7). Les intensités  $I_{\text{decoh R,V,B}}$  calculées à l'intérieur de la particule dans le cas de décohésion sont déterminées, pour les deux polymères, par Eq.(2.26).

$$I_{\text{decoh R,V,B}} = T_{\text{réflex R,V,B}} \times T_{\text{abs R,V,B}} \times I_{\text{mes ext}} \quad \text{Eq.(2.26)}$$

Pertes par décohésion	Incidence $i = 0^\circ$			Incidence $i = 6^\circ$		
	R	V	B	R	V	B
$T_{\text{réflex PVC}}$	0,828	0,826	0,823	0,828	0,826	0,823
$T_{\text{réflex PE}}$	0,834	0,832	0,829	0,834	0,832	0,829
$T_{\text{abs kaolin max}}$	0,9870	0,9853	0,9846	0,9870	0,9853	0,9846
$T_{\text{abs kaolin min}}$	0,0719	0,0518	0,0452	0,0719	0,0518	0,0452
$I_{\text{mes ext PVC}}$	104	96	96	104	96	96
$I_{\text{mes ext PE}}$	96	81	71,5	96	81	71,5
$I_{\text{decoh max PVC}}$	85,0	78,1	77,8	85,0	78,1	77,8
$I_{\text{decoh max PE}}$	79,0	66,4	58,3	79,0	66,4	58,3
$I_{\text{decoh min PVC}}$	6,2	4,1	3,6	6,2	4,1	3,6
$I_{\text{decoh min PE}}$	5,8	3,5	2,7	5,8	3,5	2,7

Tableau 2.8 - Intensités RVB mesurées et calculées dans le cas de décohésion des particules de kaolin avec PVC et PE pour deux angles d'incidence à la première interface polymère/air

La plage de variation de l'angle d'incidence est trop restreinte pour qu'il ait une influence sur les pertes par réflexion : les valeurs d'intensités obtenues sont les mêmes dans les deux cas (Tableau 2.8). Nous comparons ces valeurs avec les intensités mesurées localement (Fig. 2.38 et Fig. 2.41) à l'intérieur de la particule de kaolin (Tableau 2.9).

Composante	PVC chargé en kaolin			PE chargé en kaolin		
	R	V	B	R	V	B
$I_{\text{mes int}}$	95	89	85	84	74	57
$I_{\text{decoh max}}$	85,0	78,1	77,8	79,0	66,4	58,3
$I_{\text{decoh min}}$	6,2	4,1	3,6	5,8	3,5	2,7

Tableau 2.9 - Intensités RVB mesurées, et calculées dans le cas de décohésion du kaolin

La décohésion entraîne comme prévu une diminution d'intensité transmise. L'écart d'indice entre la couche d'air et les polymères est en effet important ( $\Delta n > 0,5$ ), occasionnant des pertes par réflexions élevées. Seule l'intensité de la composante B traversant une particule de

kaolin de faible épaisseur (100 nm) est proche de la mesure (Tableau 2.9). La décohésion entraîne cependant une baisse d'intensité quelle que soit la longueur d'onde de la lumière traversant le matériau. L'hypothèse de décohésion n'explique donc pas que l'intensité du bleu soit plus faible relativement aux autres composantes, et ceci particulièrement pour le PE chargé en kaolin.

De plus, les intensités R et V (et B pour le PVC) calculées dans le cas de décohésion sont toutes (min et max) largement inférieures aux valeurs d'intensités mesurées localement (Tableau 2.9). Or, s'il y a décohésion entre un type de charge et un type de polymère, ceci doit être observé à toutes les interfaces et ne dépend pas du choix de la particule que nous avons analysée. L'hypothèse de décohésion n'est donc pas vérifiée dans le cas du kaolin.

#### 2.4.7.2 Cas des polymères chargés en calcite

Les pertes d'intensités RVB créées par la décohésion ne dépendent quasiment pas des indices de réfraction des charges et des polymères étudiés, car ces variations sont marginales par rapport à l'écart d'indice moyen avec l'air. Nous avons trouvé des valeurs identiques dans le cas de la calcite. Par conséquent, l'hypothèse de décohésion donne les mêmes pertes par réflexion dans le cas de la calcite (coefficients  $T_{\text{reflex}}$  du Tableau 2.8), avec un terme d'absorption nul ( $T_{\text{abs R,V,B}} = 1$ ). S'il y a décohésion de la calcite avec l'un ou les deux polymères, la perte d'intensité devrait survenir pour la particule claire comme pour la particule sombre. Nous comparons (Tableau 2.10) les intensités RVB calculées (d'après Eq.(2.26)) dans l'hypothèse de décohésion des interfaces calcite/polymères avec les intensités RVB mesurées à l'intérieur de la particule claire de calcite (Fig. 2.39 et Fig. 2.42).

	PVC chargé en calcite (claire)			PE chargé en calcite (claire)		
Composante	R	V	B	R	V	B
$I_{\text{mes int}}$	93	86	79	95	74	61
$I_{\text{mes ext}}$	100	93	91	92	79	69
$T_{\text{reflex}}$	0,828	0,826	0,823	0,834	0,832	0,829
$I_{\text{decoh}}$	82,8	76,8	74,9	76,7	65,7	57,2

Tableau 2.10 - Intensités RVB mesurées, et calculées dans le cas de décohésion de la calcite

Comme pour le kaolin, les intensités transmises dans le cas de décohésion de la calcite avec les deux polymères sont nettement inférieures (Tableau 2.10) aux intensités de la mesure locale. Il ne peut donc pas y avoir de décohésion.

Nous remarquons de plus que les pertes d'intensité transmises sont sensiblement plus importantes dans les polymères chargés en kaolin en raison de l'absorption (Tableau 2.8) que dans ceux chargés en calcite, avec une différence quasi-inexistante entre les deux polymères. Ce n'est pas du tout ce qui a été observé en analyse globale (Fig. 2.22 et Fig. 2.23). Les pertes sont plus élevées pour la calcite que pour le kaolin, et cet effet est beaucoup plus marqué dans le PE. Ceci infirme de nouveau l'hypothèse de décohésion pour tous les matériaux. Dans notre approche, les interfaces polymère/charge sont donc cohérentes. C'est le cas que nous traitons dans la partie suivante, en supposant les deux interfaces parallèles.

#### 2.4.8 Intérieur des particules (zones (3)) : cas d'interfaces cohérentes parallèles

Nous recalculons, pour le cas d'interfaces parallèles cohérentes, les pertes par réflexion créées aux deux interfaces (Fig. 2.37). Le coefficient  $T_{\text{réflex R,V,B}}$  est quasiment égal à 1 ( $T_{\text{réflex R,V,B}} > 0,995$ ) pour toute valeur d'angle d'incidence à la première interface comprise entre 0 et 6°. La différence d'indice aux interfaces cohérentes entre tous les couples charges/polymère est trop faible dans le domaine visible pour créer des pertes par réflexion expliquant les baisses d'intensité mesurées localement.

Nous pouvons d'emblée infirmer cette hypothèse dans le cas de la calcite. Les pertes (absorption et réflexion aux interfaces) calculées sont nulles, alors même que les profils mesurés à l'intérieur des particules claires (Fig. 2.39 et Fig. 2.42) et sombres (Fig. 2.40 et Fig. 2.43) montrent une baisse d'intensité moyenne.

Nous avons vu que les interfaces polymères/kaolin sont cohérentes (section 2.4.7.1). Dans ce cas, seule l'absorption (donnée pour les trois composantes RVB en Tableau 2.5) crée des pertes d'intensité. Par la loi de Beer-Lambert (Eq.(2.25)), l'épaisseur de kaolin traversée peut être déterminée (Tableau 2.11), connaissant les intensités mesurées à l'intérieur et à l'extérieur des particules (Fig. 2.38 et Fig. 2.41).

Composante	Kaolin dans PVC				Kaolin dans PE			
	R	V	B	G	R	V	B	G
$I_{\text{mes int R,V,B}}$	95	89	85	90,3	84	74	57	75
$I_{\text{mes ext R,V,B}}$	104	96	96	98,4	96	81	71,5	84,4
$k_{\text{absorpt kaolin}} (-)$	0,0066	0,00636	0,00579	-	0,0066	0,00636	0,00579	-
$\epsilon$ (nm)	688	512	786	-	1014	611	1464	-

Tableau 2.11 - Epaisseur de la particule de kaolin calculée dans le cas d'interfaces parallèles cohérentes à partir des intensités RVB mesurées et de la loi de Beer-Lambert

Ce raisonnement aboutit à une conclusion absurde : l'épaisseur de la particule dépend très fortement de la longueur d'onde et du type de polymère (Tableau 2.11). L'absorption n'est donc pas seule responsable des pertes mesurées. La dispersion des valeurs obtenues est considérable et infirme l'hypothèse d'interfaces parallèles cohérentes entre le kaolin et les deux polymères. Puisque nous avons prouvé qu'il ne pouvait y avoir décohérence, c'est bien l'hypothèse d'interfaces parallèles qui n'est pas vérifiée, ni dans le cas du kaolin (morphologie lamellaire), ni dans le cas de la calcite (morphologie polyédrique). La partie suivante traite ainsi le cas d'interfaces non parallèles, qui occasionnent des pertes par réfraction.

#### 2.4.9 Intérieur des particules (zones (3)) : cas d'interfaces cohérentes non parallèles

Les quatre particules de calcite ont été choisies dans le plan de mise au point. A l'intérieur de la particule claire du PVC, il semble y avoir deux images (flèches en Fig. 2.39a) du même objet sous-jacent à la particule transparente. L'une des images est plus au point que l'autre, mais elles semblent de même forme et de même dimension. Il s'agit certainement des images en transmission d'une autre petite particule plus sombre obtenues par biréfringence à travers la grosse particule de calcite claire.

Nous avons émis (section 2.3.6.4) l'hypothèse que la forte biréfringence de la calcite pouvait être responsable des différences de pertes d'intensité, et donc de couleur, entre les polymères. La réfraction d'un rayon lumineux à l'interface polymère/calcite donne naissance à deux rayons réfractés, le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire. L'angle de réfraction et l'intensité transmise de ces deux rayons dépend directement des indices du milieu biréfringent [40]. L'ouverture numérique de l'objectif étant faible, l'hypothèse d'interfaces non parallèles influence fortement la transparence des particules de calcite :

-  Si la quasi-totalité des rayons extraordinaires et ordinaires traversant la particule avec un angle d'incidence inférieur à  $6^\circ$  sont captés, alors la particule apparaît claire.
-  Dans le cas contraire, seuls les rayons les moins déviés par réfraction, c'est-à-dire les rayons extraordinaires qui se propagent selon un indice apparent proche de celui des polymères, peuvent être captés. La perte d'énergie correspond donc à l'énergie des rayons ordinaires non captés : c'est le cas de la particule sombre.

Nous ne connaissons pas la géométrie des interfaces calcite/polymères étudiées qui permettrait de calculer l'énergie transmise et l'angle de réfraction des rayons ordinaires et extraordinaires captés par l'objectif. Nous savons seulement que l'intensité transmise captée est très variable selon la morphologie et l'orientation de la particule de calcite. La probabilité

d'obtenir une particule broyée aux faces lisses, parallèles et orientées normalement à l'axe optique est très faible. L'hypothèse s'accorde avec la proportion plus élevée de particules sombres que de particules claires dans les deux polymères (Fig. 2.36).

Nous reprenons les valeurs d'intensités mesurées à l'extérieur et à l'intérieur des six particules de kaolin et calcite (Fig. 2.38 à Fig. 2.43). Le coefficient de transmission T, défini comme le rapport  $I_{\text{ext}} / I_{\text{int}}$  est calculé pour chaque composante et dans les deux polymères (Tableau 2.12).

Coefficient T	PVC				PE			
	R	V	B	G	R	V	B	G
<b>Calcite (claire)</b>	0,93	0,925	0,868	0,92	> 1 !	0,937	0,884	0,965
<b>Calcite (sombre)</b>	0,58	0,585	0,576	0,583	0,413	0,475	0,578	0,464
<b>Kaolin</b>	0,927	0,913	0,885	0,918	0,914	0,875	0,797	0,889

Tableau 2.12 - Coefficients de transmission T calculés à partir des intensités mesurées localement

L'hypothèse selon laquelle les pertes d'intensités sont dues à la différence d'indice de réfraction entre le polymère et l'indice ordinaire de la calcite (différence supérieure dans le cas du PE) semble confirmée. En effet, les coefficients de transmission RVB de la particule de calcite sombre sont inférieurs dans le cas du PE à ceux calculés dans le cas du PVC (Tableau 2.12). Ceci ne peut pas être dû à une différence d'épaisseur des deux particules sombres car la calcite n'est quasiment pas absorbante [41].

D'après les courbes de dispersion de la calcite et du PE (section 1.1.2.2), l'écart d'indice est maximal dans le bleu ( $\Delta n > 0,07$ ). Suivant la même hypothèse de pertes par réfraction, ce sont les pertes pour la composante bleu qui devraient être les plus élevées. Or, la mesure des profils prouve le contraire pour la particule sombre dans le PE (Tableau 2.12) : le coefficient de transmission du bleu est nettement supérieur à celui du rouge ( $0,578 > 0,413$ ).

Les valeurs inférieures obtenues dans le cas du PE ne sont donc pas directement expliquées par la biréfringence de la calcite et les indices des polymères. Ceci est certainement lié au choix des deux particules sombres, et il n'est pas possible de conclure compte-tenu de ces éléments.

En revanche, l'hypothèse de pertes par réfraction semble cohérente avec la couleur à l'intérieur du kaolin (Tableau 2.12). C'est pour la composante bleu que l'écart d'indice de réfraction entre le kaolin et le polymère, dans le cas d'interfaces cohérentes, est le plus grand :  $\Delta n_{\text{bleu}} = 0,042$  pour le PVC,  $\Delta n_{\text{bleu}} = 0,070$  pour le PE (section 1.1.2.2). L'angle de

réfraction sera donc plus élevée à chaque interface pour la composante bleu d'après les lois de Snell-Descartes [66]. La probabilité des rayons lumineux de la composante bleu d'être captés par l'objectif d'O.N. faible ( $8,6^\circ$ ) sera donc inférieure à celle de la composante rouge. Cette probabilité sera supérieure dans le cas du PE puisque l'écart d'indice kaolin/PE est bien plus élevé que l'écart d'indice kaolin/PVC ( $0,070 > 0,042$ ). C'est une piste que nous avançons pour tenter d'expliquer l'origine du jaunissement des polymères chargés en kaolin, plus marqué dans le cas du PE, résultat qui a été observé en colorimétrie en lumière diffuse (section 2.2.2) et confirmé par microscopie optique en transmission (section 2.3.6.4).

#### 2.4.10 Conclusions

-  Nous avons vu que le chromatisme de l'objectif crée des artefacts particulièrement au niveau des zones de fort contraste tels que les bords des particules. Ces bords sont également le lieu de phénomènes colorés qui dépendent du type de matériau.
-  Le cas de décohésion envisagé entre les charges de kaolin et de calcite et les deux polymères a conduit à des résultats aberrants par rapport aux mesures locales. Il en ressort que les interfaces doivent être cohérentes, pour les couples charge/matrice étudiés.
-  Nous avons supposé dans un premier temps que les interfaces cohérentes étaient planes, lisses et normales à l'axe optique. Cette hypothèse est évidemment très forte, et permet d'approcher le problème local de la couleur de manière simplifiée. L'hypothèse d'interfaces normales à l'axe optique (parallèles) n'est vérifiée pour aucun des matériaux. Les différences de couleur globales observées dépendent donc de la géométrie des interfaces, qui induisent des pertes par réfraction.
-  La biréfringence de la calcite peut être l'une cause de la diminution d'intensité moyenne due à la présence de charges. Mais elle n'est pas suffisante pour expliquer la couleur. La différence d'indice de réfraction aux interfaces cohérentes entre kaolin et polymères semble être la cause principale du jaunissement observé macroscopiquement (colorimétrie diffuse et analyse globale par MOT), compte-tenu de la dispersion optique qui favorise les pertes dans le bleu par rapport aux pertes dans le rouge. Ceci peut être l'une des causes du jaunissement plus marqué au sein de la matrice PE.



## 2.5 Couleur des matériaux et diffusion de volume : influence de l'angle d'observation

Dans cette partie nous nous intéresserons plus particulièrement aux propriétés d'aspect macroscopiques des matériaux de différentes compositions, en fonction des angles d'incidence et d'observation. La technique de gonio-spectrocolorimétrie (GSC) permet d'analyser la colorimétrie plus finement qu'en lumière diffuse (section 2.2.1) avec une source collimatée. Le GSC permet d'obtenir des informations beaucoup plus complètes permettant d'aborder la couleur d'un matériau dans un environnement lumineux. Le type de lumière est inchangé par rapport à la microscopie optique et nous travaillerons toujours en lumière halogène à spectre continu. En revanche, une variabilité au niveau de l'angle d'observation est introduite afin de nous rapprocher des conditions d'usage d'un revêtement de sol.

Cette partie a donc pour objectif de déterminer la couleur des matériaux dans différentes conditions géométriques d'éclairage et d'observation, et d'analyser comment la composition influence les distributions angulaires de couleur. Dans cette démarche, nous présenterons la technique de GSC adaptée pour la mesure de diffusion de volume seulement, grâce à un système de double collimation de la source, ainsi que notre méthode de calibration et de traitement des données. Nous introduirons ensuite l'espace colorimétrique utilisé, et pourrons en finalité déterminer, à partir des mesures de réflectance spectrale des matériaux, les variations angulaires de couleur. Les matériaux chargés en kaolin présentent les couleurs les plus marquées (sections 2.2.2 et 2.3.6.4). Nous observons donc les effets de la concentration en kaolin dans les deux matrices polymères sur les variations angulaires de luminance. Nous procéderons de même dans le cas de l'alumine, afin d'identifier le comportement en diffusion des matériaux vis-à-vis de la taille des particules.

### 2.5.1 Présentation du gonio-spectrocolorimètre (GSC) avec source halogène

Le GSC est un appareil permettant la mesure de réflectance spectrale d'un matériau (opaque ou transparent) en fonction des angles d'incidence de la source et d'observation du capteur, chacun fixé à un bras rotatif indépendant piloté par l'utilisateur. Il est constitué d'un spectrocolorimètre (Ruby, STIL S.A.) permettant la mesure de couleur monté sur un système goniométrique qui a été conçu et réalisé au Cemef. Les matériaux seront analysés sur une platine tournante permettant de mettre en évidence des effets de texture des films liés aux procédés de calandrage et de grainage : la séquence des positions de la platine est également

programmable lors de la configuration du test. Cette technique de mesure a, entre autres, l'avantage d'être sans contact et non-intrusive, et permet donc la caractérisation d'une grande diversité de matériaux (polymères, métaux, poudres etc.,...) quels qu'en soit leur nature et leur état physique, l'encombrement n'étant pas particulièrement limité. En effet, la platine tournante réglable en hauteur (Fig. 2.45b), s'adapte aux dimensions de l'échantillon pour que les distances surface-source et surface-captteur restent constantes et indépendantes des angles durant les tests. La géométrie du dispositif est présentée en Fig. 2.45a. Les angles d'incidence et d'observation varient de  $0^\circ$  (direction normale au plan de la platine) à  $70^\circ$ , avec une résolution de  $0.09^\circ$  pour les codeurs de positionnement absolu des deux bras.

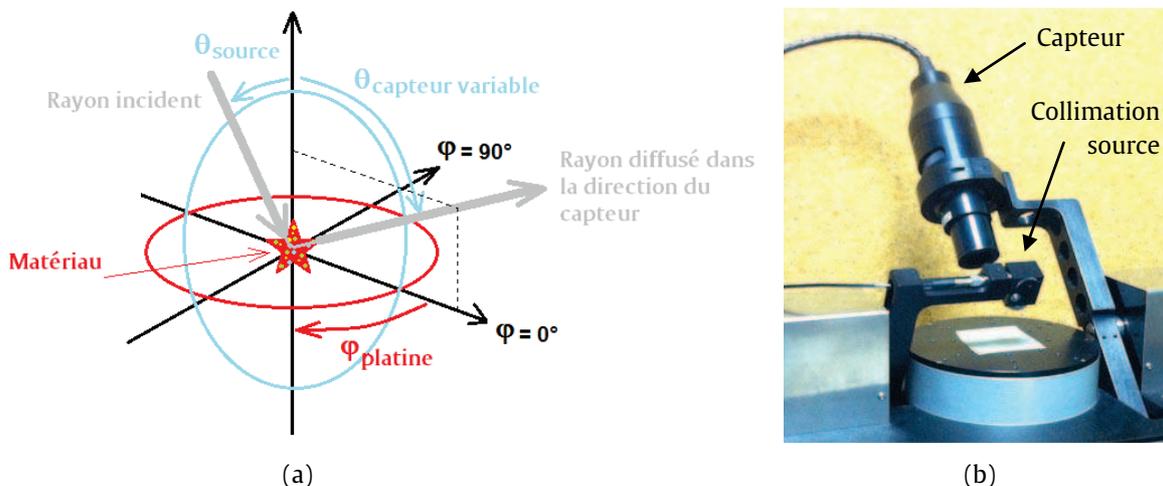


Fig. 2.45 - Gonio-spectrocolorimétrie : (a), Principe de la mesure ; (b), Photographie de l'appareil

L'objectif est d'obtenir l'information colorimétrique la plus complète possible d'un matériau, afin de quantifier et de mieux comprendre la couleur de ce matériau dans un environnement lumineux donné. Cet appareil offre en outre la possibilité de changer physiquement la source, nous le verrons au Chapitre 4, pour étudier la variabilité d'aspect en fonction de la nature de la source. La lumière est véhiculée par une fibre optique non dispersive à partir de la source vers l'échantillon. L'illuminant utilisé dans cette partie est de type halogène-tungstène 200 W, de température de couleur  $T = 3200$  K. En aval de la fibre optique, le faisceau de lumière divergent est rendu parallèle par une lentille convergente puis détourné dans la direction de l'échantillon par un prisme isocèle à  $90^\circ$  à réflexion totale (Fig. 2.46).

Le faisceau sortant du prisme est sensiblement divergent avec un angle solide relativement large que nous avons mesuré supérieur à  $10^\circ$  en projection dans le plan d'incidence. Nous cherchons à mesurer la variation des spectres de réflectance des matériaux en fonction de l'angle d'observation pour un angle d'incidence donné. Le capteur STIL étant très sélectif angulairement, nous avons réduit l'angle solide du faisceau lumineux source à  $0,04^\circ$  par un système à double collimation constitué des fentes n°1 et 2 (Fig. 2.46).

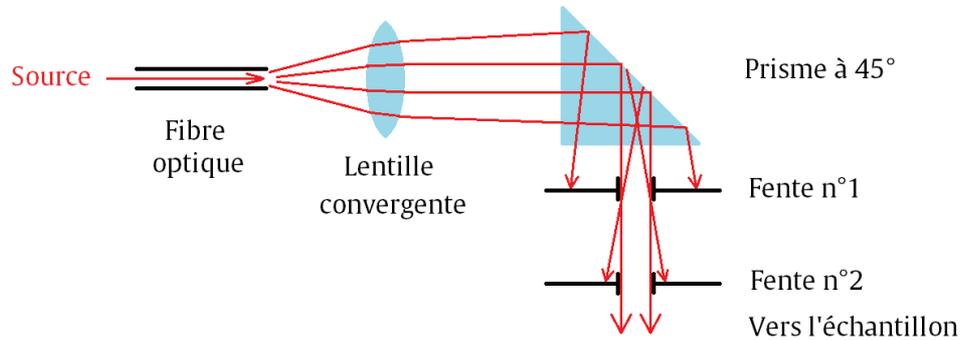


Fig. 2.46 - Double collimation de la lumière issue de la source du GSC sur l'échantillon

Outre le gain très significatif en sélectivité, ce système nous permet de réduire le flux lumineux sans modifier le spectre de la lumière incidente issue de la source (contrairement à l'introduction d'un filtre) et ainsi éviter la saturation du capteur CCD particulièrement au voisinage de la condition spéculaire. Ce système est constitué de deux fentes rectangulaires de largeur  $40\ \mu\text{m}$  centrées par rapport à l'axe optique. L'ajustement a été réalisé sous un microscope optique. Le dessin technique de la pièce que nous avons réalisée pour le maintien en position du support des fentes figure en Annexe B. Cette pièce est solidaire de la tête contenant la lentille convergente et le prisme, qui est réglable, tout comme la hauteur de la platine, afin de placer la surface de l'échantillon à analyser au point d'intersection entre les axes du capteur et de la source.

Les signaux diffus et spéculaire provenant du matériau sont captés par l'appareil, qui mesure les spectres de réflectance dans un domaine fréquentiel allant de 400 à 800 nm avec une résolution de 0.6 nm. Ces signaux sont recueillis par le capteur et transmis pour analyse également par une fibre optique. L'analyse consiste ensuite à disperser le signal par un réseau, puis à convertir les données via une barrette CCD en signal électrique et à le numériser pour traitement final. La réponse du capteur CCD ne nous intéresse pas immédiatement pour la compréhension des interactions surface-couleur : elle sera en revanche déterminée dans le chapitre 4 (section 4.2.1).

La procédure de traitement inclut une phase de calcul du signal de réflectance « traité » (terminologie STIL) basée sur les données de calibration, étape qui doit précéder à toute mesure : notre protocole de calibration ainsi que la surface de référence utilisée seront présentés en section 2.5.4. Toutes les mesures sont effectuées dans le noir total, afin d'éviter les réflexions multiples parasites provenant d'autres sources de lumière.

## 2.5.2 Validation des mesures spectrales avec étalons de couleur

Nous disposons d'une gamme d'étalons de couleur X-Rite (Fig. 2.47) carrés de 50 mm x 50 mm dont les spectres de réflectance tolérancés nous ont été fournis par un organisme de certification (Lab-service) : les états de surface de ces étalons sont contrôlés et l'ensemble des couleurs réunies est représentatif de l'ensemble du spectre visible. Mesurer avec notre GSC les spectres de ces étalons constitue donc un bon moyen de contrôle de sa précision.



Fig. 2.47 - Photographie de la gamme d'étalons de couleur

L'éclairage est incliné à 45° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon et la couleur des étalons est mesurée suivant la normale. Les spectres sont définis de 400 à 750 nm avec un pas de 10 nm d'après les données tolérancées. Chaque étalon fait l'objet d'une série de 10 mesures, à partir desquelles sont calculés moyenne  $\tilde{R}$  et écart-type  $e$  des valeurs de réflectance spectrale pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ . L'ensemble des spectres obtenus par les deux méthodes pour tous les étalons de couleur sont donnés en Fig. 2.48. La procédure de calibration diffère sensiblement par le type de cale blanche de référence utilisée entre notre matériel (SphereOptics White) et celui de l'organisme de certification (référence de cale inconnue). Nous calculons donc le rapport  $\rho$  des valeurs de réflectance moyennées sur les 10 mesures de spectres et déterminons son évolution ainsi que ses courbes d'erreur (Eq. (2.27)) en fonction de  $\lambda$  : l'exemple donné pour l'étalon Green en Fig. 2.49 montre que les fluctuations de la valeur du rapport le long du spectre sont quasiment contenues dans la bande d'incertitude de mesure. Nous comparons alors (Tableau 2.13) pour chaque étalon de couleur ses paramètres statistiques moyennés dans le spectre visible avec les valeurs certifiées de référence.

$$\rho(\lambda) = \frac{\tilde{R}_{\text{mesuré}}(\lambda)}{\tilde{R}_{\text{certifié}}(\lambda)} +/ - \frac{e_{\text{mesuré}}\tilde{R}_{\text{certifié}} + e_{\text{certifié}}\tilde{R}_{\text{mesuré}}}{\tilde{R}_{\text{certifié}}^2 - e_{\text{certifié}}\tilde{R}_{\text{certifié}}}(\lambda) \quad \text{Eq. (2.27)}$$

La forme des courbes et leur positionnement relatif est à première vue très cohérent entre les mesures et la certification (Fig. 2.48). Nous en quantifions les écarts dans le Tableau 2.13.

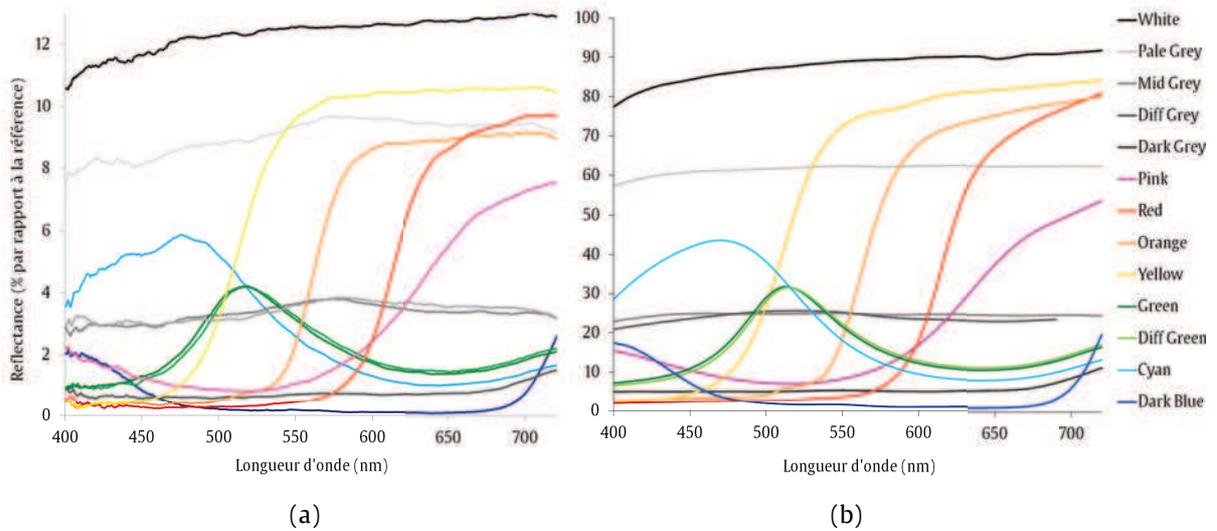


Fig. 2.48 - Spectres de réflectance des étalons de couleur :  
 (a), Mesurés par le GSC ; (b), Fournis par l'organisme de certification

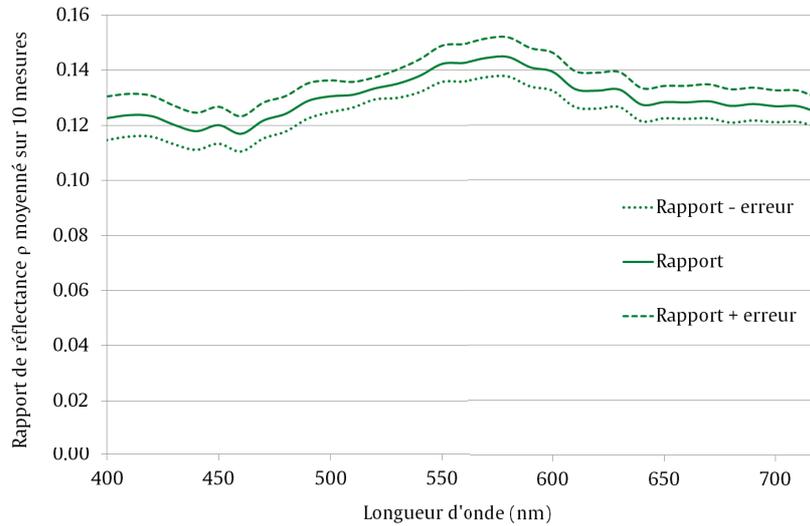


Fig. 2.49 - Evolution du rapport de réflectance et marges d'erreur pour l'étalon Green

<b>Rapport de réflectance moyenné (<math>\lambda</math> visible)</b>	0.140	0.146	0.138	0.140	0.133	0.133	0.136	0.125	0.129	0.130	0.131	0.131	<b>0.134</b>	<b>0.006</b>
<b>Etalon de couleur</b>	White	Pale Grey	Mid Grey	Diff Grey	Dark Grey	Pink	Red	Orange	Yellow	Green	Diff Green	Cyan	<b>Moyenne</b>	<b>Ecart-type</b>

Tableau 2.13 - Rapports de réflectances mesurées/certifiées moyennés dans le visible pour les différents étalons de couleur

L'ensemble des étalons de couleur sont représentatifs, sur tout le spectre visible, de l'ensemble des situations que nous pourrions rencontrer avec d'autres matériaux colorés (Chapitres 4 et 5). Nous remarquons que la dispersion des valeurs des rapports est faible, en tout cas inférieure aux incertitudes de mesure calculées pour chaque étalon : nous pouvons donc considérer que notre capteur est fiable dans tout le domaine qui nous intéresse.

Néanmoins nous pouvons remarquer (Tableau 2.13) que le rapport de réflectance tend à augmenter pour les matériaux plus clairs (luminance plus élevée tels que l'étalon White ou Pale Grey). Nous ne connaissons certes pas les courbes de réponse en fonction de la luminance des deux capteurs utilisés dans notre GSC et dans la certification de l'échantillon, mais nous pouvons affirmer que les dynamiques de ces deux capteurs ne sont pas proportionnelles entre elles, en tout cas dans les régions de forte luminance. Etant donné la fiabilité des données de référence certifiées, c'est très certainement notre capteur, dans la zone de dynamique où nous travaillons, qui explique cet écart. Nous adapterons ainsi les paramètres de notre dispositif et de la calibration de façon à ne pas travailler à des niveaux de luminance trop élevées par rapport au blanc de référence, et surtout éviter la saturation (ou sur-exposition, comme nous l'avons vu avec la caméra du microscope en section 2.3.1).

### 2.5.3 Espaces colorimétriques CIEXYZ-CIE L\*a\*b\* et color-matching-functions de l'observateur standard CIE 1931

De nombreux systèmes colorimétriques existent pour caractériser la couleur de manière beaucoup plus précise et universelle que les noms ou adjectifs (rouge, pistache, blanc cassé etc ...) utilisés couramment pour décrire un aspect coloré. Les premiers manuscrits de systèmes formalisés datent de l'époque de la Renaissance, et déjà Léonard de Vinci [89] proposait des solutions d'organisation circulaire de l'ensemble des couleurs. Chaque système de couleur est construit dans un but précis pour des utilisateurs dans certains domaines ou certaines applications : le système peut avoir pour objectif de constituer un outil de communication simple et pratique entre différents acteurs de la couleur (système RAL par exemple), de guider le coloriste dans la fabrication des couleurs à partir des couleurs primaires (système de Chevreul [89], Farbkreis de Johannes Itten [90]), d'aider le concepteur/designer à effectuer des choix de gammes chromatiques en harmonie ou en opposition (système NCS par exemple), ou encore de permettre une approche scientifique quantitative de la couleur (systèmes RVB, Yxy, L\*a\*b\* notamment). Luo et Ou ont notamment modélisé l'harmonie de paires de couleurs dans l'espace métrique CIECAM [91]. C'est ce dernier type de système qui nous intéresse pour la compréhension scientifique des

interactions matériau/lumière : du point de vue de l'usage du matériau et du design final que nous aborderons en Chapitre 5, le système NCS pourrait s'avérer un bon outil d'aide à la conception, mais ne possède pas la structure d'espace mathématique nécessaire à une approche quantitative. En effet, notre choix de l'espace colorimétrique  $L^*a^*b^*$  CIE 1964 avec observateur  $2^\circ$  repose sur sa propriété d'uniformité [2] du point de vue de la perception pour laquelle il a été construit, propriété que ne possède pas l'espace CIE-Yxy (section 2.2) dans lequel l'espace occupé par les verts est très important relativement aux autres couleurs : il est par conséquent possible de définir une distance euclidienne dans l'espace CIE- $L^*a^*b^*$ , distance qui a du sens pour comparer des écarts chromatiques, indépendamment de la région considérée, qu'il s'agisse de comparer par exemple des rouges entre eux, des verts entre eux, ou des couleurs très différentes. Nous définissons alors (Eq. (2.28)), entre deux points de coordonnées  $(L_1^*, a_1^*, b_1^*)$  et  $(L_2^*, a_2^*, b_2^*)$ , l'écart de couleur  $\Delta E^*$  et l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  qui nous seront utiles dans la suite de l'étude.

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

$$\text{et } \Delta C^* = \sqrt{(a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad \text{Eq. (2.28)}$$

$L^*$  désigne la luminance ou clarté du matériau (couramment de 0 à 100, 100 correspondant au blanc de référence, mais  $L^*$  peut être supérieur à 100 dans le cas de réflexion spéculaire, et  $a^*$  et  $b^*$  les coordonnées de chromaticité (de -120 à +120), qui expriment la tendance vers le rouge ( $a^* > 0$ ), vers le vert ( $a^* < 0$ ), vers le bleu ( $b^* < 0$ ) ou vers le jaune ( $b^* > 0$ ). La représentation sphérique (Fig. 2.50) du système  $L^*a^*b^*$  permet de visualiser l'organisation des couleurs dans l'espace. L'espace  $L^*a^*b^*$  est de plus d'utilisation très courante dans de nombreux domaines de l'industrie en Recherche et Développement et dans la littérature scientifique, et les définitions des grandeurs [92] sont données ci-après.

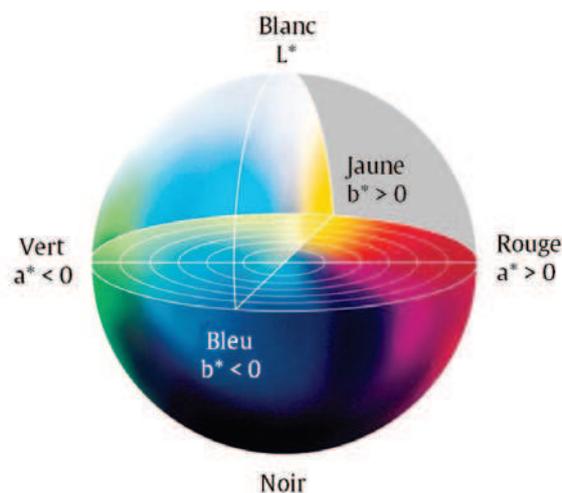


Fig. 2.50 - Représentation sphérique de l'espace CIE- $L^*a^*b^*$  1964 [2]

Le calcul des  $L^*a^*b^*$  (Eq. (2.30)) s'effectue à partir des coordonnées trichromatiques XYZ du matériau (et  $X_n Y_n Z_n$  du blanc de référence), elles-mêmes définies ( Eq. (2.29) à partir du spectre de réflectance du matériau  $R(\lambda)$  (et  $R_n(\lambda)$  de la référence) mesuré avec le GSC, du spectre de la lumière  $L(\lambda)$  (section 2.3.2 pour la source tungstène-halogène) et des valeurs discrètes de réponse  $x(\lambda) y(\lambda) z(\lambda)$  (avec un pas  $\Delta\lambda = 5 \text{ nm}$ ) de l'observateur standard de la CIE (Fig. 2.51a) [76].

$$\begin{aligned} X &= \int_{400}^{750} L(\lambda)R(\lambda)x(\lambda)d\lambda \quad \text{et} \quad X_n = \int_{400}^{750} L(\lambda)R_n(\lambda)x(\lambda)d\lambda \\ Y &= \int_{400}^{750} L(\lambda)R(\lambda)y(\lambda)d\lambda \quad \text{et} \quad Y_n = \int_{400}^{750} L(\lambda)R_n(\lambda)y(\lambda)d\lambda \\ Z &= \int_{400}^{750} L(\lambda)R(\lambda)z(\lambda)d\lambda \quad \text{et} \quad Z_n = \int_{400}^{750} L(\lambda)R_n(\lambda)z(\lambda)d\lambda \end{aligned} \quad \text{Eq. (2.29)}$$

Afin de s'affranchir de la dépendance à la nature de la source lumineuse, ce que nous étudierons en Chapitre 4, il est nécessaire de définir des illuminants standard (éclairages normalisés et conventionnels), dont les spectres d'émissions ont été normalisés par la CIE. Ces illuminants permettent d'exprimer les coordonnées trichromatiques du matériau analysé indépendamment de la source utilisée expérimentalement, pour peu que le spectre de cette source soit bien continu et ne s'annule pas dans le domaine visible. Dans la suite du chapitre 2 et dans le Chapitre 3, nous calculerons les coordonnées  $L^*a^*b^*$  avec l'illuminant D50, où D correspond à la lumière du jour (Daylight) et 50 indique une température de couleur proximale (c'est-à-dire équivalente du point de vue de la loi de rayonnement du corps noir de Planck) de 5000 K : la courbe normalisée par la CIE en 1967 de l'illuminant D50 [93] est donnée en Fig. 2.51b. Dans les Chapitres 4 et 5, nous calculerons les  $L^*a^*b^*$  à partir des spectres déterminés expérimentalement des illuminants que nous étudierons.

Les fonctions  $L^*a^*b^*$  sont définies telles que pour le blanc de référence,  $(L^*, a^*, b^*) = (100, 0, 0)$ , et la restriction affine de  $f$  est définie (Eq. (2.30)) telle que  $f$  soit continue et dérivable en tout point de l'intervalle  $[0 ; +\infty[$ . Nous pouvons remarquer que le niveau de luminance n'est défini qu'à partir de la composante Y, composante correspondant à la réponse des cônes de l'œil sensibles au vert : c'est en effet dans ce domaine spectral que l'œil a la sensibilité la plus large (Fig. 2.51b) et qu'il convient de définir la luminance du matériau.

$$\left. \begin{aligned} L^* &= 116 f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \\ a^* &= 500 \left[ f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right] \\ b^* &= 200 \left[ f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right] \end{aligned} \right\} \text{avec } f : t \rightarrow \begin{cases} t^{\frac{1}{3}} & \text{si } t > \left(\frac{6}{29}\right)^3 \\ \frac{1}{3} \left(\frac{29}{6}\right)^2 t + \frac{4}{29} & \text{sinon} \end{cases} \quad \text{Eq. (2.30)}$$

Les fonctions caractérisant l'observateur utilisées dans notre travail, appelées « color-matching functions » (cmf) par la CIE (Fig. 2.51b), sont issues d'une expérience d'égalisation par trois primaires arbitraires de longueurs d'onde pure. La moitié du champ visuel est éclairé par des radiations monochromatiques qui parcourent tout le spectre visible avec un incrément de 5 nm. Un panel d'observateurs ajuste alors des poids égalisant ces trois primaires afin de faire coïncider les deux couleurs de lumière de chaque moitié du champ d'observation.

Ces courbes ne sont donc pas les courbes de réponse des cônes physiques, qui sont mesurées par des électrodes captant les signaux du cortex visuel, selon l'éclairement de la rétine [94]. Celle-ci est constituée de trois types de cônes constituant la vision trichromique : les cônes sensibles aux courtes longueurs d'onde (short = cônes S = sensibles au bleu), aux moyennes (medium = cônes M = sensibles au vert) et aux longues (long = cônes L = sensibles au rouge). L'angle de 2° de l'observateur standard CIE 1931 correspond à l'angle solide de vision de la fovéa, partie de la rétine plus riche en cônes sensibles aux longueurs d'ondes proches du jaune (570 nm) [76].

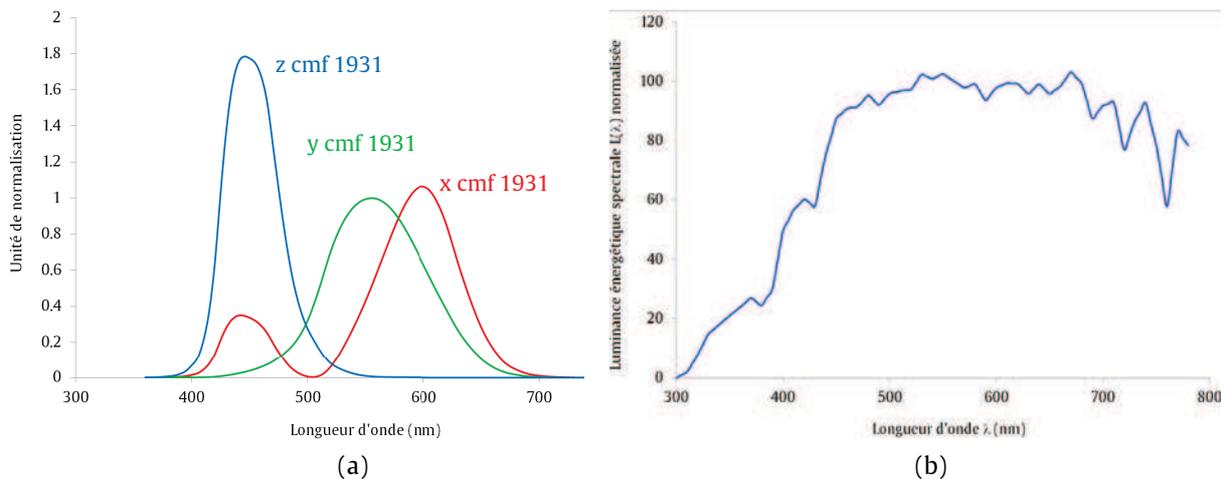


Fig. 2.51 - (a), “Color-matching” functions (cmf) de l'observateur standard 2° CIE 1931 [76] ;  
(b), Spectre d'émission de l'illuminant standard D50 CIE 1967 [93]

Nous pouvons remarquer ( Eq. (2.29)) que les coordonnées  $L^*a^*b^*$  dépendent fortement de la distribution spectrale de l'illuminant (nous le verrons dans le Chapitre 4) et de la réflectance des matériaux : c'est cette dernière propriété que nous allons caractériser dans la suite du Chapitre 2 en cherchant à montrer le lien entre la composition des matériaux et les courbes polaires de  $L^*a^*b^*$  dans le domaine angulaire étudié, après avoir précisé le protocole de calibration avec la référence blanche.

### 2.5.4 Protocole de calibration

Comme nous l'avons vu en section 2.3.3 avec les composantes RVB du filtre Bayer, il est nécessaire de calibrer le capteur pour la référence blanche. Ce sont les conditions de cette opération de calibration que nous allons décrire à présent pour effectuer les mesures de couleur sur les matériaux de différentes compositions.

La référence est un matériau blanc très diffusant fourni par le fabricant du capteur. Nous mesurons d'abord la couleur de cette référence sur une surface de 7 mm de diamètre dans différentes conditions angulaires avant d'effectuer un choix de calibration. Les résultats (Fig. 2.52) en luminance  $L^*$  et chrominance  $a^*$  et  $b^*$  (définitions en 2.5.3) ont été déterminés pour les angles d'incidence et d'observation dans un intervalle de  $[0 ; 60^\circ]$  : certaines valeurs à faible angle d'incidence ( $< 30^\circ$ ) manquent car le bras source occulte le capteur, il n'est donc pas possible pour des raisons géométriques de conception de l'appareil d'acquérir ces données.

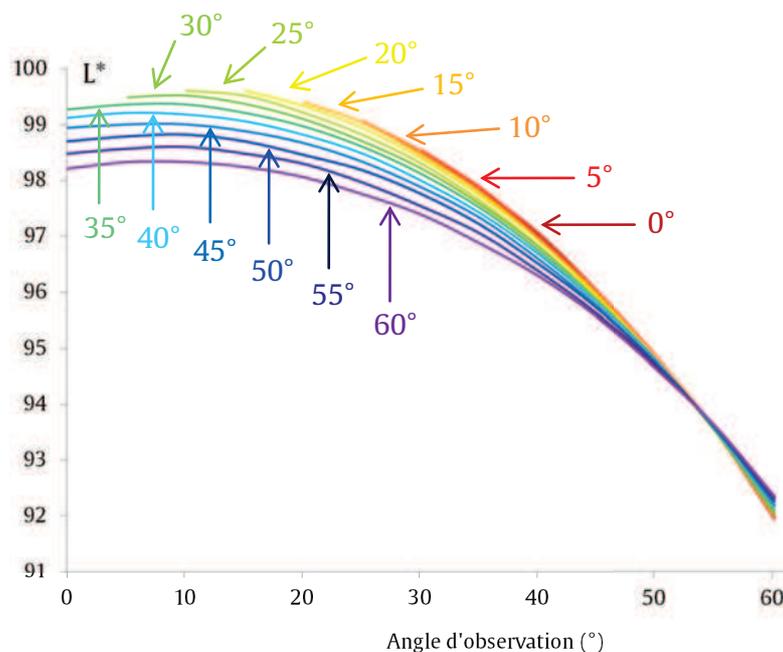


Fig. 2.52 - Variation de luminance  $L^*$  du blanc de référence en fonction de l'angle d'observation pour différentes conditions d'incidence

Pour un angle d'incidence donné, nous remarquons (Fig. 2.52) que la luminance du blanc diminue lorsque l'angle d'observation augmente : la luminance est quasiment constante jusqu'à  $30^\circ$  puis décroît. Ensuite, pour un angle d'observation proche de  $0^\circ$ , l'augmentation de l'angle d'incidence fait légèrement (1%) chuter la luminance. Cet effet disparaît lorsque l'angle d'observation est plus élevé ( $> 45^\circ$ ). Les variations de la coordonnée de chrominance  $a^*$  (dont les courbes sont données en Annexe C) ne sont pas significatives compte-tenu des



incertitudes de mesure. La coordonnée  $b^*$  augmente sensiblement avec l'angle d'observation, et cette augmentation devient très faible lorsque l'angle d'incidence augmente.

Pour résumer, nous pouvons conclure que le blanc de référence n'est ni parfaitement lambertien, ni totalement achromatique : pour éviter le jaunissement et maximiser le signal, il vaudra mieux calibrer le capteur sur la référence à faible angle d'observation ( $< 30^\circ$ ). En vue d'ajuster sensiblement la dynamique du capteur, il sera possible de jouer sur l'angle d'incidence pour rendre le blanc plus ou moins lumineux, sans avoir d'effet sur la chrominance : néanmoins l'écart maximum de luminance sera inférieur à 2, donc cet ajustement sera très limité. Afin d'aligner notre méthode avec d'autres travaux [93] [95] [96], nous choisissons, compte-tenu de ces résultats, de calibrer notre capteur en condition d'observation normale (angle d'observation =  $0^\circ$ ) par rapport à la surface du blanc de référence éclairé à  $45^\circ$  par rapport à la normale.

Le dernier paramètre à déterminer est la fréquence d'enregistrement du capteur : ce paramètre est à rapprocher du temps d'exposition de la caméra utilisée en microscopie optique (section 2.3.3). Nous choisissons la fréquence la plus faible admissible par le capteur pour maximiser le signal, c'est-à-dire pour que le blanc soit une référence très lumineuse : dans les conditions angulaires choisies, cette valeur est 552 Hz. Ce choix doit nous permettre de mesurer les spectres de réflectance volumique des matériaux dans tout le domaine angulaire et particulièrement au voisinage de la condition spéculaire où le risque de saturation du capteur est le plus élevé : en effet, nous rappelons que les échantillons sont recouverts d'une lamelle de verre très réfléchissante en condition spéculaire. Il s'agit donc de repérer précisément la position angulaire et la valeur du maximum d'intensité, afin de retirer des courbes polaires d'intensité la réflexion spéculaire sur le verre, et d'en déduire la contribution de diffusion seule. C'est pourquoi la fréquence d'acquisition après calibration sera modifiée et augmentée au maximum jusqu'à 2000 Hz, de façon à acquérir les mesures colorimétriques des matériaux dans la dynamique du capteur. D'après le fabricant STIL, nous pouvons considérer que dans cette gamme de fréquences, la réponse du capteur CCD est linéaire : le choix de cette procédure nécessite donc en aval une correction linéaire (multiplication par le rapport de la fréquence de mesure sur la fréquence de calibration) des valeurs de réflectance des spectres mesurés. Nous déterminerons finalement à partir des données spectrales corrigées, les coordonnées colorimétriques  $L^*a^*b^*$  dans le système CIE 1964 2° selon la méthode décrite en section 2.5.3.

### 2.5.5 Détermination de la diffusion de volume des matériaux : variations de $L^*$ en fonction de l'angle d'observation

Le protocole de mesure par GSC (section 2.5.1) après calibration (section 2.5.4) permet de déterminer les variations de luminance (section 2.5.3) en fonction de l'angle d'observation des matériaux chargés en kaolin et en alumine. L'angle d'incidence est fixé à  $30^\circ$  de façon à travailler avec la plage d'angles d'observation la plus grande, de part et d'autre de la condition spéculaire. Nous avons mesuré, dans les mêmes conditions, la réflexion spéculaire sur une lame de verre analogue à celle utilisée pour supprimer la diffusion de surface. Nous en avons simplement augmenté l'épaisseur afin de ne pas mesurer les réflexions aux deux interfaces air/verre, mais seulement la réflexion due à la première interface, comme dans le cas de la lamelle couvrant les matériaux. Le pic de réflexion spéculaire étant déterminé, nous l'avons retiré des mesures de luminance de chaque matériau, afin d'isoler la diffusion de volume [97]. Le dispositif de double collimation a permis de déterminer un certain nombre de valeurs de luminance. Néanmoins, quelques mesures proches de la condition spéculaire présentaient des valeurs de réflectance spectrale saturées, notamment dans les longueurs d'onde des verts. Ces mesures ne sont donc pas représentées dans les Fig. 2.53 à Fig. 2.57.

Les courbes obtenues pour le PVC et le PE chargés à différentes concentrations de kaolin (Fig. 2.53) semblent être de type gaussienne. Le signal est relativement bruité pour des angles d'observation proches de  $0^\circ$  et  $60^\circ$  car la puissance du faisceau incident du GSC est fortement diminuée par le système de double collimation. Nous pouvons cependant remarquer que la luminance diffusée à faible ( $0^\circ$ ) et grand ( $60^\circ$ ) angle croît avec la concentration en kaolin. Elle est sensiblement supérieure dans le cas du PE.

Pour les deux polymères, un phénomène presque opposé est observé au voisinage de la condition spéculaire (Fig. 2.54). Les courbes normées permettent de mieux mettre en évidence ce phénomène. La normalisation consiste à appliquer un lissage triangulaire, puis à ajouter une constante aux courbes de chaque matériau de façon à ce que toutes les valeurs de luminance à  $0^\circ$  soient égales. Ceci permet de comparer la forme des courbes. Nous remarquons que le passage de 1% à 2% vol. de kaolin dans le PVC (Fig. 2.54a) semble augmenter sensiblement  $L^*$  proche du spéculaire. Le passage à des concentrations supérieures entraîne, au contraire, une très forte baisse de luminance. Le même phénomène peut être observé dans le cas du PE, avec une baisse de  $L^*$  proche du spéculaire qui semble débiter dès la plus faible concentration de 1% vol. (Fig. 2.54b).

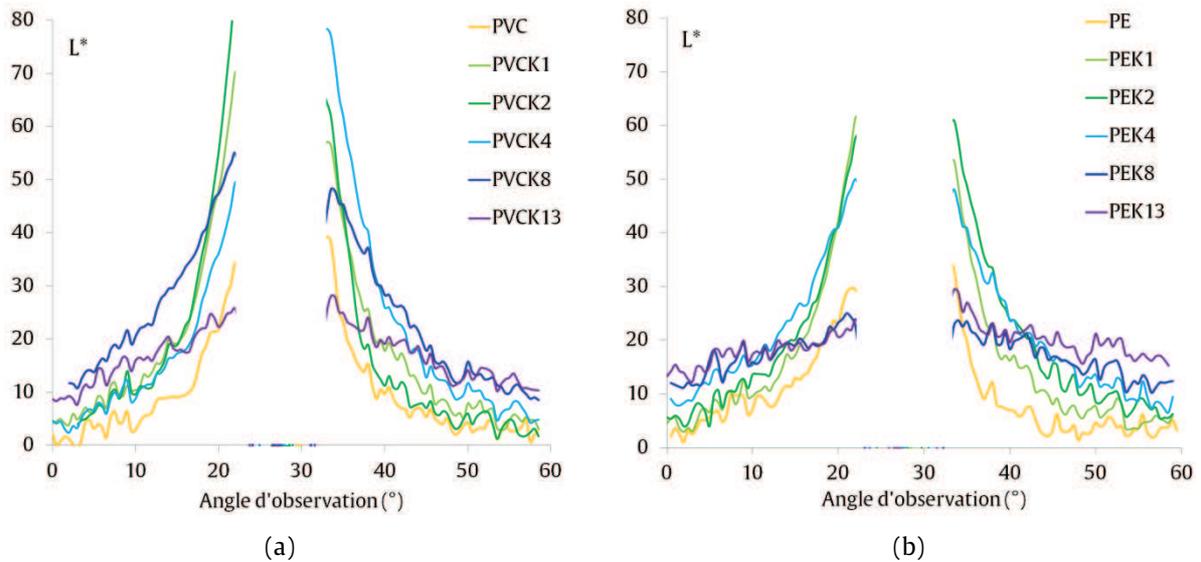


Fig. 2.53 - Courbes polaires de luminance sans diffusion de surface après retrait du pic spéculaire pour les polymères chargés à différentes concentrations de kaolin : (a), PVC ; (b), PE

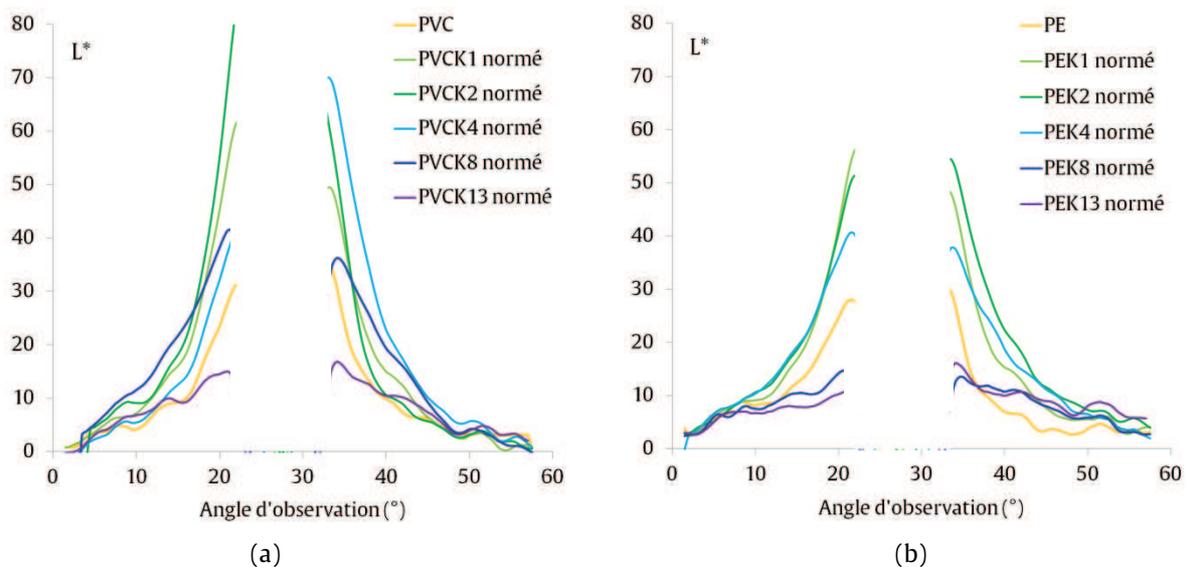


Fig. 2.54 - Courbes polaires normées de luminance sans diffusion de surface après retrait du pic spéculaire pour les polymères chargés à différentes concentrations de kaolin : (a), PVC ; (b), PE

On parle de diffusion simple (resp. diffusion multiple) lorsque qu'un rayon lumineux traversant le polymère chargé n'est diffusé qu'une seule fois (resp. est diffusée plusieurs fois) avant de quitter définitivement le milieu [98] (d'après section 2.1.3). L'intensité diffusée par le matériau est, dans le cas de diffusion simple, la somme des intensités diffusée par chacune des particules diffusantes. Or, les courbes de  $L^*$  (Fig. 2.54) ne montrent pas de linéarité entre la luminance diffusée et la concentration. Ce phénomène semble donc caractéristique d'un régime de diffusion multiple des particules de kaolin qui a lieu dans les deux matrices polymères, à partir d'un seuil de concentration compris entre 2 et 4% dans le PVC, et entre 1 et 2% dans le PE.

Nous n'avons pas trouvé de valeur comparative pour le kaolin dans la littérature. Nelson [99] affirme que la diffusion multiple des particules de dioxyde de titane (fortement diffusantes en raison de leur indice de réfraction élevé = 2,6) est négligeable pour des concentrations inférieures à 5% vol. Les valeurs seuil de concentration que nous avons obtenues dans le cas du kaolin semblent donc relativement faibles pour les deux matrices.

La détermination des courbes polaires de  $L^*$  à forte concentration de kaolin nous permet par ailleurs de vérifier que le PE chargé à 13% présente un comportement en diffusion quasi-lambertien (Fig. 2.54b). Ceci est moins vrai dans le cas du PVC chargé à 13% (Fig. 2.54a), où la courbe de  $L^*$  présente encore les variations typiques d'une gaussienne. La détermination expérimentale de la diffusion de volume du PE chargé à 13% est nécessaire pour aborder le Chapitre 3. Nous l'avons retenu car c'est le seul matériau dont la diffusion de volume peut être modélisée par une constante avec un minimum d'erreur. C'est en effet sur ce type de matériau que nous étudierons l'influence de la topographie sur la diffusion de surface. Nous déterminons la valeur constante de la diffusion de volume à partir de la courbe polaire de la Fig. 2.55 sans retrait du pic spéculaire et du bruit de fond, qui seront pris en compte dans les mesures de diffusion de surface (section 3.2.2). Cette valeur est  $L^*_{vol} = 46,5$ .

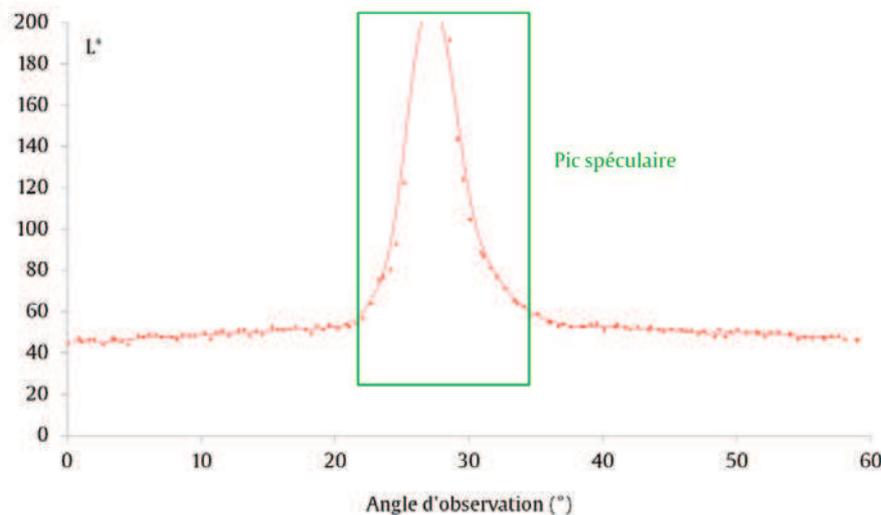


Fig. 2.55 - Courbe polaire de luminance sans diffusion de surface (PE chargé à 13% vol. de kaolin)

Dans le cas des films PVC et PE chargés en alumine (Fig. 2.56 et Fig. 2.57), nous retrouvons l'évolution vers un comportement de diffusion quasi-lambertienne lorsque la taille des particules décroît (3  $\mu\text{m}$  et 0,5  $\mu\text{m}$ ). Ce résultat en réflexion n'est pas surprenant. Il est la conséquence du phénomène de diffusion que nous avons mis en évidence en transmission (section 2.3.7), en utilisant deux objectifs d'ouverture numérique différente.

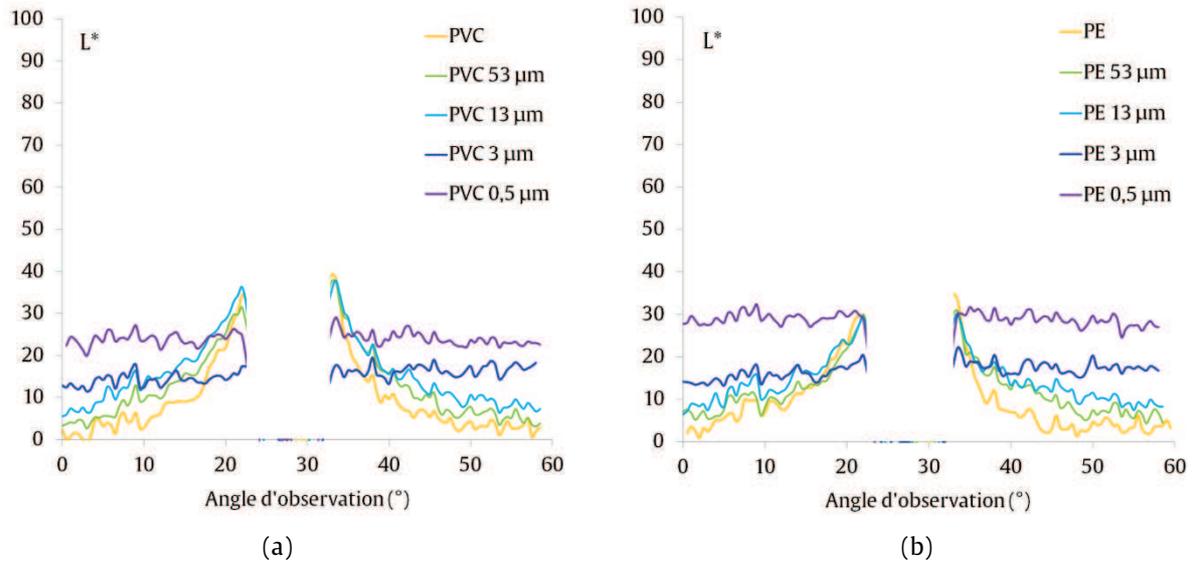


Fig. 2.56 - Courbes polaires de luminance sans diffusion de surface après retrait du pic spéculaire pour les polymères chargés à 1% d'alumine de différentes tailles : (a), PVC ; (b), PE

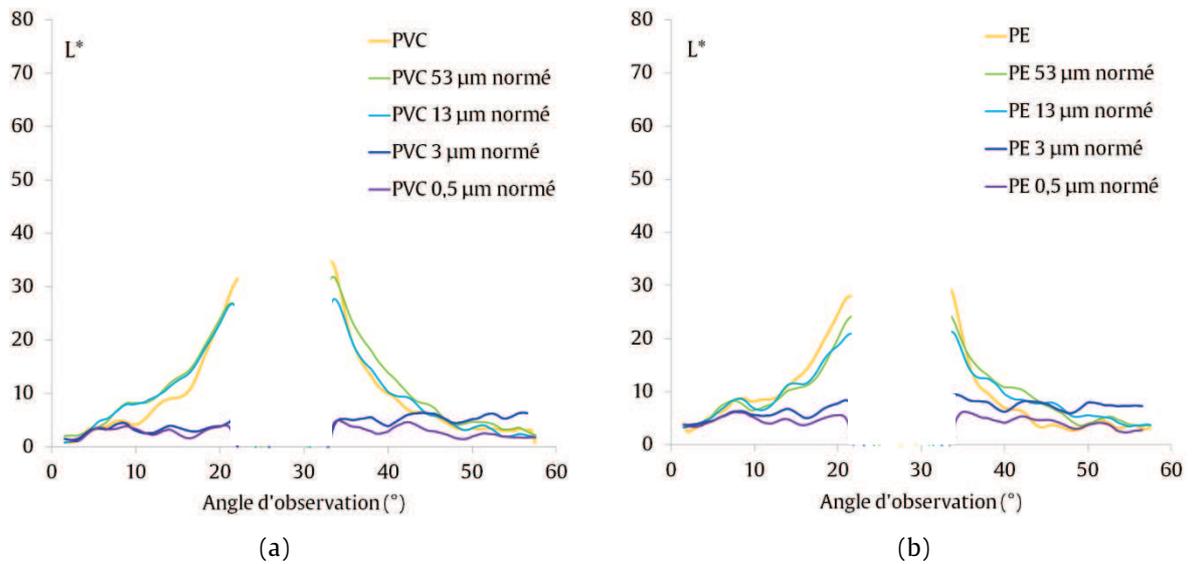


Fig. 2.57 - Courbes polaires normées de luminance sans diffusion de surface après retrait du pic spéculaire pour les polymères chargés à 1% d'alumine de différentes tailles : (a), PVC ; (b), PE

## 2.6 Conclusions

-  La colorimétrie en lumière diffuse a permis de caractériser du point de vue macroscopique le rôle des différents pigments et de la matrice. La luminance des films chargés pigments d'oxyde de fer et de kaolin semble suivre approximativement une loi exponentielle, décroissant avec la concentration, les variations nettement plus fortes de l'oxyde de fer devant être reliées à son absorption élevée. Par contre, la luminance des films chargés en calcite est quasiment indépendante de la concentration, avec néanmoins une faible baisse dans le cas du PVC. Nous avons conclu que les polymères, bien qu'étant transparents et quasiment incolores, ne peuvent pas se substituer l'un à l'autre quant à l'aspect visuel pour un type de pigment donné.
-  L'étude colorimétrique des films par MOT a permis de comprendre que la différence de couleur entre deux matrices identiquement chargées résulte d'un couplage optique entre une particule et la matrice, sans décohésion. Ce sont donc les écarts d'indices de réfraction aux interfaces non parallèles entre les particules et la matrice, couplés aux effets de pertes intrinsèques (absorption et rugosité des particules), qui sont principalement responsables des variations chromatiques mesurées. L'analyse spectrale et angulaire de la couleur en volume a, en outre, prouvé que la diffusion mutiple par les charges étudiées apparaît pour des concentrations supérieures à 1% vol. (resp. 2%) dans le cas des PE (resp. PVC) chargés en kaolin. Les cas des polymères très fortement chargés en kaolin (13%) et en taille d'alumine submicronique correspondent quasiment au cas de diffusion lambertienne, repris en chapitre 3.
-  La diminution de la taille des particules d'alumine n'entraîne pas de variation significative de chrominance en colorimétrie diffuse. La comparaison des différents films d'alumine révèle en revanche que la luminance des films chargés en particules de taille 0,5  $\mu\text{m}$  est indépendante de leur concentration (pour  $C > 1\%$  vol.) et du type de matrice. L'analyse par MOT montre une variation très importante de chrominance des films, qui tend vers les orangés dans le cas des plus petites particules. L'effet colorimétrique prédominant est donc lié aux tailles submicroniques, et peut être expliqué par la diffusion de ces particules qui croît en  $1/\lambda^2$ .





(Olafur Eliasson, *One-Way Color Tunnel*, San Francisco MOMA, 2007)

# CHAPITRE 3

## INFLUENCE DE LA TOPOGRAPHIE DE SURFACE SUR LA COULEUR

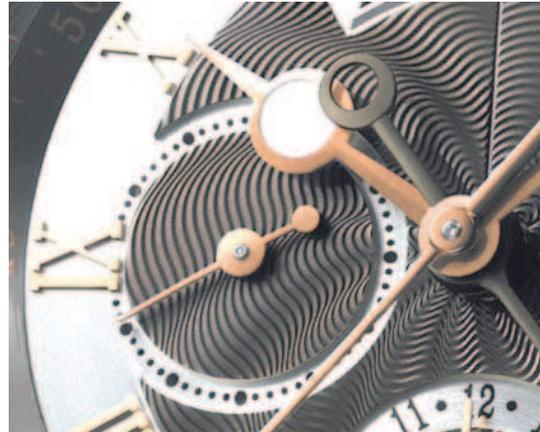
<b>3.1</b>	<b>Caractérisation de la topographie des matériaux grainés .....</b>	<b>120</b>
3.1.1	Aspect macroscopique des matériaux grainés et des témoins calandrés.....	120
3.1.2	Rugosimétrie confocale chromatique (CSS) .....	121
3.1.3	Microscopie à force atomique (AFM).....	123
3.1.4	Méthode de traitement des données de rugosimétrie.....	124
3.1.5	Calcul des distributions statistiques des hauteurs des micro-rugosités.....	124
3.1.6	Distributions statistiques des pentes de micro-rugosités et pente moyenne.....	128
3.1.7	Densité spectrale de puissance (PSD) ou spectre des rugosités.....	133
<b>3.2</b>	<b>Variabilité de la couleur avec la topographie à différents angles d'observation et d'incidence de la lumière.....</b>	<b>137</b>
3.2.1	Détermination par modèle géométrique de la luminance des matériaux grainés..	137
3.2.2	Influence de la topographie sur la couleur des matériaux grainés – Comparaisons des luminances mesurées et calculées par le modèle .....	144
3.2.2.1	<i>Orientation du matériau colinéaire aux procédés.....</i>	<i>145</i>
3.2.2.2	<i>Orientation du matériau orthogonale aux procédés.....</i>	<i>150</i>
<b>3.3</b>	<b>Discussion et conclusions .....</b>	<b>152</b>

## Introduction

La réflexion-diffusion de surface joue un rôle très important dans l'aspect visuel des matériaux. Lorsqu'il est maîtrisé, l'effet visuel peut produire une impression de qualité (laques et métaux précieux (Fig. 3.1a), carrosseries automobiles), d'authenticité (polymères texturés selon les fibres textile ou les grains des cuirs naturels, revêtements polymères imitant le bois ou le marbre), de profondeur de matière (métal guilloché (Fig. 3.1b)), ou assurer une fonction spécifique (éviter l'éblouissement dans toutes les conditions d'observation par exemple). Nous savons que la mise en forme d'une surface conditionne son aspect visuel, en lui imposant sa topographie. Elle peut être caractérisée à différentes échelles par des mesures de rugosité. C'est la relation entre rugosité de surface et mesure de couleur des polymères grainés que nous approfondissons dans ce chapitre.



(a)



(b)

Fig. 3.1 - Maîtrise de la rugosité de surface à différentes échelles pour l'aspect visuel de pièces de haute horlogerie : (a), Cadran laqué très lisse [100] ; (b), Cadran guilloché : effet de volume [101]

Les résultats du chapitre précédent ont montré que le volume des polymères fortement chargés en kaolin (13% vol.) correspondait au comportement en diffusion d'un matériau lambertien. Il sera donc plus simple d'étudier seulement les variations de la diffusion de surface pour ces types de matériaux, dont la luminance diffusée par le volume ne dépend pas de l'angle d'observation. De plus, le polyéthylène chargé à 13% de kaolin présente la couleur la plus marquée (section 2.2.2). Dans ce chapitre, nous étudierons donc ce matériau avec trois topographies différentes de surface : une surface de film uniquement calandré, une surface de film calandré puis grainé avec le grain A, puis une surface de film calandré et grainé avec le grain B (sections 1.2.1 et 1.2.3).



Nous souhaitons traiter le problème d'interactions surface-couleur par une approche simple d'optique géométrique. La réflexion-diffusion de surface sera considérée comme une somme de micro-réflexions spéculaires sur les rugosités du matériau. La distribution des micro-pentes (section 3.1.6) sera le paramètre-clé de rugosité qui nous permettra de relier la topographie de surface et la diffusion de lumière. La couleur, calculée à partir du flux lumineux total réfléchi, sera toujours quantifiée dans l'espace CIE- $L^*a^*b^*$ .

-  Il s'agit donc, dans un premier temps, de déterminer la topographie des matériaux. Le cadre de raisonnement en optique géométrique nécessite une technique de mesure optique des rugosités microniques, d'où le choix de la rugosimétrie confocale chromatique (CSS) (section 3.1.2). Ces mesures ont été complétées à plus faible échelle par des mesures en microscopie à force atomique (AFM) (section 3.1.3).
-  Nous chercherons ensuite, par le modèle, à calculer (section 3.2.1) les variations de luminance en fonction de l'angle d'observation, pour les différents types de topographies du polyéthylène chargé à 13% de kaolin. Ces résultats seront confrontés avec les mesures de  $L^*$  par gonio-spectro-colorimétrie (section 3.2.2). Le modèle sera, en outre, un bon outil pour comprendre le lien entre rugosité et couleur, à différentes échelles caractérisées à la fois par CSS et par AFM. Il sera ensuite discuté.

### 3.1 Caractérisation de la topographie des matériaux grainés

#### 3.1.1 Aspect macroscopique des matériaux grainés et des témoins calandrés

Les matériaux que nous étudions ont tous été mis en forme par calandrage dans un premier temps. Certains ont ensuite subi deux types de grainages mécaniques, que nous appellerons grainage A et grainage B. Dans la suite du chapitre, nous parlerons parfois également de « grain » pour les matériaux uniquement calandrés : en effet, le calandrage induit une topographie de surface particulière (Fig. 3.2a). Elle peut être considérée à différentes échelles comme sur les pièces grainées mécaniquement. Pour simplifier l'expression écrite, nous pourrions donc parler des « trois types de grains » en référence aux trois types de topographies de surface.

A l'œil, les différents matériaux se présentent sous la forme de films plans où le grain apparaît de manière relativement explicite (Fig. 3.2) : le grain des matériaux seulement calandrés est difficilement caractérisable, mais son échelle caractéristique semble être nettement inférieure à celle des grains A et B, qui laissent apparaître respectivement des veines (de longueur millimétrique comme des veines de bois) et des bosselages de hauteur inférieure au mm, que nous pouvons facilement repérer sur la Fig. 3.2.

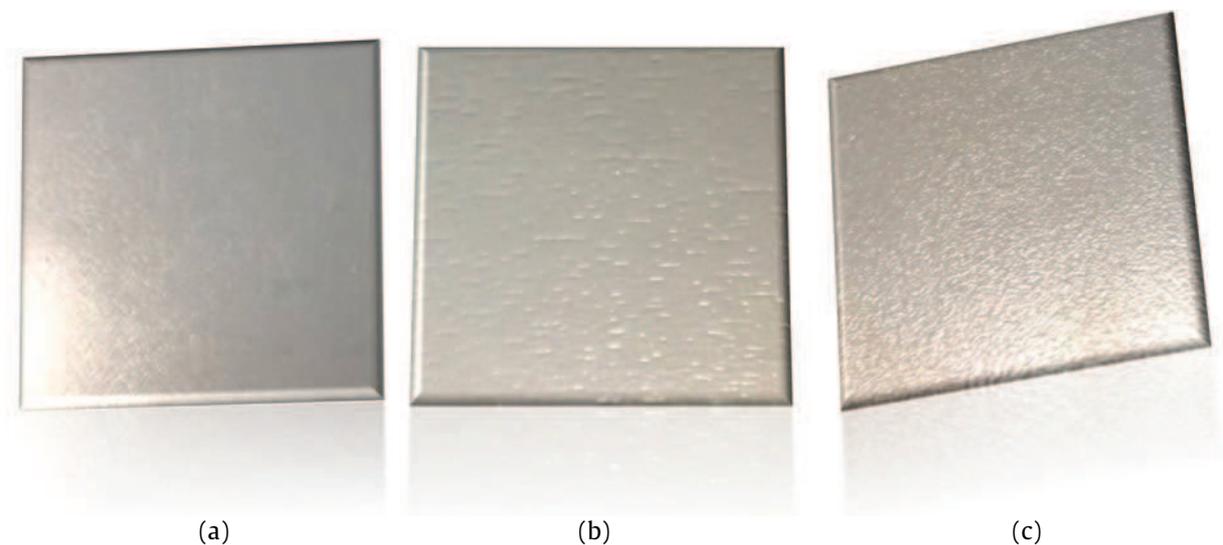


Fig. 3.2 - Photographies de l'aspect macroscopique (carrés de 5 cm x 5 cm) du polyéthylène chargé à 13% de kaolin (superposé à une surface noire absorbante) avec différentes topographies de surface : (a), Calandré ; (b) Calandré + grainé A ; (c) Calandré + grainé B



C'est la perception à première vue que nous avons des surfaces : car à une échelle inférieure aux veines et aux bosselages, nous remarquons qu'il existe un autre type de rugosité pour les grains A et B. Cette rugosité à échelle plus faible, bien que difficilement observable en termes de forme géométrique et comparable entre grain A et grain B, est cependant parfaitement mise en évidence par la réflexion de la lumière sur les matériaux. Nous voyons donc déjà à ce stade apparaître l'interaction surface-couleur. Nous remarquons en effet que les matériaux grainés A et B sont moins brillants que les témoins calandrés, et que, dans les zones sans veines, les matériaux grainés A sont plus brillants que ceux grainés B. L'effet de la concentration en charges est aussi manifeste, comme nous l'avons caractérisé en chapitre 2. Les polymères témoins non chargés sont relativement clairs et brillants, alors qu'à fort taux de charge, les matériaux apparaissent beaucoup plus sombres et quasiment mats : les reflets ont disparu.

Caractériser la rugosité apparaît d'emblée à l'œil nu comme une difficulté en soi, de part les différents niveaux d'échelles que nous pouvons percevoir : cette complexité nous indique donc que l'interaction de la surface avec un aspect donné du matériau est un problème qui n'est pas a priori évident, et nécessite donc pour sa compréhension des outils quantitatifs adaptés. La rugosimétrie confocale (CSS) sera utilisée pour observer des rugosités microniques et l'AFM (Atomic Force Microscopy) permettra de compléter les mesures à l'échelle submicronique.

### 3.1.2 Rugosimétrie confocale chromatique (CSS)

Nous souhaitons dans un premier temps traiter le problème de l'interaction entre surface et couleur des matériaux par les lois de l'optique géométrique. Nous avons choisi de travailler avec une méthode de rugosimétrie optique sans contact afin de ne pas abîmer la surface des polymères. Le système de rugosimétrie confocale chromatique (CSS Prima de STIL S.A.) permet de mesurer la distribution des rugosités dans le plan au-delà du micron, avec une excellente résolution verticale. Le principe de cette technique repose sur la dispersion chromatique de la lumière blanche dans le verre d'une lentille convergente, phénomène présenté au chapitre 2 (FIG. 2.27). La lumière en retour traverse un miroir semi-réfléchissant avant d'être dispersée par un réseau et projetée sur une barrette de diodes (spectromètre).

Le faisceau est partiellement réfléchi par la surface à analyser (Fig. 3.3) dans la plage correspondant à la plage de dispersion chromatique de la lentille. La hauteur de mise au point correspond au maximum d'intensité mesurée par la barrette de diodes. Ce dispositif permet d'enregistrer simultanément sur la même zone d'analyse deux signaux complémentaires (Fig. 3.3) : le signal d'altitude, correspondant au pixel d'intensité maximale, donne la position verticale du pixel visé ; le signal d'intensité correspond à l'intensité globale mesurée par le détecteur.

L'écart d'altitude  $\Delta z$  maximal qui peut être mesuré avec le capteur choisi est  $110 \mu\text{m}$ , dispersion optique de la lentille choisie, avec une résolution en  $z$  de  $5 \text{ nm}$  qui correspond à la plus petite variation verticale détectable par ce dispositif. Cette lentille a une ouverture numérique de  $43^\circ$  et permet d'analyser des échantillons assez rugueux, et des rugosités de pente inférieure à  $43^\circ$  mais moyennement profond (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) pour rester dans la profondeur de champ. La taille du spot de mesure est de  $1,1 \mu\text{m}$  en  $x$  et en  $y$ .

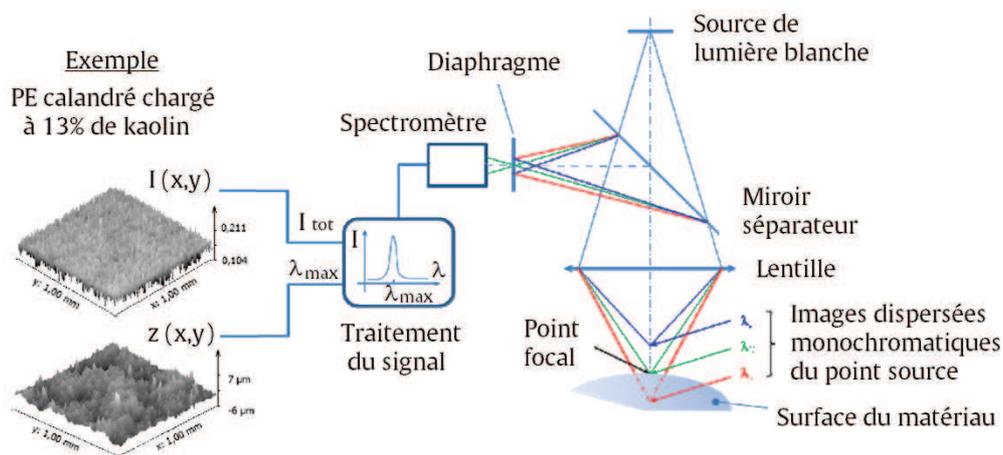


Fig. 3.3 - Schéma de principe de la rugosimétrie confocale chromatique d'après [102] avec exemple de signaux d'intensité et d'altitude donnés pour le PE calandré chargé à 13% de kaolin

La taille des surfaces carrées analysées s'échelonne de  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  à  $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ , et les échantillons ont été fixés à l'aide de scotch aux quatre coins sur la platine mobile de façon à éviter leur mouvement durant la mesure et assurer leur planéité. Le pas de déplacement vaut  $1 \mu\text{m}$  dans les deux directions  $x$  et  $y$  pour tous les matériaux. La fréquence d'acquisition est  $200 \text{ Hz}$  avec une moyenne sur 5 valeurs par pointé.

### 3.1.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Afin d'obtenir ensuite des informations sur la rugosité submicronique, les matériaux grainés ont été analysés par microscopie à force atomique (AFM) par résonnance d'une pointe en silicium nanométrique (rayon de courbure  $< 10$  nm) fixée sur une poutre. Le système utilisé est de marque ScienTec référence 5500. Le mode contact n'est pas adapté aux échantillons polyéthylène qui sont relativement collants et, de fait, susceptibles de perturber les vibrations de la pointe et créer des artefacts, voire de casser cette dernière. De plus, pour la même raison de fragilité des polymères que nous avons invoquée dans le choix précédent d'une méthode optique sans contact, nous privilégions, dans le cas de l'AFM, le mode tapping non destructif. La position de la pointe, et donc ses vibrations, sont mesurées avec un laser (Fig. 3.4).

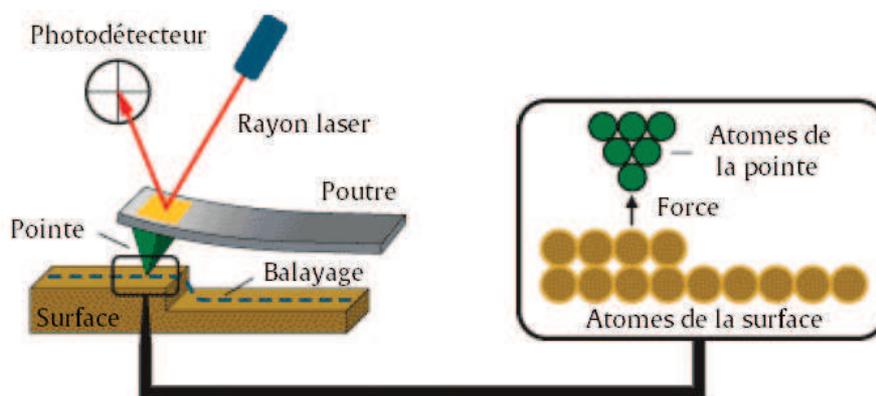


Fig. 3.4 - Schéma de principe de la rugosimétrie AFM d'après [103]

La pointe utilisée est de type ACT (sonde de silicium pour mode tapping), de marque ScienTec. Nous avons mesuré une fréquence de résonnance à 80% de l'amplitude maximale à 627,8 kHz. Cette fréquence permet de définir la dynamique des oscillations forcées. En mode tapping, ce sont les forces d'interaction entre surface du matériau et pointe qui modifient sa fréquence de vibration et donc son amplitude [103] : l'amplitude est maintenue constante par une boucle d'asservissement sur l'amplitude de vibration de la poutre.

La pointe agit comme un filtre passe-bas, et les mesures AFM à haute résolution sont le résultat de convolutions complexes entre la topographie réelle du matériau et la géométrie de la pointe. Nous ne nous intéressons pas aux rugosités d'échelle latérale (en x et y) de quelques nm, mais plutôt aux échelles correspondant au domaine de la lumière visible. La taille des surfaces carrées analysées est donc de  $64 \mu\text{m} \times 64 \mu\text{m}$ , avec un nombre de  $512 \times 512$  points d'acquisition, soit une résolution latérale de  $0,125 \mu\text{m}$ .

### 3.1.4 Méthode de traitement des données de rugosimétrie

Les données issues de l'acquisition du signal brut contiennent des informations de topographie à différentes échelles. A grande échelle, la mesure comporte la courbure résiduelle du matériau, le défaut de planéité de la platine, ou encore les variations thermiques du banc d'analyse qui peuvent parfois, pour certains longs enregistrements (la fréquence d'acquisition pour ces matériaux semi-transparents étant relativement faible) provoquer une dérive apparente. Nous avons observé que la plupart de ces phénomènes ont un effet qui peut être décrit mathématiquement à l'aide de polynômes. L'idée de la méthode de traitement est donc de séparer, par simple soustraction mathématique des données topographiques, les contributions macroscopiques des contributions microscopiques en retirant des données brutes l'arrière-plan polynômial jusqu'à isoler ce que nous définissons comme « micro-rugosités ». Cette définition dépend bien évidemment de l'ordre du polynôme, que nous choisissons égal à 2, identique pour les deux directions x et y (respectivement orthogonale et colinéaire à la direction du procédé). L'ordre 2 permet en effet de supprimer les phénomènes de grande échelle liés à l'appareillage et au positionnement de l'échantillon, qui diffèrent entre les mesures de rugosimétrie et la gonio-spectrocolorimétrie. Ce serait une erreur de comparer les résultats expérimentaux de colorimétrie sur matériau réel avec les résultats de simulation à partir d'un modèle qui ne prendrait comme données d'entrée que des rugosités d'ordre élevé.

L'algorithme de soustraction de l'arrière-plan polynomial est implémenté dans la version 2.26 du logiciel Gwyddion. La dernière étape consiste à supprimer, par interpolation [104], quelques « points noirs » non mesurés, qui ne sont pas représentatifs de la surface du matériau. A partir des données de micro-rugosités ainsi déterminées pour chaque type de matériau en rugosimétrie CSS et AFM, nous serons en mesure de calculer différents paramètres statistiques tels que la distribution des hauteurs (3.1.5) et des pentes (3.1.6), ainsi que le spectre des rugosités (3.1.7). Ces outils permettent de caractériser de manière précise la topographie, afin de pouvoir comprendre les interactions qui peuvent exister à différentes échelles entre la lumière et la surface des matériaux.

### 3.1.5 Calcul des distributions statistiques des hauteurs des micro-rugosités

L'observation des images d'intensité lumineuse réfléchie à la surface des matériaux PE grainés en rugosimétrie optique (Fig. 3.5) nous révèle qu'à une échelle millimétrique (surface d'analyse carrée de 1 mm x 1 mm) le faciès des surfaces du PE chargé à 13% de kaolin (PEK13) non grainé et du PEK13 grainé A se ressemblent : il s'agit d'une surface présentant des

hétérogénéités, dont la taille est comprise entre quelques microns et 50  $\mu\text{m}$ , uniformément réparties à la surface des matériaux. Ces zones réfléchissent peu d'intensité (l'échelle d'intensité [0 ; 1] en niveau de gris est réduite telle que noir = 0,07 et blanc = 0,27 afin d'augmenter le contraste des images). Le cliché d'intensité du PEK13 grainé B (Fig. 3.5c) montre la présence de vallées qui semblent déformer la même surface initiale. L'analyse des signaux de topographie (Fig. 3.6) révèlent que ces hétérogénéités sont plus hautes que le plan moyen. Elles sont très certainement dues, compte-tenu de leur géométrie, à la présence des particules de kaolin en extrême surface. Le signal d'intensité réfléchi capté au niveau des particules est faible, certainement en raison de la rugosité de surface des particules de kaolin (Fig. 1.6b). Les signaux de topographie font apparaître des stries espacées de quelques  $\mu\text{m}$  (horizontales sur les trois images de la Fig. 3.6) qui sont liées au balayage du spot lors de l'acquisition. En revanche, le contraste de la Fig. 3.6a révèle clairement l'orientation liée au calandrage, que nous avons repérée lors des mesures. Cette orientation est encore visible dans le cas des matériaux grainés A et B (Fig. 3.6 b et c).

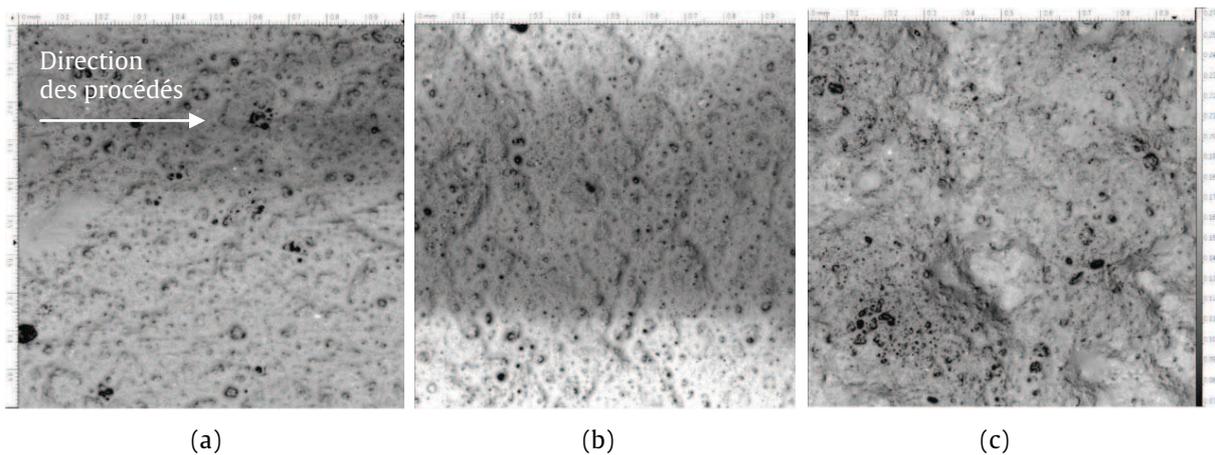


Fig. 3.5 - Images par rugosimétrie optique des intensités réfléchies sur 1 x 1 mm<sup>2</sup> des PE calendrés chargés à 13% de kaolin : (a), Non grainé ; (b), Grainé A ; (c), Grainé B

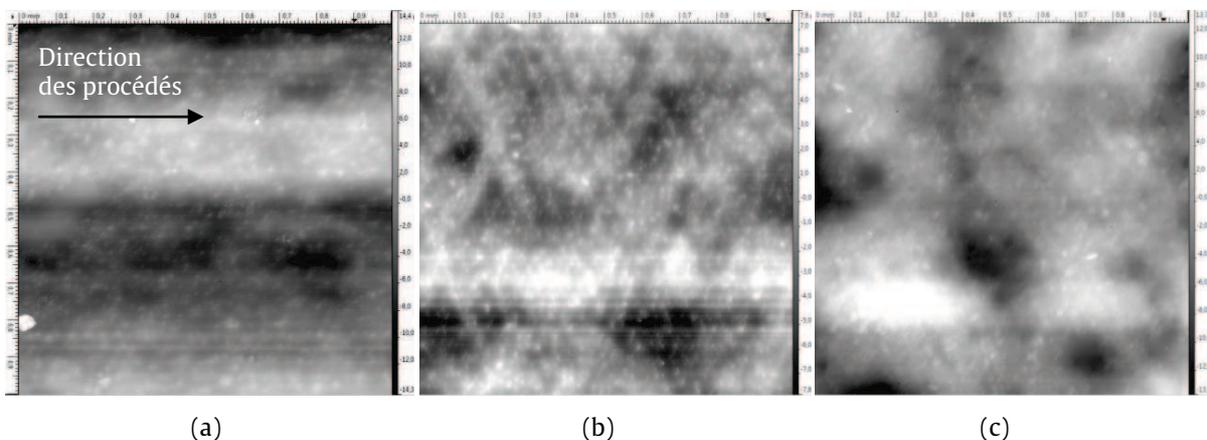


Fig. 3.6 - Topographies par rugosimétrie optique sur 1 x 1 mm<sup>2</sup> des PE calendrés chargés à 13% de kaolin : (a), Non grainé ; (b), Grainé A ; (c), Grainé B

Après traitement des données brutes de rugosimétrie optique et AFM, nous comparons (Fig. 3.7) les distributions des hauteurs des rugosités pour les trois types de topographies sur le PEK13. Ces distributions s'obtiennent simplement en dénombrant, par unité de longueur, la densité de pixels situés à une distance donnée du plan moyen par rapport au nombre total de pixels de la surface. L'intégrale sur la distance au plan moyen de la densité de probabilité ainsi définie doit être égale à 1. Il est légitime de comparer les distributions entre les différentes topographies pour une méthode de mesure donnée car les densités sont normées par rapport à la même surface d'analyse de 1 mm x 1 mm (CSS) ou 64 μm x 64 μm (AFM).

- La distribution du PEK13 grain B, plus large et plus étalée en comparaison des deux autres (Fig. 3.7 a et b), est cohérente avec les observations des images en intensité réfléchie, qui montrent une distribution plus large dans le cas du PEK13 grain B. A l'inverse, le PEK13 calandré mais non grainé comporte, relativement aux deux autres topographies, le plus de pixels appartenant au plan moyen (hauteur du pixel nulle :  $z(x_i) - \bar{z} = 0$ ). Ceci est observé sur les données CSS et AFM (Fig. 3.7).
- Pour le PEK13 non grainé et grainé A, il semble que les distributions obtenues par AFM (Fig. 3.7b) soient moins larges que celles obtenues par méthode optique (Fig. 3.7a). Cela signifie à l'échelle submicronique que les matériaux apparaissent moins rugueux. Cette observation est à relier à la taille de la surface analysée.

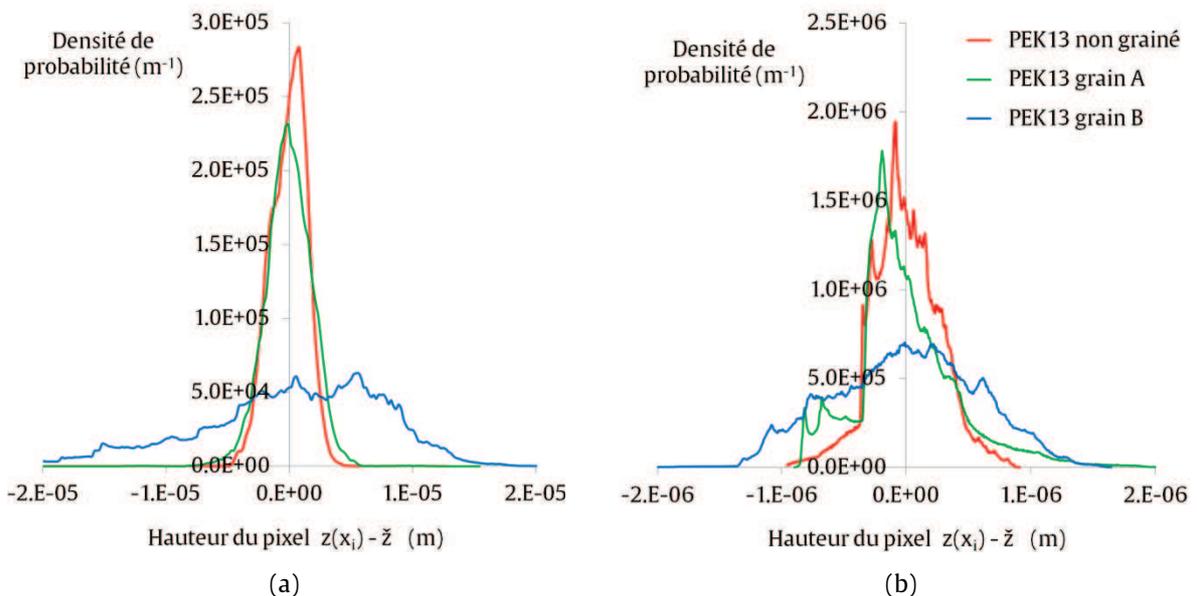


Fig. 3.7 - Distributions des hauteurs des rugosités pour les PE calandrés chargés à 13% de kaolin non grainé, grainé A et grainé B obtenues par rugosimétrie : (a), CSS ; (b), AFM

A partir de ces distributions de hauteurs, plusieurs paramètres statistiques peuvent être calculés afin de caractériser globalement la rugosité des matériaux. Un outil très simple de

caractérisation est le paramètre  $S_a$  défini (Eq. (3.1)) comme la moyenne arithmétique par rapport au plan moyen  $\tilde{z}$  des rugosités  $z(x_i, y_j)$  distribuées sur toute la surface : dans notre cas, les nombres de pixels  $M$  (dans la direction  $x$ ) et  $N$  (dans la direction  $y$ ) sont égaux car la résolution est identique pour les deux directions de la surface carrée. Dans le cas de la profilométrie à une dimension, le paramètre  $R_a$  est défini de manière analogue. Les équations Eq. (3.1) et Eq. (3.2) présentent les paramètres qui seront retenus dans la suite.

$$R_a = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M [z(x_i) - \tilde{z}] \quad \text{et} \quad S_a = \frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N [z(x_i, y_j) - \tilde{z}] \quad \text{Eq. (3.1)}$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M [z(x_i) - \tilde{z}]^2} \quad \text{et} \quad S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N [z(x_i, y_j) - \tilde{z}]^2} \quad \text{Eq. (3.2)}$$

$S_a$  est un bon descripteur statistique au premier ordre de la surface, très couramment utilisé dans la bibliographie ([105], [106], [107], [108], [109]) et suffisant pour définir l'échelle de micro-rugosité, mais qui a ses limites pour des analyses plus précises telles que la relation entre surface et couleur qui nous intéressera plus loin dans ce chapitre. L'écart quadratique moyen des hauteurs  $S_q$  ( $R_q$  dans le cas d'un profil unidimensionnel) est une bonne information complémentaire au second ordre ([110], [111], [112], [113]) qui permet en outre de faire le lien avec la pente moyenne des rugosités (nous détaillerons ce point dans la partie suivante 3.1.7).

Nous avons observé (Fig. 3.8) l'influence de la taille de la surface analysée par rugosimétrie CSS sur les paramètres statistiques  $S_a$  et  $S_q$ . Il en ressort que ces paramètres de premier et second ordre convergent manifestement vers une valeur seuil à partir d'une taille de  $750 \mu\text{m} \times 750 \mu\text{m}$  pour les trois types de topographies sur matériaux PE. Nous en déduisons qu'une surface de  $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ , soit  $1 \text{ mm}^2$ , est suffisante pour être représentative des distributions de hauteurs des topographies étudiées en rugosimétrie CSS.

Les hauteurs moyennes  $S_a$  et quadratiques  $S_q$  des matériaux non grainés et grainés A et B mesurées par CSS sont supérieures au micron (Tableau 3.1), avec  $S_q$  au moins supérieur d'un facteur 2 à la plus grande longueur d'onde visible (environ  $700 \mu\text{m}$  d'après Fig. 2.51) : les matériaux non grainés et grainés A peuvent donc être considérés comme rugueux (cas où  $S_q \gg \lambda_{\text{visible}}$  [110]). Les matériaux grainés B sont très rugueux. Les hauteurs moyennes et quadratiques calculées à partir des mesures AFM sont très inférieures car la surface analysée est beaucoup plus restreinte.

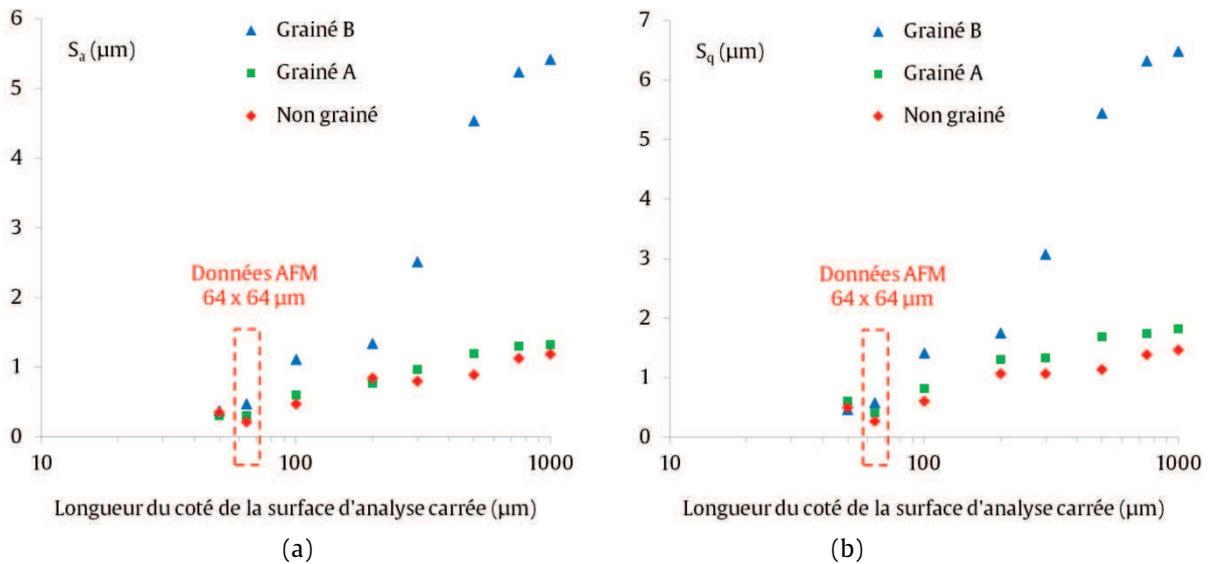


Fig. 3.8 - Evolution des paramètres statistiques de rugosité en fonction de la taille de la surface analysée par CSS et AFM pour les PE calandrés et grainés chargés à 13% de kaolin : (a),  $S_a$  ; (b),  $S_q$

Grain du PEK13	Non grainé	Grain A	Grain B
CSS : $S_a$ (µm)	1,19	1,33	5,42
AFM : $S_a$ (µm)	0,214	0,306	0,472
CSS : $S_q$ (µm)	1,47	1,82	6,48
AFM : $S_q$ (µm)	0,272	0,412	0,579

Tableau 3.1 - Paramètres statistiques  $S_a$  et  $S_q$  calculés sur 1 mm<sup>2</sup> (rugosimétrie CSS) ou 4096 µm<sup>2</sup> (rugosimétrie AFM) de surface des PE calandrés et grainés chargés à 13% de kaolin

### 3.1.6 Distributions statistiques des pentes de micro-rugosités et pente moyenne

La distribution des hauteurs permet, avec le pas de mesure (1 µm dans les deux directions en CSS ; 0,125 µm en AFM), de déterminer la distribution bi-directionnelle des pentes des rugosités après traitement mathématique des données brutes. L'ouverture numérique de 43° du crayon optique utilisé en CSS nous assure que tout signal réfléchi issu de la surface dans la gamme angulaire considérée est bien enregistré puis traité. En effet, les pentes maximales mesurées sont inférieures à 17° ( $|\tan \theta| < 0,3$  d'après Fig. 3.9, Fig. 3.10, Fig. 3.11). Nous avons observé l'influence de la taille de la surface carrée analysée en CSS sur les distributions de pentes des topographies étudiées.

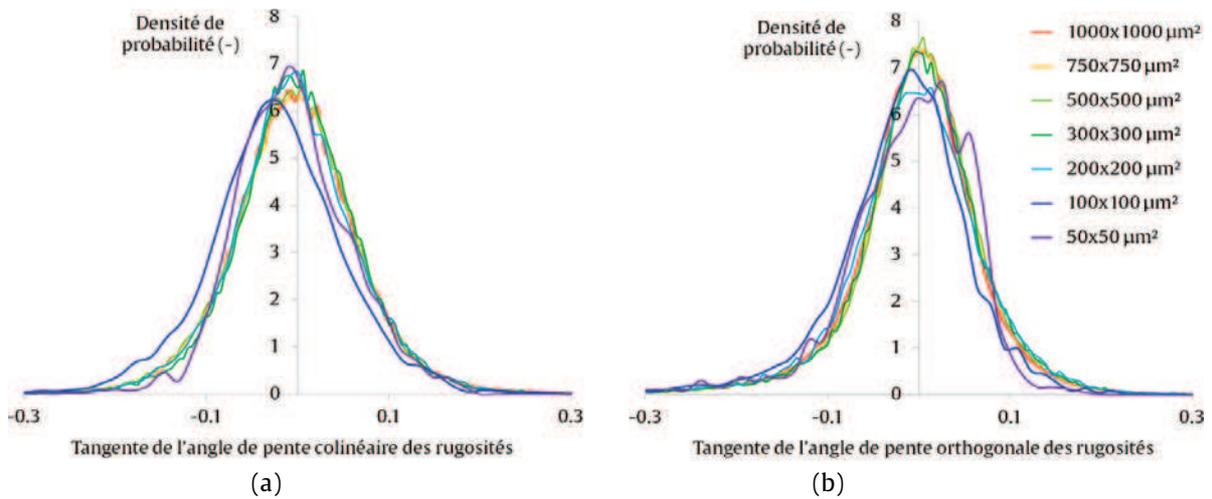


Fig. 3.9 - Influence de la taille de la surface analysée par CSS sur la distribution des pentes pour le PE calandré chargé à 13% de kaolin dans la direction : (a), Colinéaire ; (b), Orthogonale

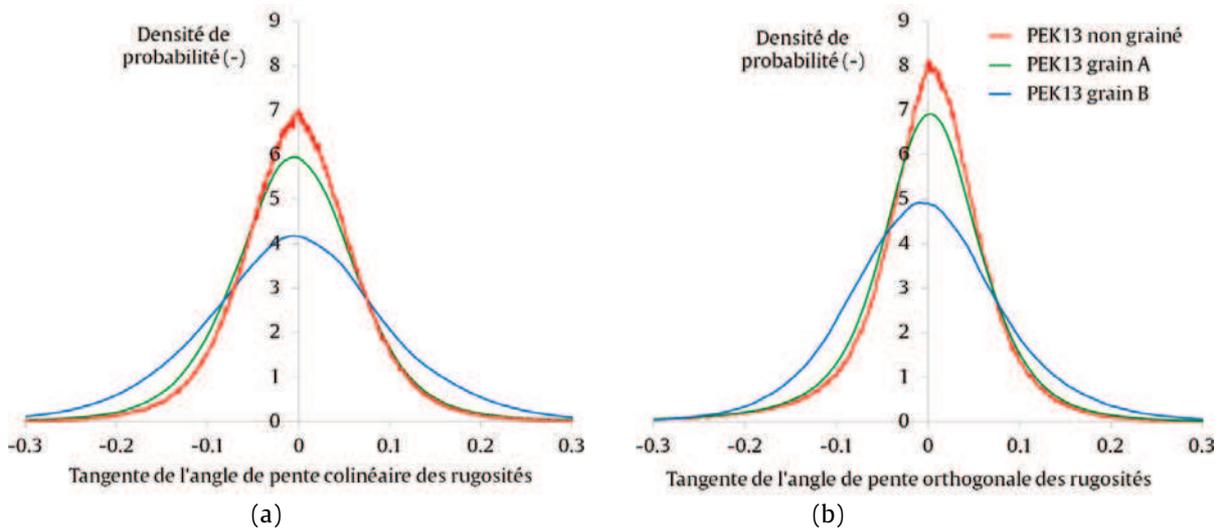


Fig. 3.10 - Influence du type de grain du PE chargé à 13% de kaolin sur la distribution des pentes des rugosités mesurée par CSS et calculée dans la direction : (a), Colinéaire ; (b), Orthogonale

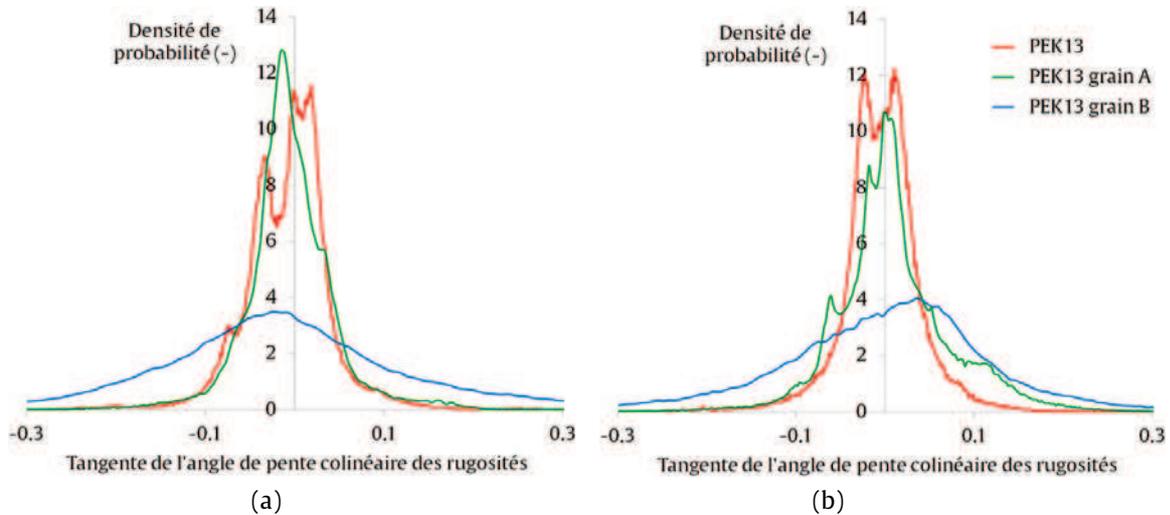


Fig. 3.11 - Influence du type de grain du PE chargé à 13% de kaolin sur la distribution des pentes des rugosités mesurée par AFM et calculée dans la direction : (a), Colinéaire ; (b), Orthogonale

Les résultats confirment les conclusions concernant les distributions de hauteurs. En effet, quelle que soit la topographie considérée, les distributions de pentes convergent vers la même distribution gaussienne (Fig. 3.9). Nous pouvons considérer la distribution des pentes pour une surface de 1 mm<sup>2</sup> en CSS (Fig. 3.10) et de 4096 μm<sup>2</sup> en AFM (Fig. 3.11), et ce dans les deux directions colinéaire et orthogonale aux procédés.

Les distributions de pentes obtenues par CSS (Fig. 3.10) et AFM (Fig. 3.11) du PEK13 grainé A sont assez similaires à celles du PEK13 seulement calandré. En comparaison, le PEK13 grainé B présente des pentes de rugosités localement plus fortes avec les deux techniques. Mesurée par CSS dans les deux directions orthogonale et colinéaire aux procédés, la surface la plus lisse, c'est-à-dire celle qui présente la densité la plus importante de pentes au voisinage de zéro, est la surface seulement calandree : la distribution de pentes plus large du grain B est caractéristique d'un relief plus accidenté. Il semble que les trois matériaux soient sensiblement plus lisses lorsque leur rugosité est mesurée par CSS orthogonalement au procédé : cette observation nous indique que l'orientation de la topographie est préférentiellement induite par le calandrage, procédé commun aux trois matériaux. La surface du dernier cylindre de la calandre contient donc une échelle de rugosité micronique caractéristique expliquant la différence de distribution de pentes dans les deux directions. L'influence de l'orientation du matériau sur les distributions de pentes obtenues par AFM est plus complexe à analyser. Nous reviendrons sur ces données lorsque nous testerons, à différentes échelles de rugosités, la validité de notre hypothèse de comportement optique de la surface comme un ensemble de micro-facettes (section 3.2.2).

La distribution des pentes donne l'information la plus complète sur les topographies étudiées. Il est également possible de définir la pente moyenne caractéristique, comme le rapport de la moyenne quadratique des hauteurs  $S_q$  et de la longueur latérale de corrélation hauteur-hauteur, que nous notons  $l_x$  ou  $l_y$ , selon la direction du matériau analysée. De nombreux auteurs ([109], [110], [114], [115], [116]) utilisent le rapport  $S_q$  sur longueur de corrélation dans une approche de modélisation de surface rugueuse gaussienne (lorsque  $S_q \gg \lambda_{\text{visible}}$ ). La longueur de corrélation est définie à partir de la fonction (Eq. (3.3)) d'autocorrélation ACF des hauteurs des rugosités [113], comme la longueur telle que, pour  $y$  fixé  $ACF(l_x, y) = ACF(0, y) / e$ , ou pour  $x$  fixé  $ACF(x, l_y) = ACF(x, 0) / e$ , avec  $e$  désignant la base du logarithme népérien.

$$ACF(\Delta_x, \Delta_y) = \lim_{S \rightarrow \infty} \frac{1}{S} \iint_S z(x, y) z(x + \Delta_x, y + \Delta_y) dx dy \quad \text{Eq. (3.3)}$$

Nous avons calculé les ACF pour les différentes tailles de surface analysées en rugosimétrie optique, et déterminé les longueurs de corrélation hauteur-hauteur associées. La Fig. 3.12 concerne le PE non grainé chargé à 13% de kaolin et montre un exemple de détermination de longueur de corrélation pour une taille de  $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$ . Nous remarquons que toutes les ACF sont des fonctions décroissantes du déplacement latéral, qui semblent suivre une loi exponentielle. La régression exponentielle n'est cependant applicable que dans le cas de surfaces aléatoires [117], et lorsque les valeurs de l'ACF sont strictement positives. D'après les définitions Eq. (3.2) et Eq. (3.3), le maximum ACF (0, 0) vaut  $S_q^2$ . Or nous avons vu que  $S_q$  est fonction croissante de la taille (Fig. 3.8). Le maximum des ACF, atteint en l'origine, diminue donc (Fig. 3.12) avec la taille de la surface analysée.

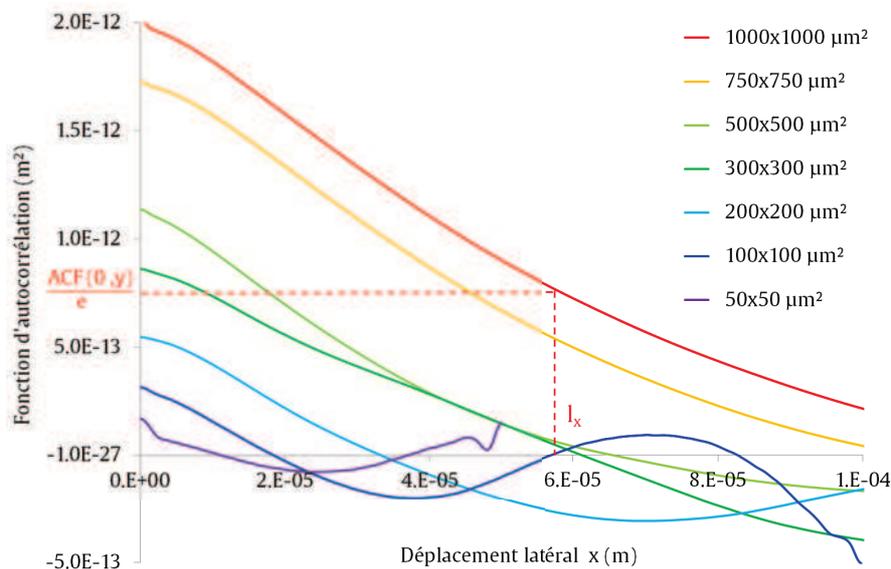


Fig. 3.12 - Fonction d'autocorrélation des hauteurs en fonction de la taille de la surface analysée par CSS pour le PE calandré chargé à 13% de kaolin dans la direction colinéaire

A partir des longueurs de corrélation déterminées pour les trois topographies et les valeurs de  $S_q$  données en section 3.1.5, nous calculons les pentes moyennes caractéristiques des matériaux grainés, et observons leur évolution (Fig. 3.13) en fonction de la taille de la surface analysée par CSS. Nous comparons les résultats dans les deux directions  $x$  et  $y$ .

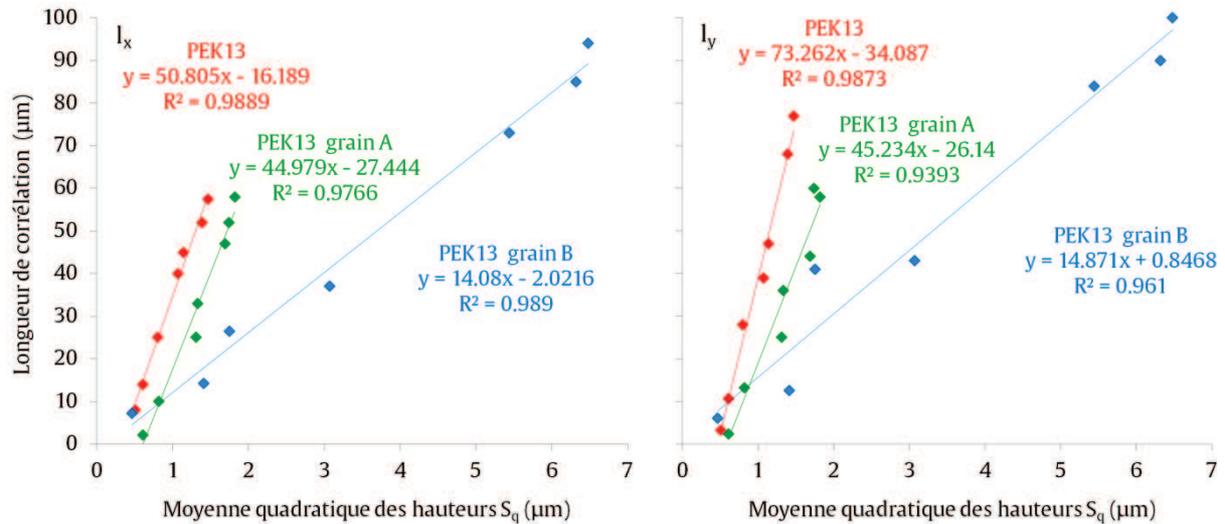


Fig. 3.13 - Evolution de la longueur latérale de corrélation hauteur-hauteur en fonction de \$S\_q\$ pour différentes tailles de surface analysée par CSS pour les PE grainés chargés à 13% de kaolin dans la direction : (a), colinéaire ; (b), orthogonale

L'évolution de la longueur de corrélation en fonction de \$S\_q\$ est relativement linéaire pour les trois topographies dans les deux directions. Les pentes moyennes \$S\_q/l\_x\$ ou \$S\_q/l\_y\$ calculées pour chaque taille de surface analysée par CSS sont de fait identiques. Il est donc légitime de considérer la pente moyenne caractéristique comme un paramètre intrinsèque aux matériaux que nous étudions, en tout cas dans le domaine micronique. Nous pouvons ainsi noter que la pente caractéristique (inverse du coefficient directeur des droites en Fig. 3.13) est beaucoup plus forte pour les matériaux grainés B, que pour les matériaux grainés A et non grainés, dans la direction x comme dans la direction y.

Si l'orientation des procédés ne semble pas avoir d'effet significatif sur la pente caractéristique des matériaux grainés A et B (variations de valeur de pente inférieures à 2% entre les directions x et y), ce n'est en revanche pas le cas du PEK13 non grainé : sa pente caractéristique est beaucoup plus élevée (\$[(1/50,8)-(1/73,3)]\*73,3 = 44\%\$) dans la direction colinéaire que dans la direction orthogonale aux procédés. Nous retrouvons le résultat mis en évidence dans l'analyse des distributions de pentes, que nous quantifions à présent. C'est une différence topographique importante qui incombe au calandrage, et qui est très fortement atténuée ensuite lorsque les matériaux subissent un grainage additionnel. Nous verrons dans la dernière partie de ce chapitre, avec la présentation des résultats de GSC, que ces différences permettront d'expliquer les différences d'aspect mesurées en \$L^\*a^\*b^\*\$.



### 3.1.7 Densité spectrale de puissance (PSD) ou spectre des rugosités

Nous proposons d'évaluer la cohérence des données obtenues par rugosimétrie CSS et AFM par le calcul de la densité spectrale de puissance (PSD) ou spectre des rugosités. Cette analyse nous permet en outre de caractériser la rugosité du matériau à différentes échelles. La PSD est définie comme la transformée de Fourier (TF) de la fonction d'auto-corrélation ACF des hauteurs des rugosités. Elle permet en effet, par la décomposition du signal, d'identifier des fréquences spatiales caractéristiques de la topographie étudiée. Le spectre exprime la puissance, homogène au cube d'une longueur, en fonction de la fréquence spatiale, homogène à l'inverse d'une longueur.

Nous donnons ici la définition générale bidimensionnelle de la PSD (Eq. (3.4)) mais nous la calculerons sous forme de spectre à une variable, pour chaque direction colinéaire et orthogonale aux procédés. Nous avons calculé les ACF et les PSD des matériaux grainés avec le logiciel Gwyddion (version 2.26).

$$\text{PSD}(k_x, k_y) = \frac{1}{4\pi} \iint_{-\infty}^{+\infty} \text{ACF}(\Delta_x, \Delta_y) e^{-i(k_x \Delta_x + k_y \Delta_y)} d\Delta_x d\Delta_y \quad \text{Eq. (3.4)}$$

Le spectre des rugosités obtenus par les données issues de la méthode CSS dans la direction colinéaire (Fig. 3.14) et orthogonale (Fig. 3.15) aux procédés se situe, pour tous les matériaux, à des fréquences spatiales inférieures à celui calculé à partir des données AFM : ceci est cohérent avec les résolutions respectives de chaque technique de rugosimétrie précisées en 3.1.2 et 3.1.3. Pour chaque topographie, les spectres CSS et AFM se recoupent dans le domaine de fréquence  $[10^5 ; 3.10^5] \text{ m}^{-1}$ , soit pour des périodes spatiales microniques comprises entre 3 et 10  $\mu\text{m}$  environ. Nous pouvons en conclure que les résultats de rugosimétrie s'accordent bien entre les deux techniques, et que le spectre de la topographie analysée peut être caractéristique sur plusieurs décades, c'est-à-dire à différentes échelles de rugosité.

Indépendamment l'un de l'autre, les spectres de rugosité PSD analysés par CSS et AFM semblent quasiment linéaires en échelle logarithmique, dans les deux directions. Cette loi diffère entre les données AFM et CSS, et dans les deux directions, colinéaire (Fig. 3.16) et orthogonale aux procédés (Fig. 3.17). Nous pouvons remarquer que les pentes des droites calculées d'après les mesures CSS sont, en valeur absolue, plus élevées pour le PE non grainé à 13 % de kaolin (pente colinéaire  $\sim -2,38$  et pente orthogonale  $\sim -2,30$ ) que pour les grainés dans les mêmes conditions.

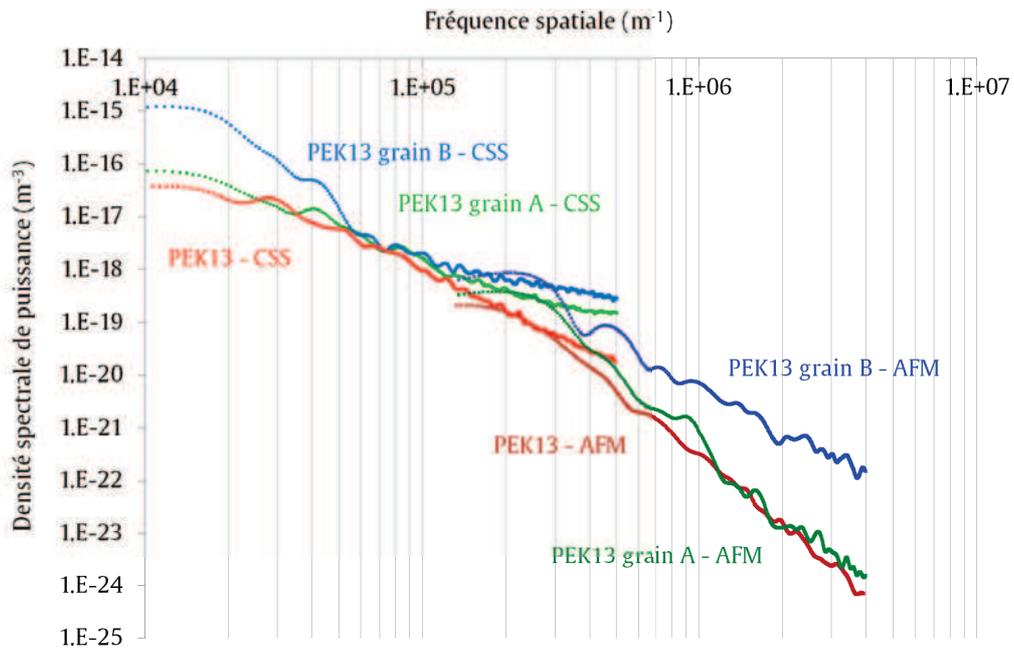


Fig. 3.14 - Spectres PSD des rugosités obtenues par CSS et AFM dans la direction colinéaire aux procédés pour les matériaux PE grainés chargés à 13% de kaolin

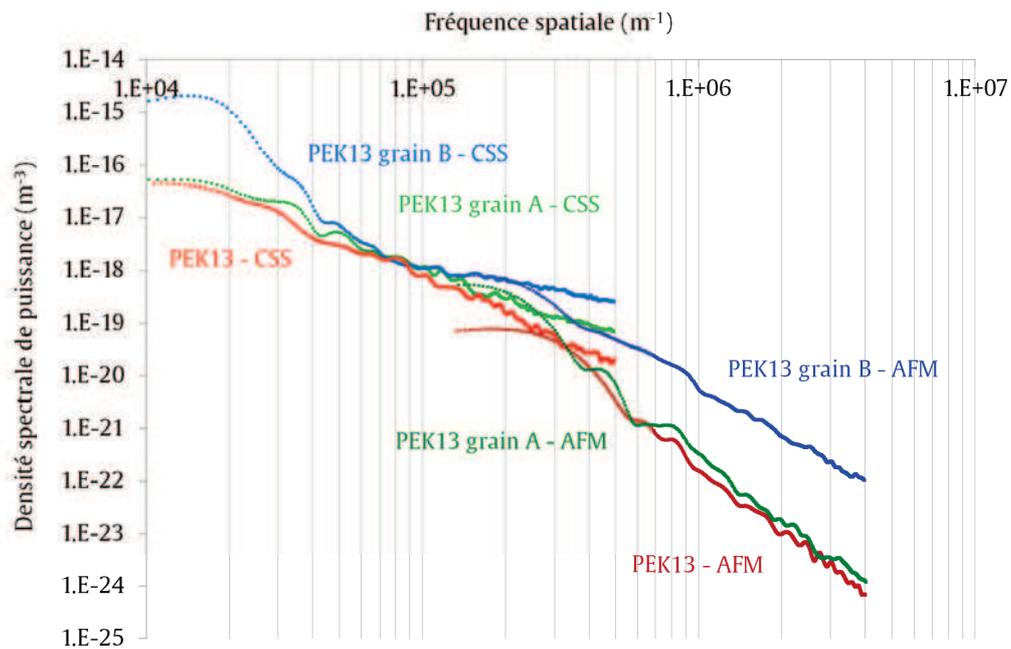


Fig. 3.15 - Spectres PSD des rugosités obtenues par CSS et AFM dans la direction orthogonale aux procédés pour les matériaux PE grainés chargés à 13% de kaolin

En AFM, en revanche, les pentes des spectres des PE non grainés sont proches de celles des PE grainés A, celles des PE grainés B étant nettement inférieures en valeur absolue. Les spectres des trois topographies sont différents selon l'orientation du matériau et la technique de rugosimétrie utilisée. Pour les deux orientations de matériau, il semble que la pente des spectres des matériaux grainés A soit proche de celle des non grainés lorsque la rugosité est

mesurée par AFM, et qu'elle soit au contraire plus proche de celle des grainés B en rugosimétrie optique. C'est une différence importante liée à l'échelle de rugosité étudiée. Nous verrons, sur les mesures de diffusion de surface par GSC (section 3.2.2), si le comportement optique du PE grainé A est plus proche de celui du non grainé ou du grainé B.

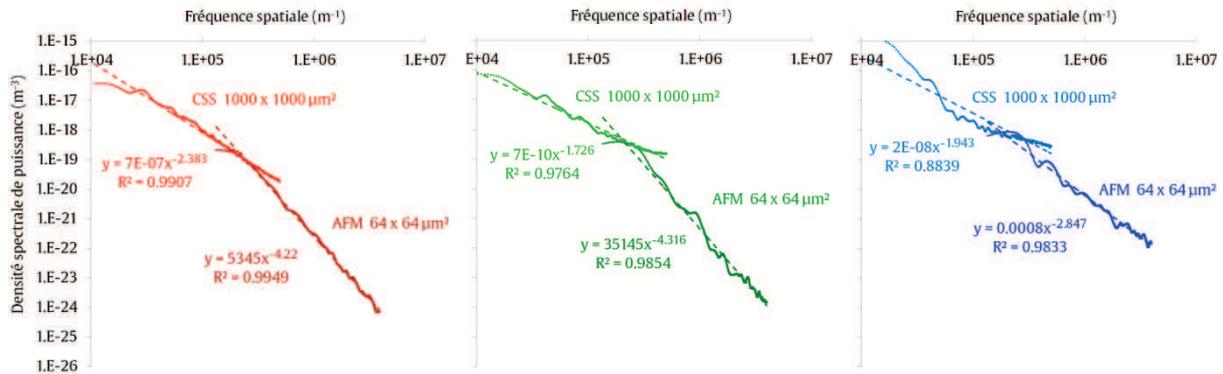


Fig. 3.16 - Comparaison des lois de puissance des spectres PSD dans la direction colinéaire pour les matériaux PE chargés à 13% de kaolin : (a), non grainé ; (b), grainé A ; (c), grainé B

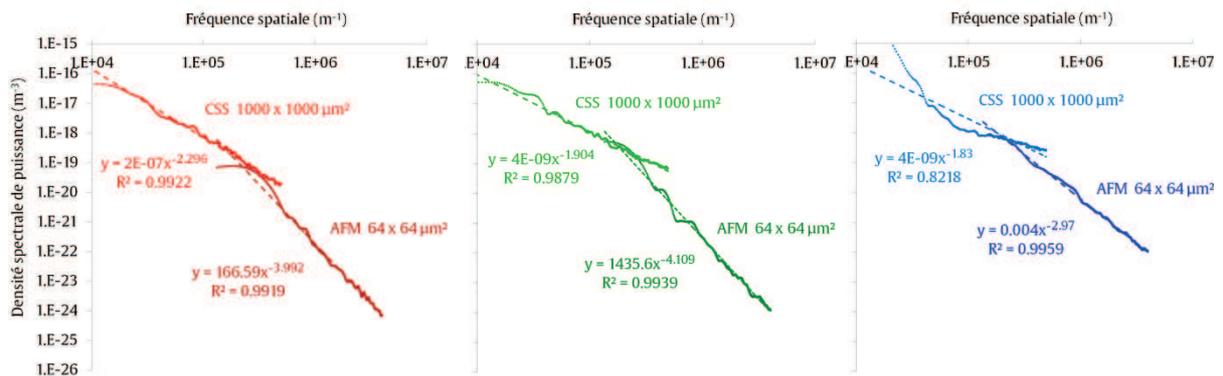


Fig. 3.17 - Comparaison des lois de puissance des spectres PSD dans la direction orthogonale pour les matériaux PE chargés à 13% de kaolin : (a), non grainé ; (b), grainé A ; (c), grainé B

S'agissant d'une loi de puissance sur la PSD, les valeurs de pente indiquent la prépondérance des échelles de rugosité d'une topographie donnée. Ainsi, dans le cas du PE non grainé dont les pentes sont plus fortes que celle des grainés, la puissance décroît plus rapidement pour les rugosités submicroniques, c'est-à-dire que la périodicité identifiée à ces échelles est moindre relativement aux échelles plus grandes. Ce type de surface est donc moins susceptible de favoriser les conditions de cohérence de phase dans le cas de la réflexion de rayons lumineux. Il est ainsi d'autant plus légitime, sur le PE non grainé, de traiter le problème de réflexion de surface en optique géométrique.

D'autres travaux dans la bibliographie ont permis d'identifier des lois de type puissance, caractéristiques des topographies étudiées sur d'autres matériaux, tels que le papier couché [105], mais nous avons cependant trouvé assez peu de références à ce sujet et aucune traitant

de polymères calandrés. La loi de puissance traduit une distribution fractale de la rugosité sur plusieurs décades, mais elle n'est pas identique entre les deux échelles de rugosités AFM et CSS (Fig. 3.16 et Fig. 3.17). Les matériaux polymères chargés contiennent certaines échelles de rugosité de la centaine de  $\mu\text{m}$ , qui sont visibles à l'œil nu telles les stries du calandrage, et des pigments constituants de taille micronique voire submicronique dans le cas du kaolin (section 1.1.2) susceptibles d'influencer la topographie (Fig. 3.18). La différence de loi de puissance intervient à l'échelle micronique. Ce résultat est donc certainement lié à la présence de pigments en surface, d'autant plus que le PE étudié dans ce chapitre 3 est fortement chargé en kaolin (13 %).

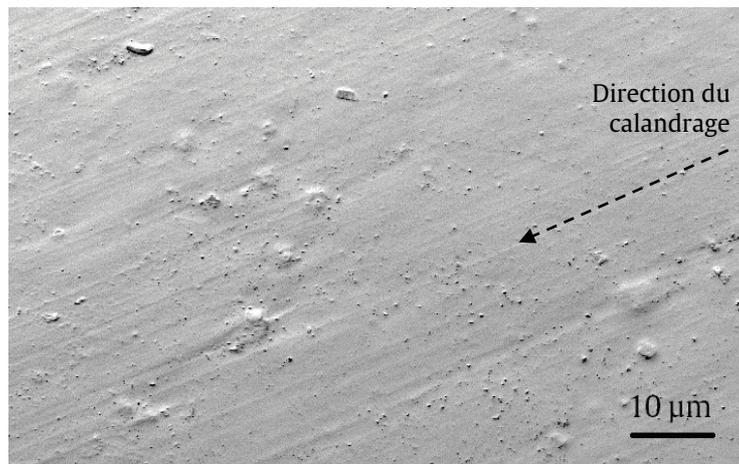


Fig. 3.18 - Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de la surface du PE calandré (non grainé) chargé à 1% de kaolin : particules visibles en extrême surface

## Conclusion

Cette première partie de chapitre a permis de déterminer les distributions des pentes que nous allons utiliser en section 3.2, et de discuter les effets de la taille de la surface analysée. Le calcul des PSD à partir des ACF a permis de montrer que les trois topographies (non grainé, grainé A et grainé B) ne présentent pas de dimension fractale sur plusieurs décades du spectre. Nous avons en effet déjà vu que la distribution des pentes (section 3.1.6) était différente entre les résultats de la rugosimétrie optique et des mesures AFM. Il n'est donc pas possible d'unifier les résultats et déterminer une unique distribution de pentes indépendante de l'échelle. Par conséquent, nous testerons la validité de notre modèle géométrique successivement en prenant comme données d'entrée les distributions de pentes calculées à partir des mesures CSS, puis celles déterminées à partir des mesures AFM. Nous tenterons de comprendre l'influence de chaque échelle de rugosité sur la couleur, en comparant les résultats de modélisation avec les mesures de couleur en réflexion par GSC.



## 3.2 Variabilité de la couleur avec la topographie à différents angles d'observation et d'incidence de la lumière

Dans cette partie, nous chercherons à caractériser les propriétés d'aspect des matériaux présentant différentes textures de surface, en réutilisant la technique de gonio-spectrocolorimétrie présentée en 2.5.1, qui permet d'obtenir des informations beaucoup plus complètes, du point de vue spectral de la couleur, mais également du point de vue angulaire (incidence et observation). En effet, les résultats obtenus par la colorimétrie classique montrent que la couleur diffère très peu, compte-tenu de la dispersion des mesures, entre les témoins polymères calandrés (chargés et non chargés) et les mêmes matériaux grainés : ce type d'analyse colorimétrique n'est pas adapté à ces matériaux et ne peut permettre d'établir une corrélation entre les résultats de rugosimétrie et la perception sensorielle.

En lien direct avec les données d'analyses topographiques que nous avons rassemblées dans la partie précédente (section 3.1), nous proposons un modèle physique d'interaction surface-couleur. Nous avons vu (section 3.1.7) que la rugosité à l'échelle submicronique ne contient pas d'éléments périodiques prépondérants susceptibles de créer des cohérences de phase entre rayons lumineux diffusés. Notre approche de la diffusion lumineuse par la surface est donc purement géométrique : le modèle se base ainsi sur les données de rugosimétrie optique seulement. Les définitions de l'espace CIE- $L^*a^*b^*$  données au Chapitre 2 (section 2.5.3) nous permettent de caractériser quantitativement les couleurs des matériaux à partir de leur spectre et de les comparer ensuite. Notre travail consistera donc à confronter les données  $L^*a^*b^*$  de gonio-spectrocolorimétrie mesurées (avec diffusion de surface) sur les matériaux grainés, avec les données  $L^*a^*b^*$  calculées par notre modèle géométrique, à partir des distributions de pentes de micro-rugosités déterminées par mesure optique CSS et par AFM. Ceci nous permettra d'évaluer dans quelle mesure nos hypothèses sont valables, et d'expliquer l'origine des écarts entre modélisation et résultats expérimentaux.

### 3.2.1 Détermination par modèle géométrique de la luminance des matériaux grainés

Nous nous intéressons en priorité dans cette partie aux variations de luminance  $L^*$  des matériaux grainés, qui correspondent aux contrastes que nous observons qualitativement à l'œil nu. Nous cherchons, par la construction d'un modèle géométrique, à montrer comment les différences de topographie de surface induisent des variations de luminance et de couleur. Cette problématique a déjà été traitée dans la littérature sur des matériaux très variés par de nombreux auteurs, qui cherchent à corréler les variations de certains paramètres statistiques

de rugosité avec les variations de couleur. Ainsi, l'augmentation de la rugosité ( $R_a$ ,  $R_q$  et spectre PSD dans le visible) peut être corrélée au blanchiment de l'émail des dents [112] ; le changement de couleur ( $\Delta E^*$ ) de comprimés pharmaceutiques [106] peut être expliqué par la différence de pression de compression appliquée sur la surface de l'enrobé qui modifie sa rugosité ( $R_a$ ) ; des observations similaires ont été faites sur des échantillons de chocolat [108], dont la luminance décroît avec l'augmentation de rugosité ( $S_a$ ). Certains auteurs [107], dans le cas de films polymères en PET (Polyéthylène téréphtalate) utilisés pour des applications graphiques, ne se concentrent que sur l'évolution de la réflexion spéculaire (ou brillance, à 3 angles standard  $20^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $85^\circ$ ) en fonction d'un paramètre de rugosité ( $R_a$ ). D'autres utilisent la réflexion spéculaire pour en déduire, à partir de l'analyse d'images de stéréo-microscopie, la rugosité de fruits et légumes [109] dans l'hypothèse de surface gaussienne : ce modèle simple s'appuie sur les valeurs du paramètre  $S_q$  et de la longueur de corrélation gaussienne pour calculer la réflexion spéculaire dans une direction donnée, qui dépend donc de l'angle d'incidence de la lumière.

Néanmoins, la plupart des auteurs décrivent les méthodes expérimentales d'acquisition des données topographiques et colorimétriques en précisant les corrélations qu'ils ont identifiées sur leurs matériaux, mais très peu d'articles expliquent physiquement à l'appui d'un modèle et de manière claire les relations entre topographie et couleur. Les travaux d'Elias et al. en revanche proposent des modèles d'interaction surface-couleur purement géométriques [110] et [116] basés sur l'approximation de Kirchhoff, valide tant que le rayon de courbure des rugosités est bien supérieur à la longueur d'onde, c'est-à-dire que la surface ne diffracte pas les ondes lumineuses (la loi de Kirchhoff postule que l'égalité absorptivité-émissivité du corps doit être vérifiée à l'équilibre thermique pour toute direction et toute fréquence émise et absorbée). Mais seuls deux articles d'Elias et al. ([110] et [116]) présentent des résultats de mesures de rugosité (profils 1D uniquement) qui permettent de comparer les calculs par le modèle avec les données de l'expérience. De plus, dans ces travaux, la couleur est toujours mesurée en rétrodiffusion, ce qui est différent de notre système qui permet de mesurer la couleur en réflexion-diffusion frontale.

Un seul article [111] à notre connaissance traite le problème de manière complète, en déterminant l'évolution de l'amplitude réfléchie (analogue à la luminance) en fonction de l'angle d'observation pour différentes topographies de surface obtenues par polissage, à partir de papiers abrasifs, et mesurées ( $R_q$ ) par interférométrie. Très peu de détails en revanche sont donnés à propos du modèle, basé sur la théorie de la diffusion de Rayleigh-Rice, car le modèle semble être déjà implémenté dans un outil numérique (MIST) que les auteurs utilisent connaissant le spectre PSD de la topographie, donc sur une échelle de rugosité très large.



Nous proposons donc, dans notre analyse des interactions surface-couleur des polymères grainés, de partir d'une approche similaire à celle explicitée par Elias en lumière rétro-diffusée [110] mais adaptée à notre problème d'observation des matériaux sous plusieurs angles. Nous avons remarqué que, dans la littérature, les paramètres  $S_a$  et  $S_q$  sont certes déterminés afin de connaître un ordre de grandeur de l'amplitude des rugosités étudiées, mais que, lorsqu'un modèle est présenté, un paramètre latéral du type longueur de corrélation  $l$  est souvent introduit, de manière à corréler les variations de couleur avec le rapport  $S_q/l$  : cette quantité est présente dans un certain nombre d'articles, et correspond, du point de vue dimensionnel, à la pente moyenne des rugosités pour une surface gaussienne.

La pente est donc le paramètre que nous retenons pour relier couleur et rugosité. Puisque nous disposons de mesures topographiques (section 3.1.6), nous ne considérerons pas le rapport  $S_q/l$  comme indiqué dans la littérature, mais nous prendrons les distributions statistiques des pentes de rugosité comme données d'entrée de notre modèle. Ceci permet de calculer la luminance  $L^*$  de chaque type de matériau grainé, pour une condition d'éclairage donnée. C'est la méthode que nous allons développer à présent.

Le principe consiste à considérer la surface de chaque matériau grainé et calandré comme un ensemble de facettes assimilables à des dioptries lisses et plans, sur lesquels se réfléchit partiellement la lumière incidente en application des relations de Fresnel ( Eq. (2.11)). Seule la réflexion spéculaire entre en jeu, et aucun calcul de diffusion n'est envisagé dans notre approche. Chaque facette, considérée dans le plan d'incidence, est orientée selon un angle  $\theta$  par rapport au plan moyen horizontal de la surface (Fig. 3.19). Rappelons au passage que les données brutes de topographie ont été traitées par soustraction polynomiale de manière à ce que le plan moyen soit bien horizontal et d'altitude nulle.

Nous ne connaissons pas, a priori, le rôle de la seconde interface polymère/air (substrat) sur la couleur. Cependant, la plupart des polymères que nous analysons sont chargés, et nous avons vu au Chapitre 2 que la diffusion de volume joue un rôle déterminant sur la couleur. Nous avons de plus montré qu'en raison de la diffusion de volume, la seconde interface n'a plus d'influence sur la réflexion dès lors que le polymère est chargé, et ce même à très faible concentration. Dans cette partie, il sera notamment question d'analyser la rugosité et la couleur des films polyéthylène grainés et calandrés très fortement chargés en kaolin (13% vol.) : ce sont les matériaux qui, d'après les résultats du Chapitre 2, sont les plus intéressants du point de vue colorimétrique. Nous ne considérerons donc dans le calcul que la première interface air/polymère rencontrée par la lumière : c'est cette interface qui forme ce que nous appelons surface du matériau, d'indice de réfraction  $n_p$  correspondant à l'indice optique des polymères déterminés en chapitre 1 (section 1.1.1.3).

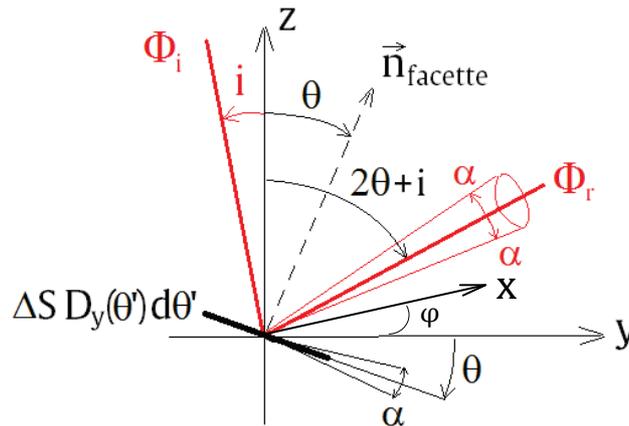


Fig. 3.19 - Schéma de principe de la réflexion sur une facette de la surface (modèle)

Nous introduirons quelques définitions de radiométrie, couramment utilisées dans la littérature (Simonot et al. [92]), afin de développer notre calcul de la luminance obtenue par réflexion de la lumière incidente sur un ensemble de facettes.

Traisons le problème dans la direction  $y$  des procédés (calandrage et grainage) : dans cette direction, nous avons mesuré (3.1.6) une distribution statistique des pentes des facettes que nous notons  $D_y(\theta)$ . Nous rappelons que l'intégrale de cette distribution sur tout le domaine angulaire de l'observation vaut 1, et que nos mesures de rugosimétrie ont révélé qu'elle pouvait être assimilée à une loi normale de probabilité moyennant un faible pourcentage d'erreur. Notons  $\Delta S$  la surface totale observée et recevant l'éclairement  $E_i$  ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) sous l'incidence  $i$  dans le plan  $(yz)$ , la source étant suffisamment éloignée par rapport à la faible surface éclairée pour considérer le faisceau incident parallèle.

Soit une facette inclinée d'un angle  $\theta$  par rapport à l'horizontale et orientée d'un angle  $\varphi$  dans le plan  $(xy)$ . Soit un faisceau incident faisant un angle  $i$  par rapport à la verticale dans le plan  $(yz)$ . Soit un angle d'observation  $2\theta + i \in \left[0; \frac{\pi}{2}\right]$ , et  $\alpha$  le demi-angle au sommet du cône d'observation du capteur (fonction de l'ouverture numérique).

Considérons maintenant l'ensemble de facettes dans le plan  $(xy)$  qui contribuent à réfléchir le flux incident dans la direction  $2\theta + i$  : d'après les lois de Descartes, tous les rayons (spéculaires) captés proviennent des facettes orientées à  $\theta'' \in \left[\theta - \frac{\alpha}{2}; \theta + \frac{\alpha}{2}\right]$  par rapport à la normale au plan horizontal. Dans la direction  $2\theta + i$ , la densité de surface effective réémettant le flux est  $\Delta S \cos(i + \theta'') D_y(\theta'') d\theta''$ , pour l'ensemble de facettes considérées. Il est légitime de calculer la surface élémentaire à partir de la distribution des pentes car les densités sont normées par rapport à la même surface d'analyse de  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  : il est donc possible de comparer ensuite les flux réfléchis sur la surface élémentaire pour les différentes topographies.

Par définition [92] du flux  $\Phi(W)$  et de la radiance  $L(W/m^2/sr)$ , le flux élémentaire  $d^3\Phi_r(2\theta + i)$  réfléchi et capté dans ces conditions est donné par Eq. (3.5),  $\theta'$  désignant la variable d'intégration et  $d\omega$  l'angle solide élémentaire.

$$d^3\Phi_r(2\theta' + i) = L_r(i + \theta', i + \theta') \Delta S \cos(i + \theta'') D_y(\theta'') d\theta'' d\omega$$

$$\text{avec } \begin{cases} L_r = q_r(i + \theta', i + \theta') E_i \cos(i + \theta') \\ d\omega = \sin(i + \theta') d\theta' d\varphi \end{cases} \quad \text{Eq. (3.5)}$$

Une facette se comporte comme un miroir, mais avec réflexion partielle dont le coefficient est défini par les relations de Fresnel pour le champ électrique ( Eq. (2.11) et Eq. (2.12)) et calculé pour des angles incident et réfléchi valant  $i + \theta'$ . La BRDF (Bidirectional Reflectance Distribution Function)  $q_r$  de la facette est donc proportionnelle au carré (s'agissant de l'intensité du flux) du coefficient de Fresnel ( $R_s$  ou  $R_p$  selon l'état de polarisation s ou p de l'onde incidente d'après Eq. (2.11), et Eq. (2.12) pour le coefficient  $R_{sp}$  moyenné sur les deux états de polarisation) multiplié par la fonction de Dirac  $\delta$  (puisque'il n'y a que réflexion spéculaire dans une unique direction). Nous exprimons la BRDF (Eq. (3.6)) directement en fonction des angles d'incidence et d'observation qui valent  $i + \theta'$ .

$$q_r(i + \theta', i + \theta') = \frac{R_{sp}^2(i + \theta', i + \theta') \delta_{i+\theta'}(i + \theta')}{\cos(i + \theta') \sin(i + \theta')} \quad \text{Eq. (3.6)}$$

Le dispositif de mesure de couleur (GSC) ne nous permet de travailler que dans le plan d'incidence. Nous supposons donc pour simplifier que la BRDF ne dépend pas de l'angle  $\varphi$ . Par intégration sur le domaine angulaire correspondant à l'ouverture numérique du capteur, nous déterminons (Eq. (3.7)) le flux total  $\Delta\Phi_r(2\theta + i)$  réfléchi par la surface dans la direction  $2\theta + i$ .

$$\Delta\Phi_r(2\theta + i) = \iiint_{d\Omega d\theta} q(i + \theta', i + \theta') E_i \cos(i + \theta') \Delta S \cos(i + \theta'') D_y(\theta'') d\theta'' \sin(i + \theta') d\theta' d\varphi \quad \text{Eq. (3.7)}$$

Par invariance selon  $\varphi$  et en simplifiant l'expression d'après Eq. (3.6), il vient :

$$\Delta\Phi_r(2\theta + i) = 2\pi E_i \Delta S \int_{\theta-\alpha}^{\theta+\alpha} \int_{\theta'-\frac{\alpha}{2}}^{\theta'+\frac{\alpha}{2}} \frac{\cos(i + \theta'') D_y(\theta'') d\theta''}{R_{sp}^2(i + \theta', i + \theta')} d\theta' \quad \text{Eq. (3.8)}$$

Nous avons vu (section 3.1.6) que les pentes mesurées par rugosimétrie CSS et AFM sont relativement faibles ( $< 17^\circ$ ). De plus, le capteur du spectrocolorimètre que nous utilisons est très sélectif, et possède donc une ouverture numérique très faible ( $\alpha < 0,1^\circ$ ). Pour des angles d'incidence faibles ( $< 20^\circ$ ), la dérivée de  $\cos(i + \theta'')$  par rapport à  $\theta''$  est faible en valeur absolue ( $< 0,5$ ). Pour simplifier le calcul en vue d'obtenir une expression opérationnelle de la luminance  $L^*$  des matériaux grainés, nous pouvons raisonnablement considérer que sur le faible angle solide que parcourt  $\theta''$ , le terme sous l'intégrale varie très peu. L'équation Eq.(3.8) devient alors :

$$\Delta\Phi_r(2\theta + i) = 2\pi\alpha E_i \Delta S \int_{\theta-\alpha}^{\theta+\alpha} \frac{\cos(i + \theta') D_y(\theta')}{R_{sp}^2(i + \theta', i + \theta')} d\theta' \quad \text{Eq.(3.9)}$$

L'angle solide parcouru à présent par  $\theta'$  est deux fois plus élevé mais toujours très petit, et l'amplitude des variations du coefficient de réflexion de Fresnel dans cet intervalle angulaire est relativement faible. Par un raisonnement similaire, nous simplifions Eq.(3.9).

$$\Delta\Phi_r(2\theta + i) = 4\pi\alpha^2 E_i \Delta S \cos(i + \theta) D_y(\theta) R_{sp}^2(i + \theta, i + \theta) \quad \text{Eq.(3.10)}$$

Le calcul du facteur de réflectance, grandeur fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  correspondant aux spectres bien connus, nécessite de connaître dans les mêmes conditions géométriques et d'éclairage, le flux réfléchi par la surface blanche de référence. Les variations de luminance du blanc ont été déterminées (section 2.5.4), et nous pouvons raisonnablement affirmer que, dans la gamme angulaire qui nous intéresse, cette référence peut être considérée lambertienne, c'est-à-dire que sa BRDF ne dépend pas de l'angle d'observation et vaut  $1/\pi$ . Sa radiance  $L_n$  est donc également indépendante de l'angle  $\theta$ . Par définition,

$$L_n(i, i + 2\theta') = \frac{d^2\Phi_n(i + 2\theta')}{dS \cos(i + 2\theta') d\omega} \quad \text{Eq. (3.11)}$$

$$\text{avec } \begin{cases} L_n = \frac{E_i \cos(i)}{\pi} \\ d\omega = \sin(i + 2\theta') 2d\theta' d\varphi \end{cases}$$

Par intégration sur l'angle solide d'ouverture du capteur dans la direction d'angle  $2\theta + i$ , en supposant toujours l'invariance par rotation selon  $\varphi$  dans le cône (de 0 à  $2\pi$ ), il vient :

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_n(2\theta + i) &= \frac{E_i \Delta S \cos(i)}{\pi} \int_{\theta-\alpha}^{\theta+\alpha} \cos(i + 2\theta') \sin(i + 2\theta') 2d\theta' \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= E_i \Delta S \cos(i) \sin(2i + 4\theta) \sin(4\alpha) \end{aligned} \quad \text{Eq.(3.12)}$$



Le facteur de réflectance est défini [92] comme le rapport des flux réémis par l'échantillon (part diffuse et part spéculaire) sur les flux réémis par le blanc de référence dans les mêmes conditions géométriques et d'éclairement. Nous cherchons à comparer le facteur de réflectance modélisé et celui mesuré par GSC. La mesure prend en compte les contributions du volume et de la surface. Nous supposons que ces deux contributions sont additives, et que l'on peut considérer que seule la contribution strictement diffuse du volume dépend de  $\lambda$ . Dans la plupart de leurs travaux, Elias et al. émettent en effet l'hypothèse que la réflectance issue de la surface est indépendante de la longueur d'onde ([110], [2], [116]). Le flux  $\Delta\Phi_r$  réfléchi par l'ensemble de facettes que nous avons calculé est en effet indépendant de  $\lambda$  et ne provient que d'une somme de contributions spéculaires.

Nous avons montré au Chapitre 2 que le flux diffusé  $\Delta\Phi_{diff}$  par le volume du matériau dépendait de l'angle d'observation et de la concentration en charges. Nous introduisons ainsi dans le calcul (Eq. (3.13)) les résultats de réflectance  $R_{vol}(\theta, i, \lambda)$  déterminés pour chaque type de matériau (nature du polymère et composition volumique), qui ne concernent évidemment que le flux lumineux diffusé par le volume puisque la contribution de diffusion de surface avait été supprimée par préparation avec liquide d'indice.

$$\begin{aligned} R_{total}(i + 2\theta) &= \frac{\Delta\Phi_r(2\theta + i) + \Delta\Phi_{diff}(2\theta + i)}{\Delta\Phi_n(2\theta + i)} \\ &= R_{surf}(i + 2\theta) + R_{vol}(i + 2\theta) \end{aligned} \quad \text{Eq. (3.13)}$$

$$\text{avec } R_{surf}(i + 2\theta) = \frac{4\pi\alpha^2 \cos(i + \theta) D_y(\theta) R_{sp}^2(i + \theta, i + \theta)}{\cos(i) \sin(2i + 4\theta) \sin(2\alpha)}$$

C'est cette expression que nous allons utiliser pour calculer la luminance  $L^*$  des matériaux grainés, à partir de sa définition (Eq. (2.30)) et de celle de la coordonnée  $Y$  (Eq.(3.14)). Rappelons que le calcul de  $Y$  nécessite la connaissance des spectres de la source  $L(\lambda)$  et de réponse  $y(\lambda)$  des cônes  $M$ . La luminance  $L^*$  (Eq.(3.15)) contient une contribution de volume  $L_{vol}^*$  et une contribution liée à la topographie (réflectance  $R_{surf}$  déterminée en Eq. (3.13)). Afin de ne pas surcharger d'indices les notations, nous ne précisons pas le type de matériau : en revanche, nous veillerons dans les résultats à bien associer les résultats du Chapitre 2 avec le polyéthylène chargé à 13% de kaolin qui est étudié dans le Chapitre 3. L'analyse du blanc de référence (section 2.5.4) a montré que dans le domaine spectral étudié, le blanc de référence pouvait être considéré équi-énergétique, c'est-à-dire que son spectre de réflectance  $R_n$  est indépendant de  $\lambda$  et vaut 1 (par définition de la réflectance).

$$\begin{aligned} \frac{Y(i + 2\theta)}{Y_n} &= \frac{\int_{400}^{750} L(\lambda) [R_{surf}(i + 2\theta) + R_{vol}(i + 2\theta, \lambda)] y(\lambda) d\lambda}{\int_{400}^{750} L(\lambda) R_n y(\lambda) d\lambda} \\ &= \frac{Y_{vol}(i + 2\theta)}{Y_n} + R_{surf}(i + 2\theta) \end{aligned} \quad \text{Eq.(3.14)}$$

$$L^*(i + 2\theta) = 116 \left[ \left( \frac{L^*_{vol}(i + 2\theta) + 16}{116} \right)^3 + R_{surf}(i + 2\theta) \right]^{1/3} - 16 \quad \text{Eq.(3.15)}$$

Cette expression de la luminance va nous permettre dans la partie suivante de comprendre de quelle manière la topographie influence la clarté des matériaux, et donc leur couleur, et de comparer dans le même temps les résultats obtenus par notre modèle intégrant les données expérimentales du volume seul. Les mesures de luminance du volume sans diffusion de surface à différents angles d'incidence et d'observation (section 2.5.5) ont validé l'hypothèse de diffusion de volume lambertienne pour les polymères fortement chargés en kaolin. Le terme  $L^*_{vol}$  ne dépend donc pas de  $\theta$ . Pour les calculs de luminance par le modèle, nous prendrons ce terme constant  $L^*_{vol} = 46,5$  pour le PE chargé à 13% vol. de kaolin (section 2.5.5).

### 3.2.2 Influence de la topographie sur la couleur des matériaux grainés – Comparaisons des luminances mesurées et calculées par le modèle

L'objectif de cette partie est d'évaluer la pertinence de l'hypothèse principale sur laquelle repose notre modèle : la diffusion du matériau correspond à la somme des intensités incohérentes diffusées dans l'espace qui ne dépendent que de la géométrie de la surface. Nous verrons, d'après les données de topographie recueillies par méthode optique et AFM, dans quelle mesure cette approche géométrique est validée par les résultats pour nos types de matériaux polymères grainés. Dans la suite, nous confrontons directement les coordonnées  $L^*a^*b^*$  calculées par le modèle décrit en (3.2.1) avec les valeurs mesurées par le GSC.

Les mesures de couleur des matériaux grainés, exprimées dans l'espace  $L^*a^*b^*$ , sont effectuées selon le même protocole que celui décrit en 2.5, à la différence près que les échantillons ne sont pas préparés avec liquide d'indice entre lamelles de verre : nous cherchons en effet à mesurer également les flux lumineux diffusés en surface des matériaux. L'appareillage et la calibration restent inchangés. La source halogène collimatée est positionnée à trois angles d'incidence (20°, 40°, 60) tandis que le capteur balaye un domaine angulaire de 40° centré

autour de chaque condition spéculaire dans le quart de plan de diffusion frontale avec un pas de  $0,1^\circ$  très fin. Une unique mesure, à incidence  $30^\circ$  avec un pas plus grossier de  $0,5^\circ$  pour le capteur balayant angulairement  $60^\circ$ , complétera les précédentes.

Les feuilles polymères issues des procédés de mise en forme (calandrage et grainage) montrent clairement un effet lié à l'orientation (sections 3.1.6 et 3.1.7). La couleur de chaque matériau grainé est donc mesurée sur la même zone selon deux directions différentes : colinéaire et orthogonale aux procédés. Cette opération est permise par la rotation de la platine (Fig. 2.45) sur laquelle est fixé l'échantillon durant la mesure.

### ***3.2.2.1 Orientation du matériau colinéaire aux procédés***

Les courbes de luminance en fonction de l'angle d'observation des matériaux dans la direction colinéaire sont données Fig. 3.20. La faible puissance d'émission de la source et le pas d'observation de  $0,1^\circ$  génèrent du bruit dans la mesure des spectres de réflectance, et donc de  $L^*$ . Nous avons appliqué un lissage triangulaire pondéré sur 5 valeurs de  $L^*$ . Quel que soit l'angle d'incidence  $i$ , les courbes polaires des trois topographies sont de type gaussienne. La différence entre le film seulement calandré et les films grainés est très marquée. Le film seulement calandré est plus réfléchissant au voisinage de la condition spéculaire tandis que les films après grainage sont plus diffusants : ils apparaissent en effet plus mats (Fig. 3.2 b et c). La comparaison des  $L^*$  des deux films grainés montre que le grain A est sensiblement plus réfléchissant (Fig. 3.20).

Les résultats des calculs de luminance par le modèle géométrique (section 3.2.1) dépendent des données topographiques utilisées. Le modèle prend en effet comme donnée d'entrée les distributions de pentes des rugosités (section 3.1.6). Ce terme est ensuite multiplié par d'autres facteurs dépendant des angles d'incidence et d'observation issus du calcul géométrique de  $L^*$  (Eq.(3.15)). La forme des courbes polaires calculées est donc fortement corrélée à la forme des courbes de distribution de pentes.

- Dans le cas des données de rugosimétrie CSS (Fig. 3.21), on retrouve une forme gaussienne proche des résultats expérimentaux (Fig. 3.20). L'ordre des topographies (grainé B, grainé A, non grainé), classées par  $L^*$  croissant, n'est pas modifié. Mais les rapports de  $L^*$  entre les trois topographies ne correspondent pas à la mesure. De plus, les différences observées expérimentalement entre les deux films grainés A et B sont beaucoup plus marquées dans le cas des  $L^*$  calculées par le modèle : la courbe polaire du grain A est plus proche de celle du non grainé.

- Dans le cas des données de rugosimétrie AFM (Fig. 3.22), la forme des courbes polaires correspond grossièrement à une gaussienne, mais elle est plus complexe. L'ordre des topographies reste également toujours le même. Cependant, comme dans le cas des données CSS, la courbe polaire du grainé A diffère fortement en forme et en intensité de celle du grainé B, de luminance inférieure en moyenne.

Ces différences entre films grainés et non grainé subsistent même lorsque l'angle d'incidence  $i$  est modifié. En outre, l'angle d'incidence  $i$  influence fortement l'aspect :

- L'augmentation de  $i$  modifie la forme des courbes polaires mesurées par GSC et accroît la luminance des films quel que soit l'angle d'observation. Cet accroissement est d'autant plus important que l'angle d'incidence  $i$  est élevé, notamment lorsqu'il augmente de  $40^\circ$  à  $60^\circ$  (Fig. 3.20 b et c).
- Cette remarque vaut également pour les courbes polaires calculées par le modèle, en utilisant les distributions de pentes issues des mesures CSS et AFM. En effet, le modèle s'appuie sur les relations de Fresnel, qui permettent de calculer le flux lumineux réfléchi à l'interface air/matériau pour un angle d'incidence donné.

Afin de discuter de la validité de notre modèle géométrique, il s'agit de quantifier plus précisément l'évolution de  $L^*$  en fonction de l'angle d'incidence. Prenant l'angle d'incidence  $i = 60^\circ$  comme référence, nous calculons les rapports de maxima de luminance entre l'angle de référence et les deux autres angles d'incidence  $i = 20^\circ$  et  $i = 40^\circ$  (Tableau 3.2).

Matériau	PEK13 non grainé			PEK13 grainé A			PEK13 grainé B		
	GSC	CSS	AFM	GSC	CSS	AFM	GSC	CSS	AFM
$L^*_{\max_{60^\circ}} / L^*_{\max_{40^\circ}}$	1,23	1,45	1,48	1,24	1,45	1,46	1,24	1,44	1,48
$L^*_{\max_{60^\circ}} / L^*_{\max_{20^\circ}}$	1,16	1,35	1,37	1,16	1,36	1,37	1,17	1,35	1,37

Tableau 3.2 - Rapports de maxima de luminance, à incidence  $60^\circ$  par rapport aux incidences  $20^\circ$  et  $40^\circ$ , comparés entre mesure (GSC) et modèle basé sur les données topographiques (CSS et AFM)

L'influence de l'angle d'incidence sur  $L^*$  est quasiment identique pour les trois topographies (Tableau 3.2). En revanche, les calculs par le modèle géométrique surévaluent l'effet de l'angle d'incidence sur la luminance des films non grainé, grainé A et grainé B. La surévaluation est sensiblement supérieure lorsque les calculs utilisent les distributions de pentes issues de l'AFM. Ce résultat montre les limites de l'hypothèse principale de notre modèle.



En effet, la luminance est calculée à partir d'une sommation géométrique des réflexions spéculaires déterminées par les relations de Fresnel ( Eq. (2.11)). La surévaluation de  $L^*$  est très certainement la conséquence de l'absence, dans les calculs, du terme de diffusion cohérente qui prend en compte les interférences des ondes lumineuses. L'existence d'interférences entre rayons cohérents peut diminuer la quantité d'énergie diffusée (et donc  $L^*$ ). La diffusion cohérente doit être considérée d'autant plus lorsque l'on traite des données d'échelle submicronique. Ceci explique également que les calculs surestiment encore, dans le cas des données AFM, l'augmentation de  $L^*$  avec l'angle  $i$  par rapport aux mesures expérimentales.

Nous avons vu que la forme des courbes polaires et les maxima relatifs entre types de topographie diffèrent entre les mesures par GSC (Fig. 3.20), et les calculs par le modèle à partir des données CSS (Fig. 3.21) et AFM (Fig. 3.22). Comparons plus précisément les résultats de l'expérience et du modèle pour un angle d'incidence  $i$  fixé. L'angle des rayons réfléchis en condition spéculaire sur une facette d'angle  $\theta$  est  $i + 2\theta$ . L'angle  $\theta$  maximal de pente est faible ( $< 17^\circ$  en valeur absolue d'après section 3.1.6) pour les trois topographies. L'angle du rayon réfléchi par les facettes les plus inclinées par rapport au plan horizontal vaut donc  $i + 34^\circ$  ou  $i - 34^\circ$  (selon le sens d'orientation de la facette). Bien que les pentes des rugosités soient faibles pour ces topographies, la surface composée de facettes réfléchit de fait la lumière dans un angle total supérieur à  $60^\circ$  !

Pour la comparaison des résultats, nous prendrons donc un angle d'incidence constant  $i = 30^\circ$ , qui nous permet de mesurer les courbes polaires dans le domaine angulaire le plus large avec notre dispositif de part et d'autre de la condition spéculaire. Nous comparons (Fig. 3.23) les données expérimentales de  $L^*$  à  $i = 30^\circ$  avec les calculs par le modèle dans les mêmes conditions, à partir des distributions de pentes issues de la rugosimétrie CSS (Fig. 3.23a) puis AFM (Fig. 3.23b).

Les courbes polaires de luminance mesurée et calculée peuvent être assimilées à des gaussiennes (Fig. 3.23). Il est alors possible de définir la largeur à mi-hauteur (LMH) du pic pour ce type de courbes. Nous déterminons (Tableau 3.3) les largeurs à mi-hauteur et  $L^*$  maximum calculées et mesurées pour chaque topographie.

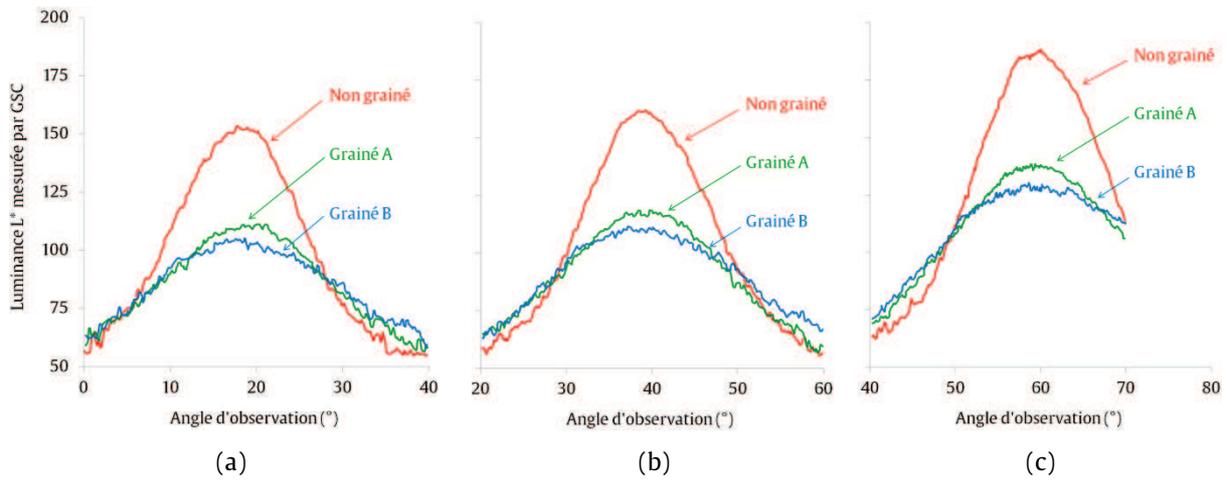


Fig. 3.20 - Luminance  $L^*$  des matériaux PE (13% de kaolin) mesurée par GSC dans la direction colinéaire en fonction de  $\theta$  à incidence : (a),  $i = 20^\circ$  ; (b),  $i = 40^\circ$  ; (c),  $i = 60^\circ$

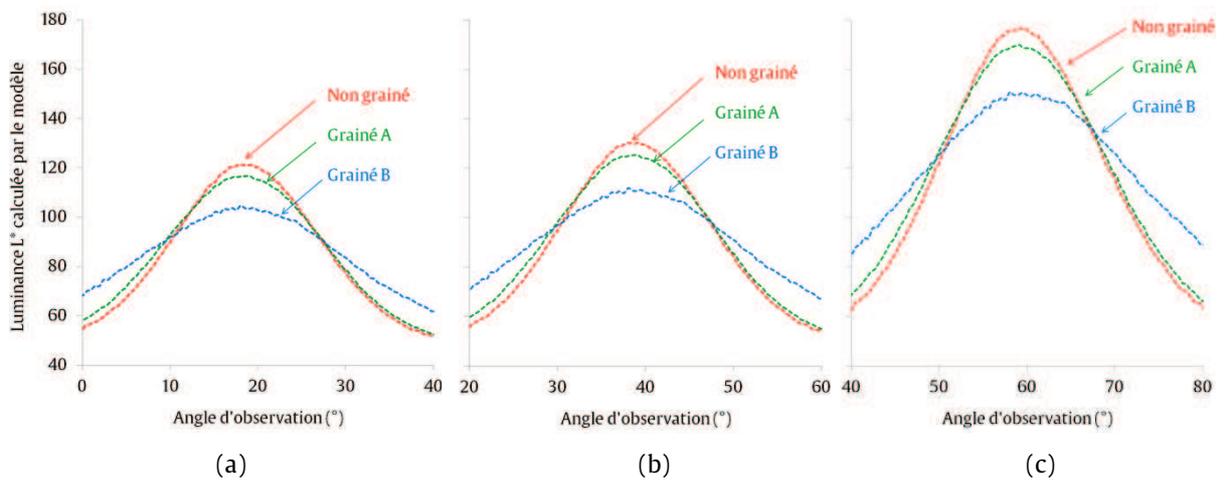


Fig. 3.21 - Luminance  $L^*$  des matériaux PE (13% de kaolin) calculée avec données CSS dans la direction colinéaire en fonction de  $\theta$  à incidence : (a),  $i = 20^\circ$  ; (b),  $i = 40^\circ$  ; (c),  $i = 60^\circ$

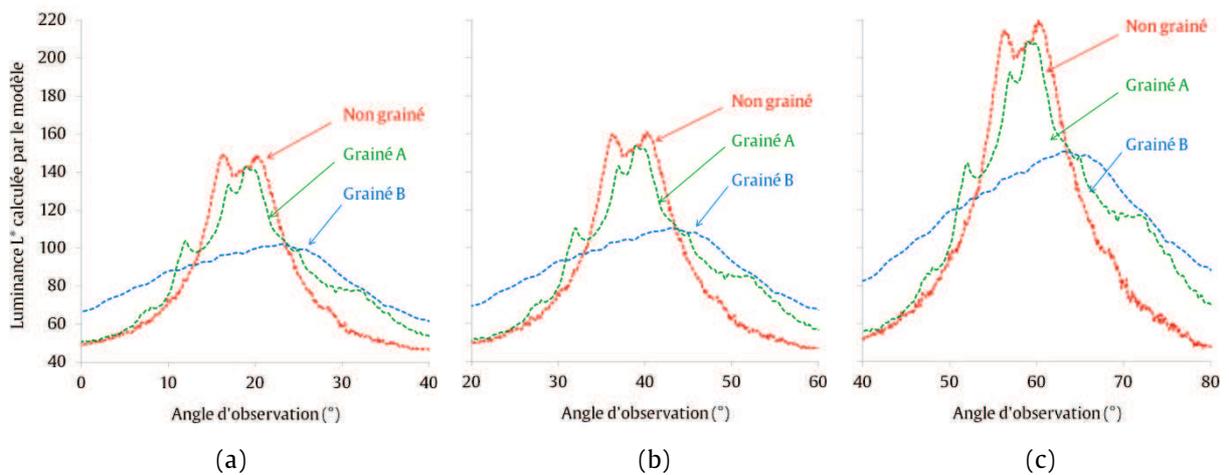


Fig. 3.22 - Luminance  $L^*$  des matériaux PE (13% de kaolin) calculée avec données AFM dans la direction colinéaire en fonction de  $\theta$  à incidence : (a),  $i = 20^\circ$  ; (b),  $i = 40^\circ$  ; (c),  $i = 60^\circ$

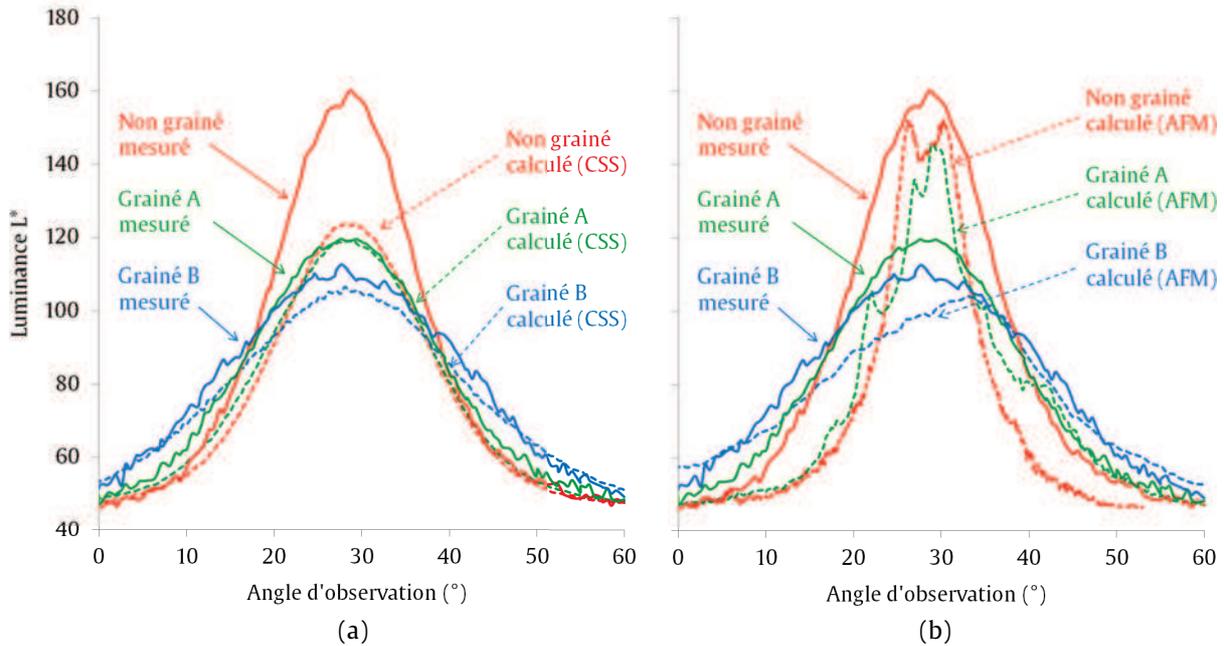


Fig. 3.23 - Comparaison des luminances des matériaux PE (13% de kaolin) mesurée à incidence  $30^\circ$  dans la direction colinéaire avec GSC et calculée avec données : (a), CSS ; (b), AFM

PEK13 , $i = 30^\circ$	Mesure par GSC		Calcul : données CSS		Calcul : données AFM	
Paramètre	L* max	LMH (°)	L* max	LMH (°)	L* max	LMH (°)
Non grainé	160	18,2	124	20,2	152	11,0
Grainé A	120	24,2	119	22,0	145	12,3
Grainé B	112	26,9	106	31,1	103	30,7

Tableau 3.3 - Maxima et largeurs à mi-hauteur des courbes de luminance  $L^*$  à incidence  $30^\circ$  en fonction de l'angle d'observation pour  $L^*$  mesurée (GSC) et calculée par le modèle (CSS et AFM) pour le PE chargé à 13% de kaolin orienté dans la direction colinéaire

Les valeurs de luminance du PE non grainé, relativement à celles du PE grainé B, sont largement sous-évaluées par le modèle par rapport aux mesures expérimentales, lorsque le calcul est effectué avec les données CSS (Fig. 3.23a et Tableau 3.3). Par contre, le rapport des maxima de  $L^*$  entre PE non grainé et PE grainé B calculé avec les données AFM ( $152/103 = 1,47$ ) est proche du rapport mesuré par GSC ( $160/112 = 1,43$ ). La LMH calculée avec les données AFM du PE non grainé est inférieure à la LMH mesurée. Le contraire est observé dans le cas du PE grainé B (toujours en AFM Fig. 3.23b). Ceci semble indiquer que les échelles de topographies submicroniques, non mesurées par rugosimétrie CSS, jouent un rôle important dans la réflexion de surface du PE seulement calandré, qui est plus « lisse » que les deux autres grains, d'après les valeurs de  $S_a$  et  $S_q$  et des pentes (sections 3.1.5 et 3.1.6).

Le même phénomène est observé pour le PE grainé A : le maximum de luminance calculé avec des données AFM est supérieur à celui calculé avec les données CSS. Ce résultat n'est pas surprenant puisque les distributions de pentes déterminées à l'échelle micronique (CSS) et submicronique (AFM) étaient très semblables (section 3.1.6) entre le PE non grainé et le PE grainé A. En revanche, ceci est très différent des mesures effectuées sur le PE grainé A, dont la courbe polaire expérimentale est proche de celle du grainé B. Nous n'avons pas d'hypothèse recevable pouvant expliquer ce comportement complexe.

### 3.2.2.2 Orientation du matériau orthogonale aux procédés

Lorsque le matériau est orienté orthogonalement aux procédés, les courbes de luminance obtenues pour les trois topographies sont proches de celles obtenues dans la direction colinéaire (section 3.2.2.1). La largeur à mi-hauteur des courbes polaires augmente sensiblement dans la direction orthogonale, principale différence avec la direction colinéaire observée pour les trois topographies. Un exemple de ce faible élargissement est donné pour un angle d'incidence  $i = 40^\circ$  (Fig. 3.24). Le maximum de  $L^*$  est quasiment indépendant de l'orientation pour les trois topographies.

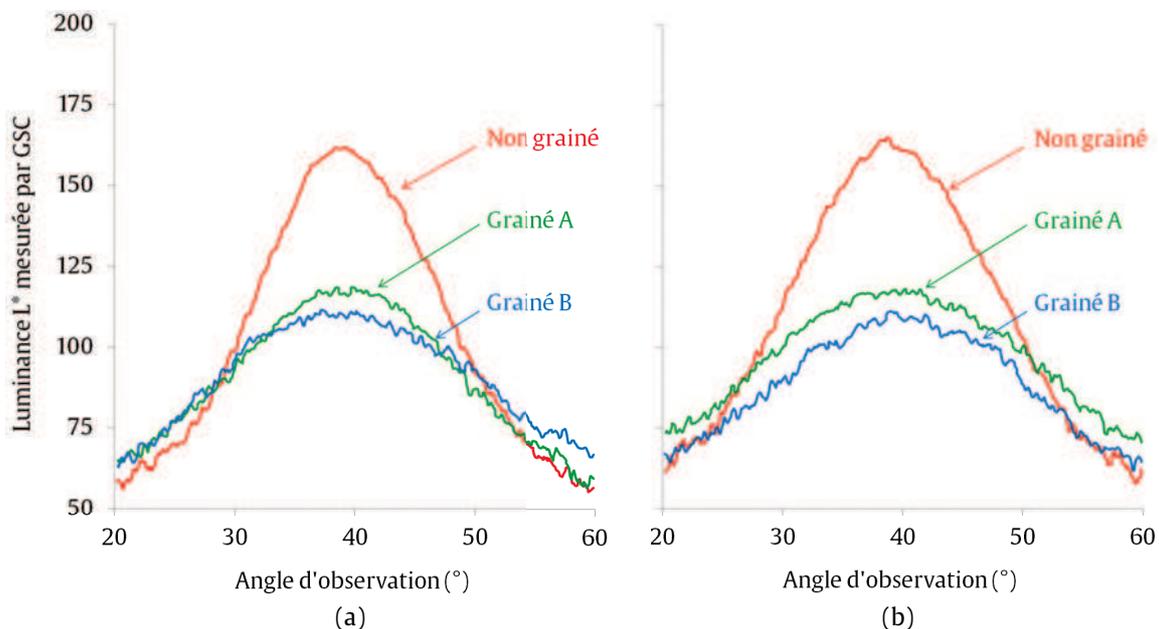


Fig. 3.24 - Comparaison des luminances des matériaux PE (13% de kaolin) mesurées avec GSC à incidence  $40^\circ$  dans la direction : (a), colinéaire ; (b), orthogonale

Observons si cet élargissement existe dans le cas des courbes polaires calculées par le modèle, et déterminons sa valeur le cas échéant. De même qu'en section 3.2.2.1, nous déterminons les maxima et les LMH (Tableau 3.4) des courbes polaires de luminance dans la direction

orthogonale avec une incidence de  $30^\circ$  pour mesurer  $L^*$  sur le domaine angulaire le plus large (Fig. 3.25). Nous comparons ensuite ces valeurs avec celles obtenues pour la direction colinéaire (Tableau 3.3).

- Pour les trois topographies, la LMH des courbes polaires calculées avec les données CSS diminue tandis que la luminance maximum augmente d'une dizaine d'unités. C'est tout le contraire de ce qui est observé expérimentalement (Fig. 3.25). Il est possible que cette différence d'aspect entre les deux orientations du matériau soit liée à des échelles de topographie inférieures à celles mesurables par méthode optique.
- Les trois topographies du PE montrent une évolution des courbes polaires calculées à partir des données AFM cohérente avec les courbes expérimentales lorsque l'on change l'orientation du matériau (Fig. 3.25). La LMH augmente faiblement pour le matériau seulement calandré, et davantage pour les matériaux grainés A et B (Tableau 3.3 et Tableau 3.4). Dans tous les cas, les matériaux apparaissent sensiblement plus diffusants dans la direction orthogonale que dans la direction colinéaire. C'est le contraire qui est observé à partir des données CSS. Cette observation à partir des données AFM, cohérente avec la mesure GSC, semble indiquer que la différence d'aspect entre les deux orientations est expliquée par des interactions entre la lumière et des rugosités submicronique de la surface du matériau. Cette différence d'aspect se retrouve sur les trois films PE non grainé, grainé A et grainé B, qui ont tous les trois été calandrés. Le dernier cylindre utilisé dans le procédé de calandrage (section 1.2.1) est donc très certainement à l'origine de ces rugosités submicroniques orientées.

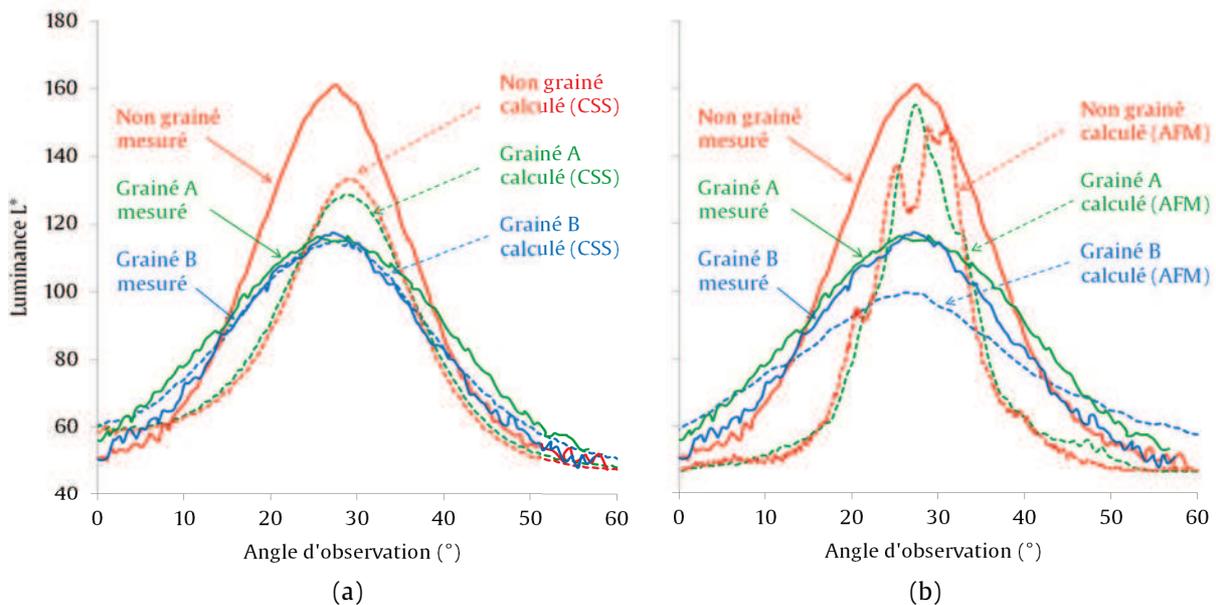


Fig. 3.25 - Comparaison des luminances des matériaux PE (13% de kaolin) mesurée à incidence  $30^\circ$  dans la direction orthogonale aux procédés avec GSC et calculée avec données : (a), CSS ; (b), AFM

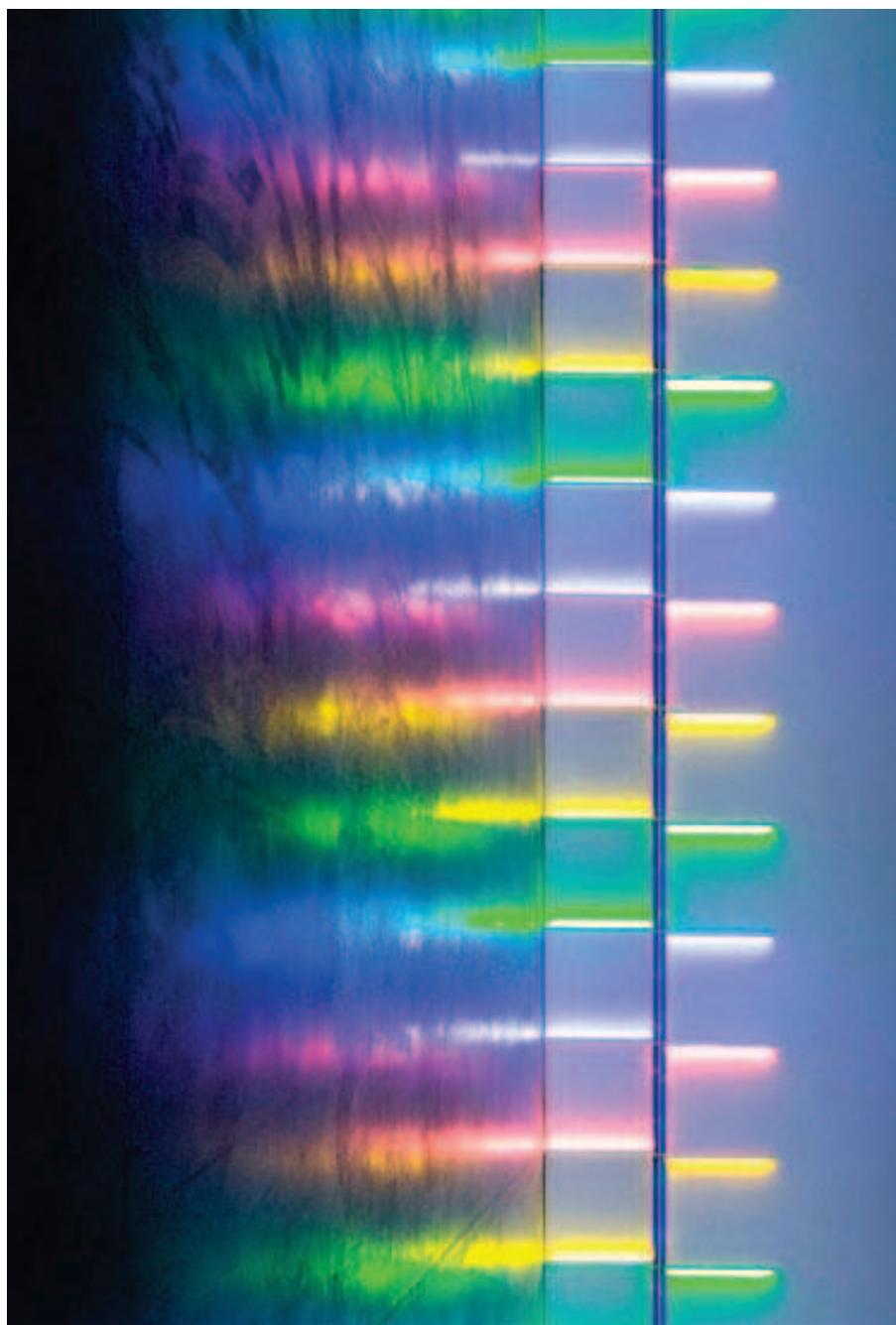
PEK13 , $i = 30^\circ$	Mesure par GSC		Calcul : données CSS		Calcul : données AFM	
	Paramètre	L* max	LMH (°)	L* max	LMH (°)	L* max
Non grainé	161	20,8	133	17,3	149	11,7
Grainé A	116	31,7	128	19,5	155	13,3
Grainé B	117	32,4	115	28,3	100	34,1

Tableau 3.4 - Maxima et largeurs à mi-hauteur des courbes de luminance L\* à incidence 30° en fonction de l'angle d'observation pour L\* mesurée (GSC) et calculée par le modèle (CSS et AFM) pour le PE chargé à 13% de kaolin orienté dans la direction orthogonale aux procédés

### 3.3 Discussion et conclusions

- Nous avons vu que la surface de ces matériaux ne présentait pas de dimension fractale intrinsèque, et que le spectre de rugosité dépendait de la technique de mesure, et donc de l'échelle considérée (section 3.1.7). Le modèle n'a donc pas permis de retrouver les données expérimentales, à partir d'une distribution de pentes indépendante de l'échelle de rugosité et propre à chaque topographie (non grainé, grainé A, grainé B). Il a néanmoins montré que plusieurs échelles de rugosités interviennent pour expliquer l'origine des différences entre calculs et mesures. Nous avons vu que les données issues des mesures AFM et CSS doivent être considérées en parallèle pour comprendre les résultats expérimentaux.
- L'orientation des procédés, et notamment du calandrage, n'influence pas de façon majeure l'aspect dans le cas des matériaux grainés que nous avons analysés par GSC. Elle crée cependant des variations de diffusion de surface mesurables. Le film observé dans la direction de procédé est sensiblement plus brillant que lorsqu'il est observé perpendiculairement, apparaissant plus mat dans ces conditions. Ce sont les rugosités d'échelle submicronique qui sont à l'origine de ces variations de diffusion.
- La forme des courbes de diffusion mesurées par gonio-spectrocolorimétrie et calculées par notre modèle ont des formes très proches (mêmes domaines angulaires). Le phénomène principal responsable de la forme des courbes, assimilables à des gaussiennes, est capté par le modèle géométrique. La corrélation entre accroissement des pentes de rugosité, obtenu ici par grainage, et diminution de la réflexion spéculaire est un phénomène connu [118], que nous avons pu quantifier.

- 🌈 Les différences entre les courbes polaires de luminance  $L^*$  mesurées et calculées sont assez nombreuses. Elles concernent principalement les valeurs relatives de luminance entre les trois topographies. Si le classement des courbes par maximum de  $L^*$  (non grainé > grain A > grain B) est toujours identique à celui déterminé expérimentalement, les écarts de luminance entre topographies sont sous-estimés lorsque seules les données de topographies microniques sont prises en compte.
- 🌈 Ces différences entre mesures et modélisation ne sont pas surprenantes puisque le modèle est construit dans le cadre restreint de l'optique géométrique, là où le calcul du terme de diffusion de surface est un problème scalaire. Aucune cohérence de phase n'est envisagée entre les rayons réfléchis en condition spéculaire, dont les énergies s'additionnent sans phénomène d'interférences.
- 🌈 Nous avons, de plus, supposé l'additivité des réflectances de volume et de surface (Eq. (3.13)), la réflectance du volume  $R_{vol}$  seulement dépendant de  $\lambda$ . Nous nous sommes placés, en travaillant avec le PE chargé à 13% de kaolin, dans le cas où la diffusion de volume, déterminée expérimentalement (section 2.5.5), est simple à prendre en compte car quasi-lambertienne. Or, la réflectance de surface, que nous avons calculée, dépend de l'indice de réfraction du polymère d'après les relations de Fresnel ( Eq. (2.11)). Cet indice dépend de  $\lambda$  : sa variation dans le visible pour  $\lambda \in [400 ; 800]$  nm est  $\Delta n_p = 0,018$  (d'après la courbe de dispersion du polyéthylène en section 1.1.1.4). La réflectance de surface n'est donc pas indépendante de  $\lambda$ . Puisque les mesures sont effectuées en lumière blanche, il serait nécessaire de prendre en compte la dispersion de l'indice  $n_p$ , comme perspective d'amélioration du modèle.
- 🌈 Le modèle s'appuie également sur un unique indice de réfraction  $n_p$ , caractéristique d'un matériau homogène. Nous avons en effet pris la valeur de  $n_p$  égale à 1,502 (section 1.1.1.3) comme s'il s'agissait de mesures sur le polyéthylène vierge en lumière monochromatique. Or, c'est le PE le plus chargé en kaolin que nous avons étudié dans ce Chapitre. Les 13% vol. de pigments n'ont pas été pris en compte dans la définition de l'indice de réfraction du matériau hétérogène, d'autant plus que l'analyse MEB a révélé la présence de charges affleurantes (Fig. 3.18). Il faudrait dans cette optique aborder la notion de milieu effectif [66] qui sort du périmètre de nos travaux, mais peut-être une perspective intéressante pour ces polymères chargés.



(Dan Flavin, *The Menil Collection Installation*, Houston TX, 1996)

# CHAPITRE 4

## INFLUENCE DE L'ILLUMINANT SUR LA COULEUR DES MATERIAUX CHARGES EN PIGMENTS COLORES

<b>4.1</b>	<b>Vision de la texture colorée selon l'illuminant : Etat de l'art.....</b>	<b>157</b>
4.1.1	Quantification du métamérisme .....	157
4.1.2	Phénomène de constance de couleur .....	158
4.1.3	Méthodes spectrales et espace colorimétrique de représentation L*a*b* .....	159
<b>4.2</b>	<b>Spectres d'émission des sources et de réflectance des matériaux .....</b>	<b>161</b>
4.2.1	Caractérisation de la réponse spectrale du capteur CCD du GSC.....	161
4.2.2	Détermination du spectre de la source LED blanche et caractéristiques.....	162
4.2.3	Spectres de réflectance diffuse à 0/45° des échantillons colorés .....	165
<b>4.3</b>	<b>Etude expérimentale du métamérisme des pigments colorés .....</b>	<b>165</b>
4.3.1	Mesure du métamérisme par écart de chrominance $\Delta C^*$ et de couleur $\Delta E^*$ .....	165
4.3.2	Perception du métamérisme des pigments.....	167
<b>4.4</b>	<b>Simulation de la variation de couleur d'un matériau modèle avec deux sources de lumière .....</b>	<b>171</b>
4.4.1	Calcul de $\Delta C^*$ pour un matériau à spectre de réflectance gaussien unimodal.....	172
4.4.1.1	<i>Influence de <math>R_1</math></i> .....	172
4.4.1.2	<i>Influence de <math>\lambda_1</math></i> .....	174
4.4.1.3	<i>Influence de <math>\sigma_1</math></i> .....	175
4.4.1.4	<i>Recherche de l'écart maximal de chrominance</i> .....	176
4.4.2	Calcul de $\Delta C^*$ pour un matériau à spectre de réflectance gaussien bimodal.....	178
4.4.2.1	<i>Influence de <math>R_2</math></i> .....	178
4.4.2.2	<i>Influence de <math>\lambda_2</math></i> .....	180
4.4.2.3	<i>Influence de <math>\sigma_2</math></i> .....	181
4.4.2.4	<i>Recherche de l'écart maximal de chrominance</i> .....	182
4.4.3	Conclusions de l'analyse de variation chromatique par $\Delta C^*$ .....	184
4.4.4	Perception de la couleur du matériau modèle.....	185
<b>4.5</b>	<b>Conclusions : recommandations pour le design.....</b>	<b>187</b>

## Introduction

Nous nous intéressons plus spécifiquement dans ce chapitre à l'effet du changement d'illuminant sur la couleur des matériaux. Nous avons vu en chapitres 2 et 3 que la couleur correspond principalement aux phénomènes de diffusion et d'absorption. La plupart des résultats de ces deux chapitres concernant l'influence du volume et de la surface ont été obtenus avec les polymères calandrés chargés en kaolin, qui est un pigment de très faible absorption (section 1.1.2). Ces résultats colorimétriques présentaient des variations dans un domaine très restreint. Nous cherchons à présent à élargir ce domaine de variabilité, en renforçant l'absorption par l'usage des pigments colorés que nous avons caractérisés en section 1.4.1.1. Les effets de la diffusion de surface et de la réflexion spéculaire ne seront donc pas traités dans ce chapitre. Pour étudier la couleur, nous déterminerons les caractéristiques principales des spectres de réflectance des échantillons colorés. Cette étude doit permettre d'établir des critères de choix spectral des pigments utilisables en calandrage.

Le changement de couleur créé par le changement d'illuminant est un phénomène bien connu. Deux couleurs peuvent paraître identiques sous un illuminant et différentes sous un autre. Ce phénomène est appelé métamérisme [119]. De nombreux matériaux font l'objet, dans la littérature, d'étude de métamérisme : textiles [120] [121], polymères [122] , [123], matériaux dentaires [124] [3], carrosseries automobiles [5]. Les illuminants étudiés sont généralement les illuminants standard définis par la CIE.

Dans ce travail, nous utilisons deux illuminants qui correspondent à un éclairage blanc : la source halogène du GSC à  $T = 3200\text{ K}$  (dont les propriétés ont été décrites en section 2.3.2) et une source LED à  $T = 5500\text{ K}$ . Nous savons que le passage d'une source à l'autre est susceptible de modifier la couleur des pigments que nous allons étudier : mais nous ne connaissons pas a priori le comportement métamère de ces pigments.

Les propriétés de la LED blanche seront d'abord déterminées. Notre méthode procède successivement à l'analyse spectrale de la réflectance des matériaux, puis à l'analyse de la perception de la couleur. Les résultats expérimentaux par spectrocolorimétrie permettront le calcul du changement de couleur perçue des pigments en fonction de l'illuminant, par modification physique des sources de lumière. Du point de vue des valeurs  $L^*a^*b^*$ , puis de la perception, nous verrons que ce changement de couleur, pour un couple de sources donné, dépend du pigment considéré. A l'appui d'un modèle simplifié, nous chercherons alors à comprendre l'influence des paramètres du spectre de réflectance du pigment sur le métamérisme lié aux deux sources étudiées. La modélisation nous permettra d'identifier les spectres de réflectance de matériaux fortement métamères. Nous comparerons finalement les résultats avec une approche perceptive.



## 4.1 Vision de la texture colorée selon l'illuminant : Etat de l'art

L'approche classique du métamérisme s'applique à des objets de couleur unie, sans motif ni texture colorée particulière. On distingue le métamérisme lié aux sources de lumière et le métamérisme lié au type d'observateur. Nous ne traiterons pas ce dernier point qui fait l'objet d'une bibliographie spécifique, axée sur la variabilité des génotypes s'exprimant au niveau du système visuel incluant les cas de déficiences pathologiques [94]. La maîtrise des effets du métamérisme lié aux sources de lumière permet de réaliser, pour de nombreux types de supports et de matériaux, des couleurs qui apparaissent identiques sous différents illuminants, ou dont la perception n'en est que très peu modifiée. Cela garantit notamment, lors du changement d'illuminant, la constance d'une harmonie de couleur définie par un ensemble d'objets.

### 4.1.1 Quantification du métamérisme

Il existe des méthodes permettant de quantifier le métamérisme, par l'introduction d'indices de métamérie rapportés à un illuminant en particulier [119]. Citons notamment la construction d'ellipsoïdes de tolérance comme solutions d'équations d'acceptabilité dans l'espace colorimétrique  $L^*a^*b^*$  ou  $L^*c^*h^*$  [119], et la recherche des répartitions spectrales métamères pour un illuminant donné, appelées noirs métamères ou « metameric blacks » [125]. En effet, Wyszecki émit en 1953 l'hypothèse qu'un spectre pouvait être décomposé linéairement en un stimulus fondamental et un noir métamère [126]. Cette décomposition permet de mettre en évidence des écarts chromatiques résiduels qui subsistent au sein d'une paire métamère, lorsque les coordonnées trichromatiques doivent s'égaliser sous un illuminant. L'égalisation n'est en pratique pas souvent réalisée, et une correction paramérique doit être appliquée aux valeurs des coordonnées. Une paire paramérique est composée d'une différence de couleur résiduelle et d'une différence de couleur métamérique. Différentes méthodes de calcul de ces corrections sont proposées dans la littérature, de la matrice-R de Cohen basée sur les fonctions colorimétriques CIE 1931 [127] à l'analyse en composantes principales [128]. Celle-ci nécessite, pour la détermination d'une base de l'espace des spectres de réflectance des matériaux, un grand nombre de données expérimentales couvrant une gamme la plus large et la plus diversifiée possible de matériaux opaques colorés qui nous entourent. Worthey a notamment travaillé avec une gamme de plus de 5500 échantillons de peintures acryliques [129], de même que Li et Berns ont appliqué une analyse en composantes principales à partir de 1152 paires paramériques issues d'un système de peintures pour l'automobile [128].

Ces méthodes sont largement utilisées dans l'industrie pour le contrôle et le contretype de couleur, puisqu'il s'agit de réduire l'écart résiduel entre type et contretype. Mais elles ne correspondent pas à l'objectif de notre travail scientifique qui vise, en lien avec une recherche d'application par le design qui sera développée en Chapitre 5, à maximiser le changement de couleur en fonction des sources et à traiter le problème de la vision de la texture colorée. Nous verrons que l'objectif est de créer, par le contraste, des effets de texture qui se révèlent lors du changement de source pour différents scénarios d'usage envisagés.

#### 4.1.2 Phénomène de constance de couleur

L'analyse des variations chromatiques avec le changement de source qui fait l'objet du Chapitre 4 soulève le problème de constance de couleur avec l'observateur. La constance de couleur est définie comme la rémanence de la couleur perçue d'une surface alors même que le spectre de la source qui l'éclaire a été modifié [130]. Elle se manifeste dans le cas du passage de la lumière naturelle à la lumière artificielle ou inversement [131], comme dans celui impliquant deux sources artificielles. Ce phénomène fait l'objet de nombreuses recherches dans la littérature, certains articles posant même la question de son existence et des moyens possibles de le quantifier par des méthodes expérimentales [132]. Il est au cœur du sujet de la perception de l'environnement lumineux et ses modifications. C'est précisément pour cette raison qu'il n'est pas possible d'interchanger les fonctions de réponse visuelle de l'œil humain avec la réponse de n'importe quel capteur instrumental calibré, dans le seul but d'évaluer un déplacement chromatique lié à l'illuminant [133]. En revanche, une approche instrumentale telle que nous l'avons adoptée permet de mettre en évidence des effets de contraste.

La prise en compte de la constance de couleur dans les modèles psycho-perceptifs et dans les espaces de représentation colorimétriques fait l'objet de recherches approfondies. De nombreux travaux analysent en effet le fonctionnement du système visuel, mais également les mécanismes de traduction et d'interprétation par le cortex des signaux de contraste et de couleur. La corrélation entre la luminance et le rouge d'une scène colorée permet notamment d'inférer les propriétés spectrales de l'illuminant, la distribution spatiale des objets observés dans le champ de vision jouant un rôle essentiel [134]. Bien que certains neurones V1 situés dans le cortex visuel primaire aient été identifiés comme essentiel dans la traduction de l'information colorée [135], ces mécanismes demeurent encore relativement mal connus et s'écartent très clairement du domaine d'étude des matériaux qui nous concerne.



En revanche, le fonctionnement de la rétine a été largement étudié, et l'on sait qu'elle contient trois types de cônes sensibles à des domaines de longueurs distincts répartis sur le spectre visible, ces cônes étant reliés à des neurones à opposition : rouge-vert, bleu-jaune, sombre-clair [136]. Il existe des systèmes colorimétriques principalement basés sur les cônes à opposition de couleur, qui permettent une représentation plus adaptée et plus fidèle des effets de métamérisme perçu, c'est-à-dire tenant compte de la constance de couleur. Worthey propose ainsi une méthode mathématique pour quantifier le rendu du changement de couleur lié au changement d'illuminant [133]. L'hypothèse principale de la méthode consiste à projeter le spectre de réflectance du matériau dans une base orthonormale des spectres des color-matching functions de l'observateur. Cette méthode, bien que parfaitement adaptée au problème de simulation du métamérisme perçu, n'est pas compatible avec notre application, car les spectres de réflectance des pigments étudiés sont issus de mesures expérimentales et doivent être intégrés dans la modélisation sans hypothèse supplémentaire sur leur forme.

Finalement, bien que le phénomène de constance de couleur influence réellement la perception du changement d'une couleur donnée, nous traiterons le changement de contraste entre trames de différentes couleurs dans un même objet, et non le changement de couleur par modification de l'illuminant. La méthode développée dans le chapitre 4 sera essentiellement basée sur une fonction de réponse fixée d'un observateur CIE [125] comme déjà utilisée dans le chapitre 2, et traitera les données colorimétriques instrumentales indépendamment de la constance de couleur.

#### 4.1.3 Méthodes spectrales et espace colorimétrique de représentation $L^*a^*b^*$

L'idée de la méthode du Chapitre 4 est de comprendre du point de vue spectral les raisons expliquant pourquoi certains pigments génèrent des effets de texture colorée importants. Adopter une approche spectrale permet d'aborder les problèmes de métamérisme de manière beaucoup plus précise que le système classique RVB, dès lors que l'on cherche à en simuler les effets, notamment dans l'imagerie. Lorsque les spectres de l'objet étudié et de sa reproduction sont identiques, les effets du métamérisme peuvent être prédits [137]. Cela nécessite de déterminer le spectre au niveau de chaque pixel d'une scène dans le cas d'un rendu d'image par exemple [138]. L'hypothèse analytique sur la forme gaussienne du spectre de réflectance diffuse du matériau contenant le pigment a été proposée par Chen, Berns et Taplin [139], et nous distinguerons les cas de spectres monomodal et bimodal.

La modélisation permet d'analyser directement l'évolution du produit source-matériau-observateur en fonction du spectre de réflectance du matériau. La méthode présentée en Chapitre 4 procède ainsi inversement de la recherche de solutions optimales maximisant l'effet de texture, dans un espace de spectres sources et pigments [140]. La recherche de solutions nécessite en effet des outils de calculs conséquents, qui seraient superflus dans notre approche où seule l'influence du type de pigment importe, les deux sources ayant auparavant été fixées dans le cadre de notre application industrielle.

Notre choix repose sur une analyse spectrorimétrique d'adéquation entre les sources de lumière LED et halogène, le récepteur et les matériaux. Les résultats issus de la modélisation seront représentés dans l'espace  $L^*a^*b^*$ . Nous savons que cet espace colorimétrique est très pertinent pour effectuer des comparaisons à petites distances, mais son uniformité peut fortement être remise en question dès lors que les distances sont de l'ordre de plusieurs dizaines d'unités colorimétriques [125]. L'espace  $L^*a^*b^*$  est en effet construit pour toujours replacer le blanc de référence au centre, indépendamment de l'illuminant. Nous verrons dans ce chapitre que ce n'est pas la seule maximisation de la fonction distance colorimétrique  $\Delta C^*$  ou  $\Delta E^*$  qui importe mais bien sa position dans l'espace de représentation pour renforcer l'effet de texture colorée. Les recherches dans le domaine de la représentation colorimétrique se déplacent depuis peu vers des espaces de type CIECAM [141], qui peuvent être utilisés pour des applications très variées impliquant différentes conditions d'éclairage, tout en garantissant la propriété d'uniformité perceptive des couleurs quelle que soit l'amplitude des variations chromatiques étudiées.



## 4.2 Spectres d'émission des sources et de réflectance des matériaux

### 4.2.1 Caractérisation de la réponse spectrale du capteur CCD du GSC

La mesure de réflectance spectrale des matériaux s'effectue en partie grâce à un capteur CCD équipant le gonio-spectrocolorimètre présenté en section 2.5.1. Il s'agit du même dispositif intégré à la caméra du microscope optique (section 2.3.3), très couramment utilisé pour ses fonctions de conversion photoélectrique : il transforme le signal d'un flux de photons impactant le détecteur à une fréquence donnée en un flux d'électrons. La différence au niveau du capteur CCD entre les deux appareillages de microscopie et de spectro-colorimétrie réside dans la séparation en signaux monochromatiques du faisceau de lumière captée : la caméra du microscope utilise un filtre de Bayer (2.3.3) tandis que le spectrocolorimètre utilise un réseau dispersif (2.5.1). Nous souhaitons connaître le spectre d'émission de la source LED (section 4.2.2), ce qui nécessite son étalonnage par rapport à la source halogène via une calibration du capteur CCD du spectro-colorimètre. Nous déterminons dans cette partie la courbe de réponse spectrale du capteur.

Nous avons vu (2.5.4) que le spectre du blanc de référence pouvait être considéré équivalent énergétique lorsqu'il est en particulier mesuré normal à la surface éclairée à 45°. La forme du spectre de ce matériau blanc de référence correspond quasiment à une constante, donnant des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  proches de 0. Le signal diffusé dans ces conditions ne dépend alors que de la source, puisque le blanc n'absorbe ni ne diffuse préférentiellement aucune longueur d'onde particulière. La forme du spectre mesuré dans ces conditions correspond essentiellement au spectre d'émission de la source tungstène-halogène multiplié par la réponse du capteur CCD après calibration. Nous connaissons par ailleurs (2.3.2) le spectre d'émission théorique de cette source assimilable au corps noir de Planck. Par le rapport du spectre mesuré en pourcentage de réflectance par rapport au spectre théorique en luminance énergétique de la source halogène ( $T = 3200\text{ K}$ ), nous obtenons la courbe de réponse spectrale du capteur du GSC (Fig. 4.1).

La réponse du capteur CCD est maximale pour des longueurs d'onde dans le vert autour de 550 nm, et décroît très fortement d'un facteur 4 au voisinage des bornes du domaine visible. C'est donc dans le vert que le risque de saturation du capteur est le plus élevé, si le flux de lumière capté est bien supérieur au flux de lumière blanche ayant servi à la calibration.

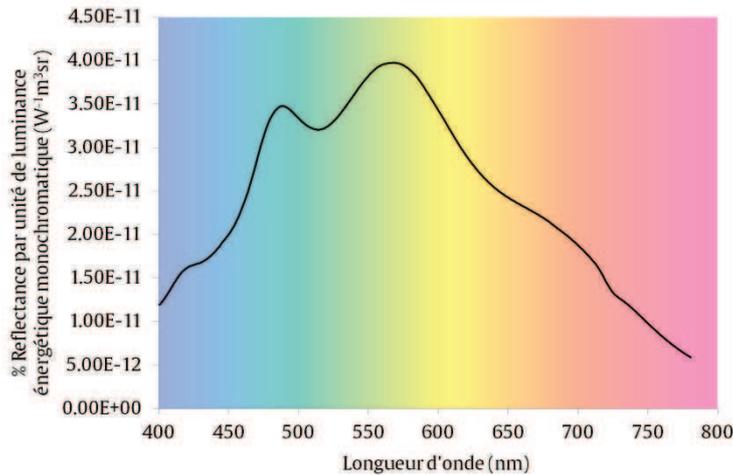


Fig. 4.1 - Courbe de réponse spectrale du capteur CCD du gonio-spectrocolorimètre

Nous avons en effet observé ce phénomène de saturation débutante dans le vert avant d'ajuster la largeur des fentes dans le dispositif de double collimation monté sur la source du GSC (section 2.5.1).

#### 4.2.2 Détermination du spectre de la source LED blanche et caractéristiques

La constitution du GSC permet de modifier la source de lumière puisque la connexion entre la platine de mesure et la source elle-même est assurée par une fibre optique. Nous avons ainsi dimensionné et usiné une pièce, permettant de connecter la source LED de laboratoire (Fig. 4.2 a et b) à la fibre optique source du GSC. La puissance d'alimentation de 22W donnée par le fabricant indique qu'il s'agit d'une LED de forte puissance, sans indication de son spectre d'émission [142]. Nous avons vu (section 2.3.2) que la loi du rayonnement du corps noir de Planck permettait de relier la température du corps à la puissance d'émission du rayonnement. La température de couleur (en K) est donc définie dans ce cas. De fait, la température de couleur de la source tungstène-halogène par exemple peut être déterminée par une mesure de puissance rayonnée. Ce n'est pas le cas des sources dont le rayonnement ne correspond pas au modèle de corps noir, comme la LED blanche que nous utilisons. La température de couleur proximale est alors définie comme la température à laquelle devrait être portée le corps noir pour donner les mêmes coordonnées de chromaticité que la source de température de couleur inconnue [143]. Les coordonnées de chromaticité correspondent souvent dans ce cas aux coordonnées xy de l'espace CIE-Yxy présenté en début de Chapitre 2. La température de couleur proximale indiquée par le fabricant de la LED blanche est  $T = 5500\text{K}$ . Elle est plus élevée que celle de la source halogène, ce qui caractérise son rayonnement de blanc « froid » du point de vue de l'utilisateur [75].

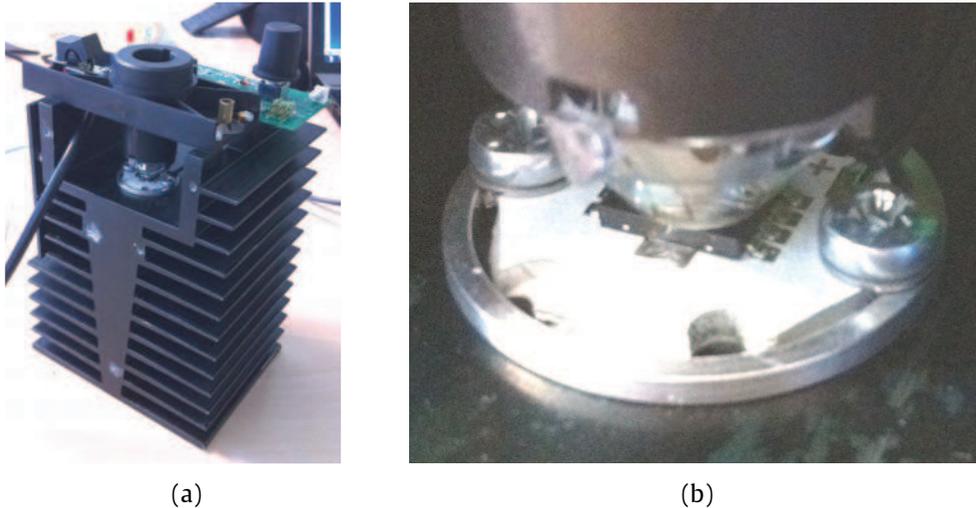


Fig. 4.2 - Photographies de la LED blanche : (a), Appareillage de laboratoire avec radiateur ; (b), Semi-conducteur et lentille de contact optique (agrandissement) [142]

Le blanc de référence est à présent éclairé par la source LED, dans les mêmes conditions d'appareillage qu'en section 4.2.1. Le signal mesuré est alors divisé par la réponse spectrale du capteur CCD après calibration (4.2.1), et nous obtenons le spectre d'émission de la LED (Fig. 4.3), réglée sur la puissance maximale. Contrairement à la source halogène dont la puissance et le spectre d'émission sont des fonctions croissantes de la tension d'alimentation (2.3.2), le réglage de la puissance de la LED correspond en réalité à une modification de la fréquence de l'éclairage intermittent du semi-conducteur (Fig. 4.2b) : la persistance rétinienne explique qu'en moyenne l'énergie rayonnée par la source par unité de temps croît avec cette fréquence. La forme du spectre, propre au type de semi-conducteur utilisé, ne sera donc pas modifiée par le réglage de fréquence. Seule l'intensité en dépend.

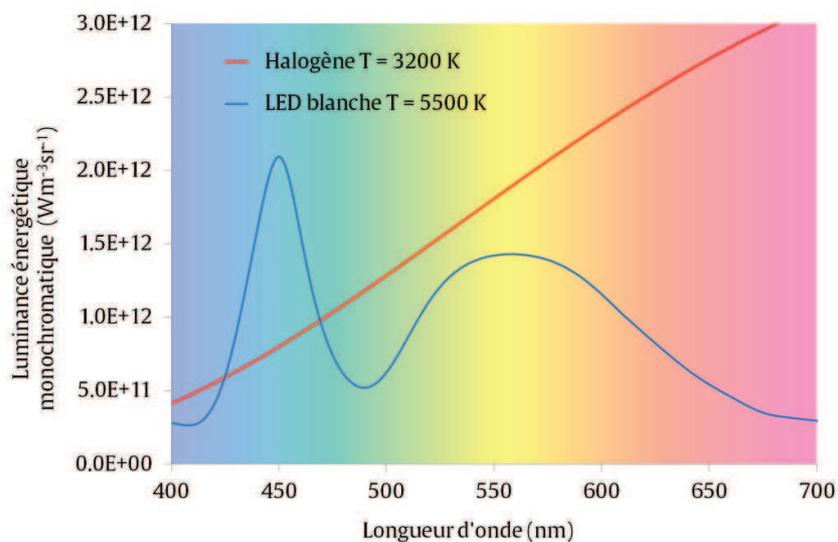


Fig. 4.3 - Spectres d'émission des sources halogène (d'après Fig. 2.16) et LED blanche étudiées

Nous remarquons que la puissance d'émission (intégrale du spectre en Fig. 4.3) de la LED dans le visible est du même ordre de grandeur que celle de la source halogène. Cette observation est bien en accord avec à notre choix initial d'étudier les propriétés d'aspect des matériaux avec deux sources de lumière différentes, qui soient perçues comme lumière blanche et dont le niveau d'éclairement perçu doit rester constant lorsque l'on passe de l'une à l'autre.

Si la forme de la courbe d'émission de l'halogène est expliquée par la loi du rayonnement de Planck (section 2.3.2), celle de la LED montre la présence d'un pic centré à 450 nm (bleu) proche du domaine UV et d'une enveloppe s'étendant sur tout le domaine visible, avec un maximum à 550 nm. Le pic à 450 nm correspond au pic d'émission de la jonction pn (nitrure de gallium indium [143]) émettant de la lumière bleue dont l'utilisation est très répandue dans l'industrie des semi-conducteurs. Cette jonction est recouverte de luminophores « jaunes » convertissant l'énergie du proche UV en énergie de fluorescence à fréquence plus basse (donc de longueur d'onde plus élevée que le bleu) donnant la forme de l'enveloppe. Il s'agit typiquement d'yttrium et aluminium sous forme de solide cristallin appelé grenat (« garnet » en anglais) dopé au cérium (YAG : Ce) [143]. Notons que la synthèse additive des rayonnements complémentaires bleu du pic et jaune de l'enveloppe explique la perception de lumière blanche de la LED. Le principe de synthèse additive a été mis en évidence par Newton par dispersion de lumière dans un prisme de verre puis recombinaison [2]. Il définit les paires complémentaires de couleurs perçues (Fig. 4.4), associant une couleur primaire (resp. Rouge-Vert-Bleu) avec une couleur secondaire (resp. Cyan-Magenta-Jaune).

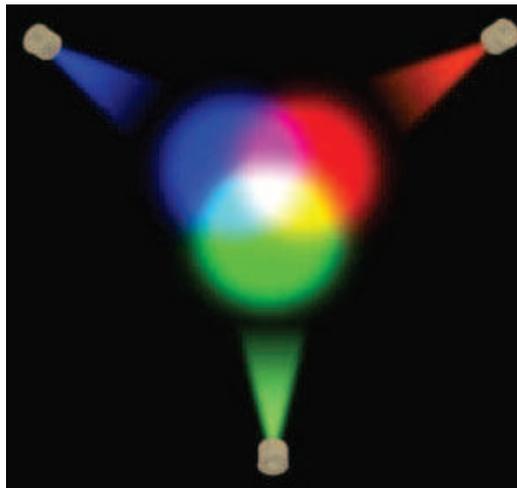


Fig. 4.4 - Principe de la synthèse additive des couleurs RVB-CMJ de Newton [2]



### 4.2.3 Spectres de réflectance diffuse à 0/45° des échantillons colorés

L'appareillage de gonio-spectrocolorimétrie (section 2.5.1) permet de mesurer le spectre de réflectance des échantillons contenant les mélanges de pigments colorés présentés en section 1.4.1.1 (Tableau 1.8). La même procédure de calibration (section 2.5.4) est utilisée pour ces mesures spectrales. La source halogène éclaire l'échantillon en incidence normale, et le capteur est orienté à 45°. La mesure à 0/45° correspond à une géométrie standard [96] pour des mesures unitaires, fréquemment utilisée dans la bibliographie. Les spectres de réflectance obtenus (Fig. 4.5), indépendants de la source de lumière, dépendent beaucoup du type d'échantillon et sont cohérents avec la couleur des mélanges de pigments indiqués par le fabricant. Le spectre du blanc de référence n'est pas représenté dans cette échelle de réflectance, mais nous savons (section 2.5.4) qu'il correspond quasiment à une réflectance constante égale à 100 %.

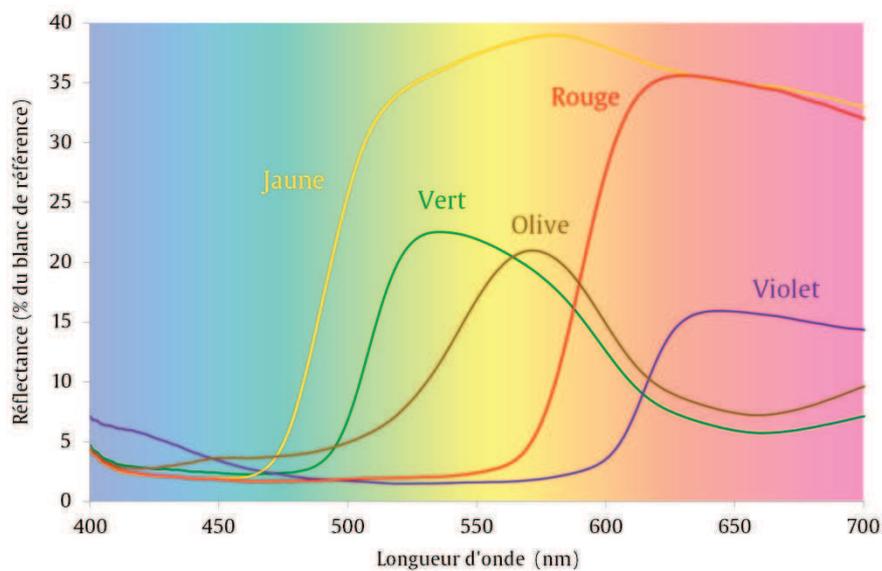


Fig. 4.5 - Spectres de réflectance diffuse à 0/45° des échantillons colorés

## 4.3 Etude expérimentale du métamérisme des pigments colorés

### 4.3.1 Mesure du métamérisme par écart de chrominance $\Delta C^*$ et de couleur $\Delta E^*$

Les coordonnées trichromatiques  $L^*a^*b^*$  ont été déterminées à partir des mesures de gonio-spectrocolorimétrie effectuées avec les deux sources. La procédure de calibration avec le blanc est effectuée avec la source halogène comme source de référence. Toutes les mesures sont effectuées dans la géométrie 0/45° comme en section 4.2.3.

Les coordonnées  $L^*a^*b^*$  sont calculées à partir des fonctions de réponse de l'observateur CIE 1931 (définies en 2.5.3), des spectres de réflectance des échantillons colorés (section 4.2.3) et des spectres d'émission des deux illuminants (section 4.2.2). Nous nous intéressons à l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  (Eq.(4.2)) calculé à partir des différences  $\Delta a^*$  et  $\Delta b^*$  (Eq.(4.1)) entre les deux illuminants. L'écart de couleur  $\Delta E^*$  (Eq.(4.3)) a également été calculé, afin de voir si la variation de couleur liée au changement d'illuminant correspond plutôt à une variation de chrominance  $C^*$  ou de luminance  $L^*$  (définies en Eq. (2.28) et Eq. (2.30)). Les résultats (Tableau 4.1) sont classés par ordre de  $\Delta C^*$  croissant pour chaque échantillon coloré.

$$\Delta a^* = a_{LED}^* - a_{halo}^* \quad \text{et} \quad \Delta b^* = b_{LED}^* - b_{halo}^* \quad \text{Eq.(4.1)}$$

$$\Delta C^* = \sqrt{(a_{LED}^* - a_{halo}^*)^2 + (b_{LED}^* - b_{halo}^*)^2} = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad \text{Eq.(4.2)}$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_{LED}^* - L_{halo}^*)^2 + (a_{LED}^* - a_{halo}^*)^2 + (b_{LED}^* - b_{halo}^*)^2} \quad \text{Eq.(4.3)}$$

Echantillon coloré	Source halogène			Source LED blanche			$\Delta C^*$	$\Delta E^*$
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$		
<b>Vert</b>	52.2	-15.3	3.2	44.9	-19.8	-9.4	<b>13.4</b>	15.2
<b>Violet</b>	34.4	19.6	-25.6	29.9	6.1	-35.3	<b>16.6</b>	17.2
<b>Jaune</b>	65.5	-0.3	20.7	56.2	-18.4	7.1	<b>22.7</b>	24.5
<b>Rouge</b>	47.0	41.3	-2.3	36.2	16.6	-21.4	<b>31.3</b>	33.1
<b>Olive</b>	51.1	-1.8	0.7	26.4	1.22	-34.1	<b>34.8</b>	42.7
<b>Blanc</b>	100	0	0	84.5	-17.8	-46.1	<b>49.4</b>	51.8

Tableau 4.1 - Coordonnées  $L^*a^*b^*$  et écarts  $\Delta C^*$  et  $\Delta E^*$  des échantillons colorés mesurés par GSC avec les deux illuminants halogène et LED blanche

Nous remarquons (Tableau 4.1) que le classement des échantillons colorés par ordre croissant selon  $\Delta C^*$  ne diffère pas de celui selon  $\Delta E^*$ , et que les valeurs des  $\Delta E^*$  sont très peu supérieures aux  $\Delta C^*$ . Le changement de couleur induit par le passage de l'éclairage halogène à l'éclairage LED correspond donc principalement à un changement de chrominance. Les écarts de couleur et de chrominance du blanc de référence sont beaucoup plus élevés que ceux des échantillons colorés. C'est très certainement la forte réflectance du blanc qui explique ce résultat. L'échantillon vert obtient l'écart de chrominance minimal alors que l'échantillon olive donne l'écart maximal parmi les échantillons colorés. Leurs spectres sont pourtant assez proches (Fig. 4.5) mais les résultats  $L^*a^*b^*$  sont très différents (Tableau 4.1). La position du pic de réflectance dans le visible a donc une influence très forte sur les valeurs de  $\Delta C^*$  et  $\Delta E^*$ .

Un décalage du pic dans le sens croissant des longueurs d'ondes semble favoriser fortement l'écart chromatique, mais jusqu'à un certain stade. En effet, le pic de l'échantillon rouge est encore plus décalé vers les grandes longueurs d'onde, mais son  $\Delta C^*$  est plus faible que celui de l'échantillon olive.

### 4.3.2 Perception du métamérisme des pigments

Cette partie a pour objectif de visualiser la couleur des échantillons colorés sous les deux illuminants, d'après les coordonnées trichromatiques mesurées par GSC (Tableau 4.1). Nous cherchons donc à comparer les résultats de la méthode précédente de classement du métamérisme des échantillons par  $\Delta C^*$  croissant (section 4.3.1), avec les résultats d'un autre classement issu de la perception du changement de couleur avec l'illuminant.

Nous représentons pour cela les coordonnées de chrominance des échantillons colorés dans le plan ( $a^*$ ,  $b^*$ ) sous forme de vecteurs (Fig. 4.6). Le point de départ représente la couleur vue sous la source halogène de référence, et le point d'arrivée représente la couleur vue sous la LED blanche.

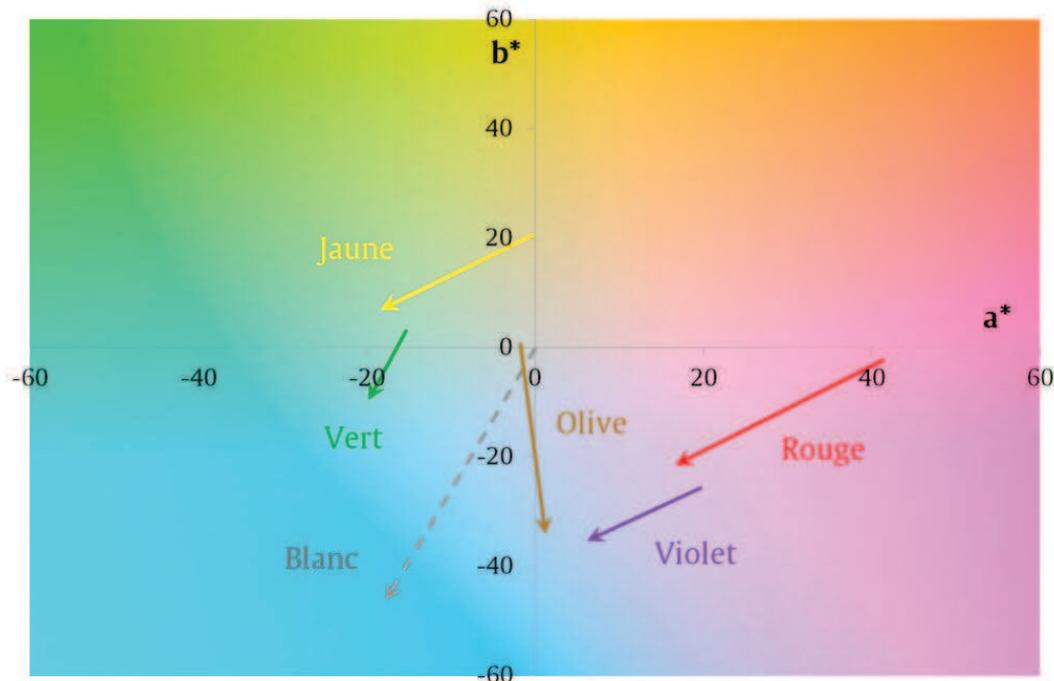


Fig. 4.6 - Variations de chrominance avec l'illuminant dans le plan ( $a^*$ ,  $b^*$ ) des échantillons colorés

Il faut veiller à ne pas interpréter directement les couleurs dans cette représentation à l'aide de l'arrière-plan coloré (Fig. 4.6), car c'est une vue en projection de l'espace tridimensionnel  $L^*a^*b^*$ , avec  $L^*$  fixé arbitrairement à 75 pour l'arrière-plan. Cela permet de visualiser le

déplacement en chrominance des échantillons, et de retrouver, par la norme des vecteurs, les écarts de chrominance  $\Delta C^*$  du Tableau 4.1. Nous donnons alors une visualisation plus fidèle des couleurs prenant en compte les valeurs de  $L^*$ , de  $a^*$  et de  $b^*$  (Tableau 4.2). Elle permet d'évaluer les échantillons qui, du point de vue de la perception, révèlent un métamérisme marqué.

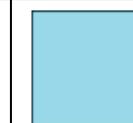
Echantillon	Vert	Violet	Jaune	Rouge	Olive	Blanc
Couleur avec halogène						
Couleur avec LED blanche						

Tableau 4.2 - Visualisation des variations de couleur des échantillons colorés avec l'illuminant

Nous pouvons remarquer (Fig. 4.6) que tous les vecteurs représentant les échantillons colorés sont orientés vers le demi-plan ( $a^*$ ,  $b^* < 0$ ). Ceci est cohérent avec la calibration du capteur, qui prend la source halogène comme référence (le vecteur du blanc part de l'origine). La LED apparaît ainsi légèrement bleutée ( $b^* < 0$ ), ce qui est en accord avec sa température de couleur (5500 K) supérieure à celle de l'halogène (3200 K).

Les changements de couleur qui sont les plus marqués du point de vue de la perception (Tableau 4.2) sont ceux des échantillons violet, jaune et rouge. Ces trois échantillons correspondent à des vecteurs faisant intervenir simultanément, au passage de l'halogène à la LED, les composantes  $a^*$  et  $b^*$ , contrairement aux vecteurs des échantillons vert et olive plutôt portés par  $b^*$  (Fig. 4.6).

Dans le cas des échantillons rouge et violet, les vecteurs semblent traverser des domaines de forte variation colorimétrique, ce qui est un peu moins le cas du jaune. Dans le cas de l'échantillon olive, la transition colorimétrique est quasiment inexistante, alors même que cet échantillon donne un écart  $\Delta C^*$  maximal (section 4.3.1). L'amplitude du changement de couleur perçu dépend donc de la position et de la direction du vecteur dans le plan.

Les spectres des échantillons vert et olive sont quasiment complémentaires à ceux des échantillons rouge et violet (Fig. 4.5), les deux groupes donnant des résultats opposés. Nous entendons par « spectres complémentaires » la correspondance entre les domaines de forte réflectance de l'un avec les domaines de faible (voire nulle) réflectance de l'autre.

La différence de perception au niveau des changements chromatiques est donc très certainement liée aux spectres des échantillons. Superposons aux spectres des illuminants les spectres du vert et du violet, donnant respectivement de faibles et de fortes variations de perception de la couleur (Fig. 4.7). Précisons que les valeurs en ordonnées ne correspondent pas aux spectres d'émission des sources qui ont déjà été donnés en Fig. 4.3 : le but de la superposition est de comparer la position relative des pics d'émission des sources et de réflectance des pigments.

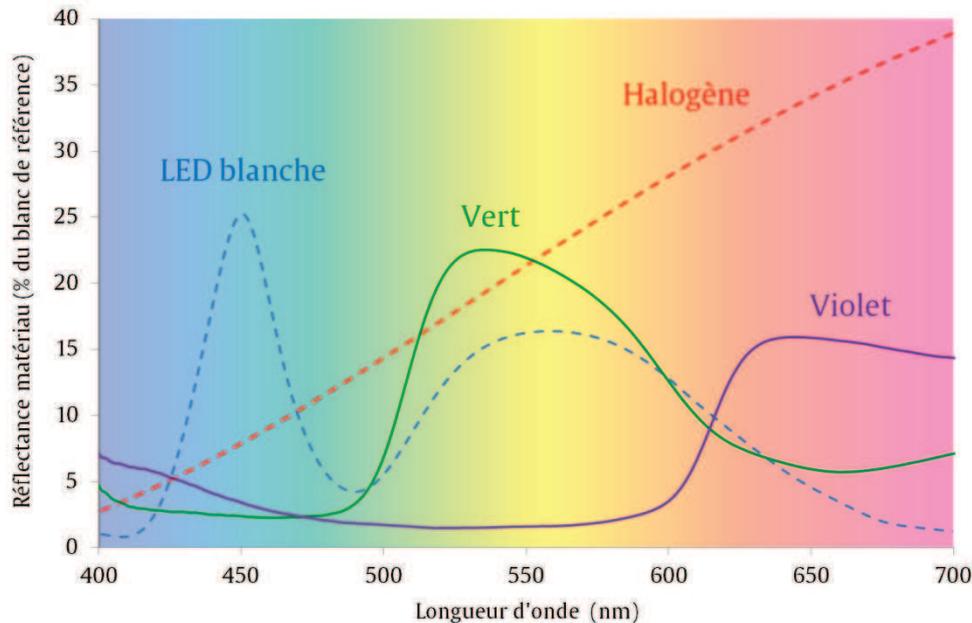


Fig. 4.7 - Comparaison des spectres de réflectance des échantillons colorés vert et violet avec les spectres d'émission des deux illuminants halogène et LED blanche

La longueur d'onde du pic de réflectance du vert (530 nm) coïncide quasiment avec celle du pic de fluorescence de la LED (550 nm). Toute l'énergie émise par les luminophores sera donc réfléchi par l'échantillon, qui apparaîtra de fait relativement clair ( $L^* = 44,9$  pour le vert éclairé par la LED, d'après Tableau 4.1). Pour les longueurs d'onde voisines de 530 nm, la luminance émise par l'halogène est sensiblement supérieure à celle émise par la LED (Fig. 4.3). Ceci fait apparaître l'échantillon vert sensiblement plus clair ( $L^* = 52,2$ ) si il est éclairé par l'halogène. L'énergie réfléchi par l'échantillon vert est donc très proche dans les deux conditions d'éclairage, ce qui conduit à une différence de perception faible.

A la différence du vert, le violet présente un petit pic de faible réflectance vers 400 - 450 nm. Or le pic d'excitation de la LED est centré à 450 nm et sa valeur correspond au maximum maximum de son spectre d'émission (Fig. 4.3). La faible réflectance du premier pic du violet suffit donc à donner une couleur, certes sombre, mais une couleur particulière lorsque

l'échantillon est éclairé avec la LED. Ce pic ne joue quasiment plus aucun rôle dans le cas de l'éclairage halogène, car la source émet très peu dans le bleu. Le second pic du violet est beaucoup plus large, de réflectance supérieure et se situe à des longueurs d'onde plus élevées, là où la source halogène atteint son maximum d'émission dans le domaine visible. L'échantillon violet apparaît donc plus clair sous halogène ( $L^*_{\text{violet sous halo}} = 34,4 > 29,9 = L^*_{\text{violet sous LED}}$ , d'après le Tableau 4.1), avec une couleur de fait très différente. La réflectance du premier pic du violet est certes faible, mais nous voyons qu'il joue un rôle essentiel dans le changement de couleur.

Nous constatons que le changement de couleur en fonction de l'illuminant ne dépend pas seulement de  $\Delta C^*$ , et que la méthode proposée en section 4.3.1 n'est pas suffisante. Cela reviendrait à réduire le changement chromatique à la seule norme du vecteur dans le plan ( $a^*, b^*$ ), voire du vecteur dans l'espace ( $L^*, a^*, b^*$ ) si nous calculons  $\Delta E^*$ . Nous avons vu que la position et la direction du vecteur conditionnent la perception du changement, et que ces deux paramètres sont à relier fortement aux distributions spectrales des sources de lumière et des pigments.

La perception d'un changement de couleur important semble ainsi aller de pair avec un couplage adéquat entre le spectre de réflectance du pigment, et les spectres des deux illuminants. Il semble que les pigments présentant un spectre bimodal, comme le violet, donnent des résultats très dépendants du choix de l'illuminant. C'est cette étude plus approfondie que nous proposons de mener dans la partie suivante, en démontrant, à l'appui d'un modèle, quels sont les paramètres du spectre de réflectance du matériau qui permettent de maximiser le changement de couleur. Afin de ne pas être limité par la base expérimentale, nous choisissons de travailler sur un matériau modèle dont le spectre de réflectance est connu et défini analytiquement. Cette méthode est sensiblement différente de celle employée par Laurent et al. [144] qui cherchent à simuler la couleur de colorants organiques à partir de leurs longueurs d'onde absorption, connaissant la structure chimique des molécules.



## 4.4 Simulation de la variation de couleur d'un matériau modèle avec deux sources de lumière

Le spectre de réflectance du matériau, nous l'avons vu dans les chapitres 2 et 3, est fortement lié à sa topographie et à la nature de ses constituants volumiques, dont les interactions locales, de diffusion notamment, sont responsables des couleurs mesurées et perçues. Les échantillons de pigments colorés préparés avec un liant acrylique présentent une surface quasi-mate : il n'y a pas d'effets liés à l'orientation du matériau. Nous ne considérerons pas non plus de variabilité au niveau de la topographie entre les différents échantillons. Dans cette partie, la nature des constituants joue un rôle prépondérant du fait de leur absorption dans le visible.

Nous approximations le spectre de réflectance du matériau par celui d'un matériau modèle défini, dans un premier temps, par une distribution gaussienne. Ce type de distribution permet de définir des paramètres simples décrivant le pic. La forme exacte de la gaussienne importe moins dans notre problème que l'effet des trois paramètres que nous allons étudier (longueur d'onde, largeur et hauteur de gaussienne). A l'état solide, dans le visible, les pics d'absorption sont larges et les spectres d'absorption présentent rarement plus de deux pics [2]. Deux pics d'absorption peuvent correspondre à deux ou trois pics complémentaires de réflectance. L'étape suivante consistera à introduire une perturbation par un second pic de réflectance gaussien. Nous chercherons alors à comprendre l'influence des paramètres du spectre de réflectance bi-modal d'un matériau modèle sur la couleur calculée avec les spectres d'émission des deux illuminants halogène et LED.

Dans toute la simulation, nous utilisons l'espace  $L^*a^*b^*$  pour le calcul des couleurs. L'origine de l'espace  $(L^*, a^*, b^*) = (100, 0, 0)$  sera prise pour la couleur du blanc de référence, dont le spectre est connu, calculée sous la source halogène. Il s'agira de déterminer les paramètres du matériau qui permettent d'atteindre un écart de couleur maximal avec les deux illuminants, c'est-à-dire le matériau le plus métamère. Ceci a pour objectifs :

-  De prédire la différence maximale de couleur  $\Delta E_{\max}^*$  ou de chrominance  $\Delta C_{\max}^*$  et le métamérisme maximum pouvant potentiellement être obtenus avec ce choix de sources lumineuses
-  De déterminer les pigments parmi la base expérimentale (section 1.4.1.1) qui permettent d'obtenir un métamérisme fort et exploitable dans une approche design, pour transmettre des informations différentes selon l'illuminant (chapitre 5).

#### 4.4.1 Calcul de $\Delta C^*$ pour un matériau à spectre de réflectance gaussien unimodal

Le cas le plus simple que nous traitons dans un premier temps est celui d'un matériau modèle dont le spectre de réflectance présente un unique pic gaussien (Fig. 4.8), dont l'équation (Eq.(4.4)) est définie par la donnée de 3 paramètres : le maximum de réflectance  $R_1$ , la longueur d'onde centrale  $\lambda_1$  (en laquelle  $R_1$  est atteint) définissant l'axe de symétrie vertical d'équation  $\lambda = \lambda_1$  du pic, et le paramètre de forme  $\sigma_1$  proportionnel à la largeur  $L_1$  à mi-hauteur (Eq.(4.5)).

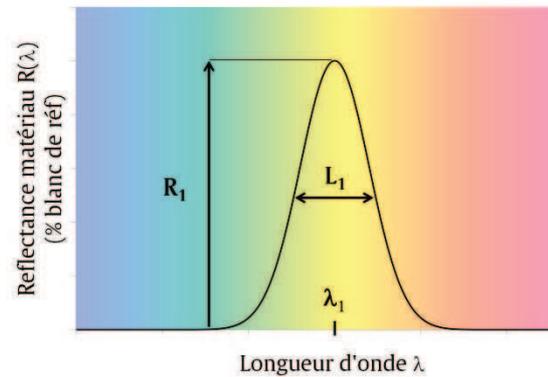


Fig. 4.8 - Spectre de réflectance unimodal du matériau modèle

$$R(\lambda) = R_1 \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_1)^2}{2\sigma_1^2}\right) \quad \text{Eq.(4.4)}$$

$$L_1 = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma_1 \quad \text{Eq.(4.5)}$$

Nous allons faire varier chaque paramètre individuellement dans le calcul de  $\Delta C^*$  défini en Eq.(4.1) et Eq.(4.2). Comme les variations de  $\Delta C^*$  font intervenir des couplages entre les différents paramètres ( $R_1$ ,  $\lambda_1$ ,  $\sigma_1$ ) d'un pic, nous étudierons l'effet de variation d'un paramètre sur  $\Delta C^*$ , en retenant deux valeurs caractéristiques d'un autre paramètre. Les couples suivants seront considérés :

- Variation de  $\Delta C^*$  en fonction de  $R_1$  pour deux longueurs d'onde :  $\lambda_1 = 500 \text{ nm}$  et  $\lambda_1 = 650 \text{ nm}$
- Variation de  $\Delta C^*$  en fonction de  $\lambda_1$  pour deux largeurs de pic :  $\sigma_1 = 10 \text{ nm}$  et  $\sigma_1 = 70 \text{ nm}$
- Variation de  $\Delta C^*$  en fonction de  $\sigma_1$  pour deux longueurs d'onde :  $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$  et  $\lambda_1 = 650 \text{ nm}$

##### 4.4.1.1 Influence de $R_1$

Du point de vue analytique, l'influence de  $R_1$  sur les coordonnées trichromatiques est assez évidente compte-tenu des équations Eq. (2.29), Eq. (2.30) et Eq.(4.4). Les variations de  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  avec  $R_1$  sont celles de la fonction racine cubique sur  $R^*$  à une constante multiplicative réelle près, pour les coordonnées calculées à partir des spectres de l'illuminant LED  $L_{\text{LED}}(\lambda)$  comme pour celui de l'illuminant halogène  $L_{\text{halo}}(\lambda)$ . Les coordonnées trichromatiques sont donc strictement monotones avec  $R_1$  (Fig. 4.9), et l'écart absolu  $\Delta C^*$  entre les valeurs calculées avec LED et avec halogène est strictement croissant.

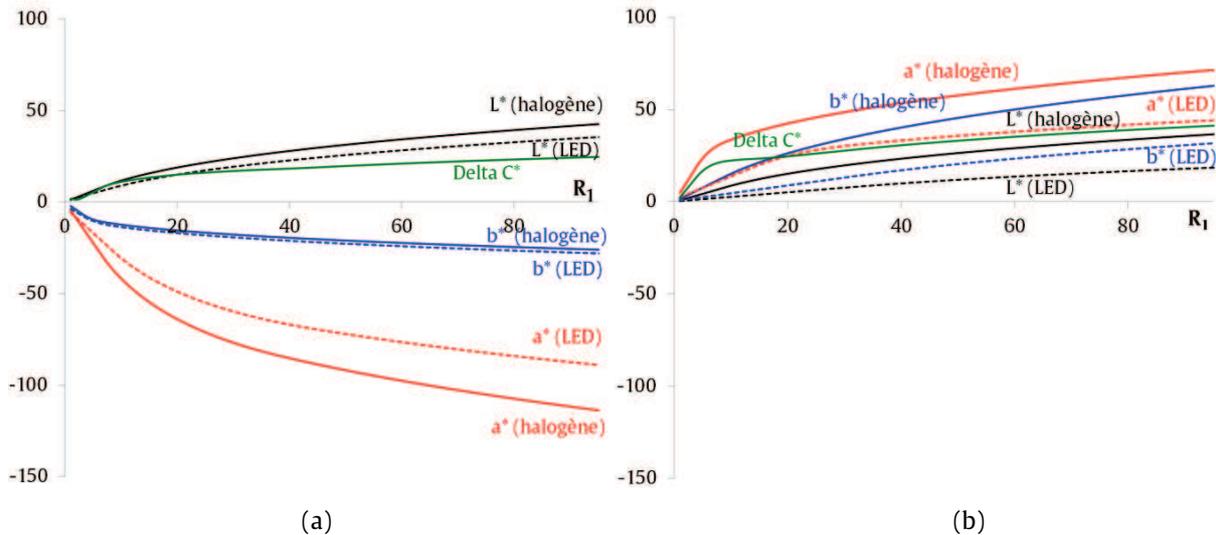


Fig. 4.9 - Influence de  $R_1$  sur les coordonnées  $L^*a^*b^*$  calculées avec LED et halogène et sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  : (a), pour  $\lambda_1 = 500$  nm et  $\sigma_1 = 20$  nm ; (b), pour  $\lambda_1 = 650$  nm et  $\sigma_1 = 20$  nm

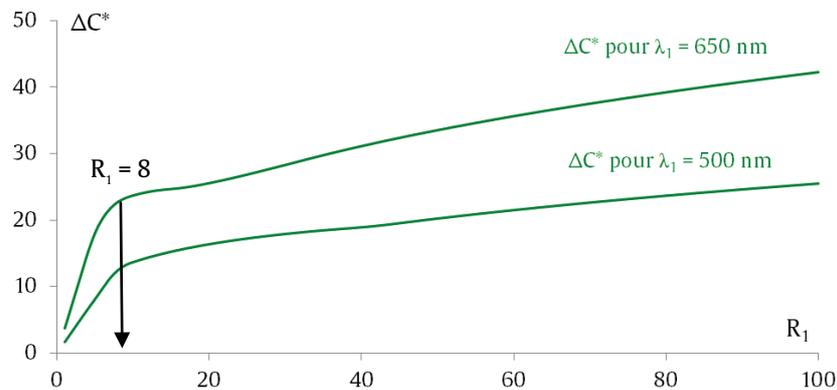


Fig. 4.10 - Influence de  $R_1$  sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  calculé avec LED et halogène pour  $\sigma_1 = 20$  nm, et pour  $\lambda_1 = 500$  nm et  $\lambda_1 = 650$  nm

Le sens de variation des coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  avec  $R_1$  dépend de la longueur d'onde centrale  $\lambda_1$  du pic.  $\lambda_1$  influence fortement les valeurs trichromatiques X, Y et Z, et donc leur différence dans le calcul des  $a^*$  et  $b^*$ . Les variations de  $\Delta C^*$  dues au changement d'illuminant ne sont pas évidentes a priori pour les deux valeurs de  $\lambda_1$ .  $\Delta C^*$  croît faiblement avec la réflectance  $R_1$  pour  $\lambda_1 = 500$  nm, alors que, pour  $\lambda_1 = 650$  nm, elle croît d'abord très rapidement jusqu'à  $R_1 = 8$  pour suivre ensuite une évolution plus lente.  $\Delta C^*$  est toujours plus élevé à 650 nm qu'à 500 nm (Fig. 4.10).

Dans le cas où les pigments utilisés sont bleu-vert (cas  $\lambda_1 = 500$  nm), il est nécessaire de les choisir clairs ( $R_1$  le plus élevé possible) pour obtenir  $\Delta C^*$  élevé. En revanche, s'ils sont rouges (cas  $\lambda_1 = 650$  nm), il est possible de choisir des pigments rouge sombre tant que  $R_1 > 8$ .

4.4.1.2 Influence de  $\lambda_1$

Au vu des équations Eq. (2.29), Eq. (2.30) et Eq.(4.4), il est clair que l'influence de  $\lambda_1$  sur les coordonnées trichromatiques est analytiquement assez complexe. En témoignent les variations des graphes représentant l'évolution des composantes  $L^*a^*b^*$  et des écarts de chrominance en fonction de  $\lambda_1$  pour un pic étroit (Fig. 4.11a) de largeur à mi-hauteur  $L_1 = 24$  nm ( $\sigma_1 = 10$  nm), et pour un pic large (Fig. 4.11b) avec  $L_1 = 165$  nm ( $\sigma_1 = 70$  nm). La réflectance maximale a été fixée arbitrairement à 50, puisque nous avons montré précédemment qu'elle entraîne des variations monotones des coordonnées  $L^*a^*b^*$  et de leurs différences calculées entre les deux illuminants.

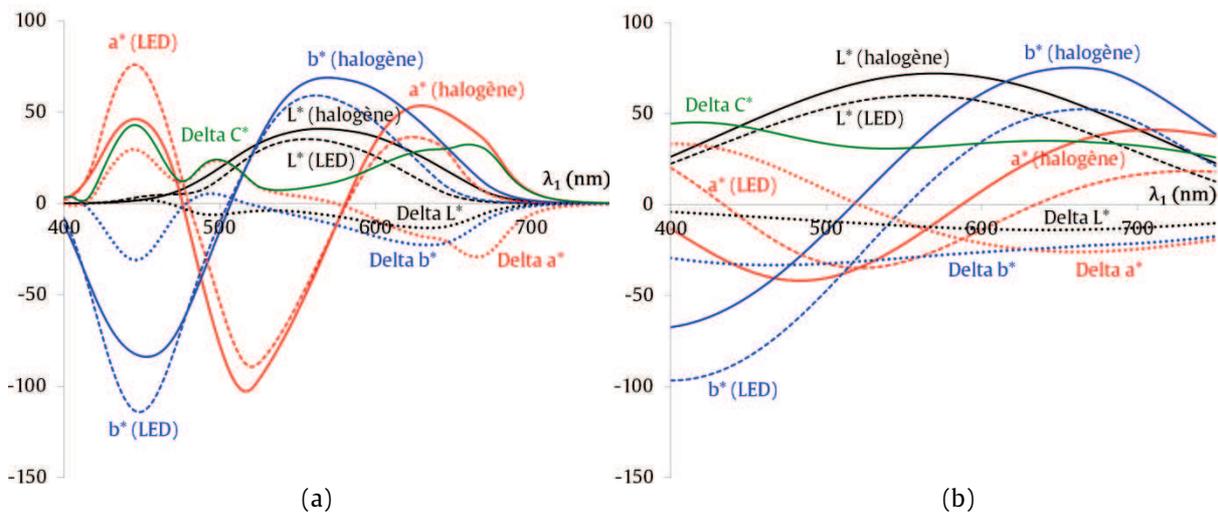


Fig. 4.11 - Influence de  $\lambda_1$  sur les coordonnées  $L^*a^*b^*$  calculées avec LED et halogène et sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  : (a), pour  $R_1 = 50$  et  $\sigma_1 = 10$  nm ; (b), pour  $R_1 = 50$  et  $\sigma_1 = 70$  nm

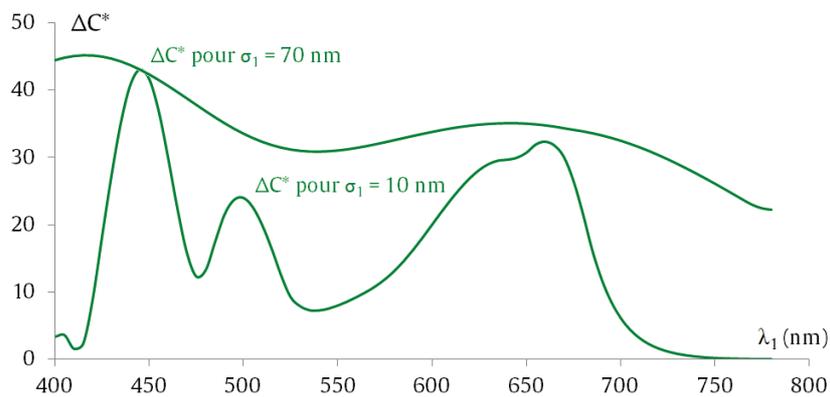


Fig. 4.12 - Influence de  $\lambda_1$  sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  calculé avec LED et halogène pour  $R_1 = 50$ , et pour  $\sigma_1 = 10$  nm et  $\sigma_1 = 70$  nm

Nous pouvons remarquer (Fig. 4.11a) que  $a^*$  et  $b^*$  ont quasiment les mêmes variations pour les deux illuminants dans le cas d'un pic étroit, ces variations étant cependant complexes.

Elles dépendent fortement de la longueur d'onde centrale du pic, conformément à la définition de l'espace  $L^*a^*b^*$ . Ces variations dépendent de l'illuminant : pour  $\lambda_1 = 450$  nm, les valeurs absolues de  $a^*$  et  $b^*$  pour la LED sont plus importantes que pour l'halogène, alors que ce phénomène s'inverse lorsque le pic se déplace vers des longueurs d'onde plus élevées. Cela implique au final une forme complexe des courbes d'écart  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  et donc  $\Delta C^*$ , qui présente plusieurs maxima locaux (Fig. 4.11a). Ces variations en fonction  $\lambda_1$  tendent à s'estomper lorsque l'on augmente fortement la largeur du pic (Fig. 4.11b).  $\Delta C^*$  devient quasiment une fonction décroissante de  $\lambda_1$  pour  $\sigma_1 = 70$  nm (Fig. 4.12). Le pic de réflectance s'élargissant, sa dérivée par rapport à  $\lambda_1$  diminue en moyenne, ce qui rend les coordonnées trichromatiques, calculées par intégration sur tout le spectre visible, moins sensibles aux variations de  $\lambda_1$ . Bien que les évolutions des  $L^*a^*b^*$  en fonction de  $\lambda_1$  soient différentes pour un pic étroit et un pic large, il semble que l'écart maximal de chrominance soit atteint pour  $\lambda_1 \in [400 ; 500]$  nm dans les deux cas (Fig. 4.12). Cela permet de justifier le choix de  $\lambda_1 = 450$  nm, alors qu'en section 4.4.1.1 nous avons choisi  $\lambda_1 = 500$  nm.

#### 4.4.1.3 Influence de $\sigma_1$

Les équations Eq. (2.29), Eq. (2.30) et Eq.(4.4) laissent également supposer des variations complexes des coordonnées  $L^*a^*b^*$  avec  $\sigma_1$ . Nous déterminons l'évolution des  $L^*a^*b^*$  et écarts en chrominance en fonction de  $\sigma_1$  pour un pic proche des bleus (Fig. 4.13a) de longueur d'onde centrale  $\lambda_1 = 450$  nm, et pour un pic proche des rouges avec  $\lambda_1 = 650$  nm (Fig. 4.13b). La réflectance maximale  $R_1$  est toujours fixée à 50.

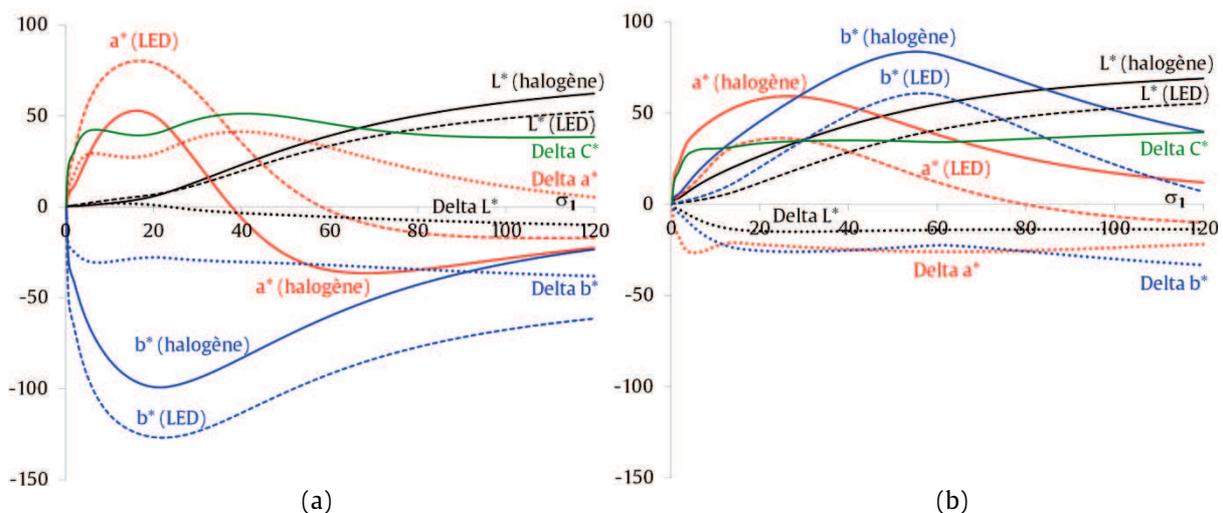


Fig. 4.13 - Influence de  $\sigma_1$  sur les coordonnées  $L^*a^*b^*$  calculées avec LED et halogène et sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  : (a), pour  $R_1 = 50$  et  $\lambda_1 = 450$  nm ; (b), pour  $R_1 = 50$  et  $\lambda_1 = 650$  nm

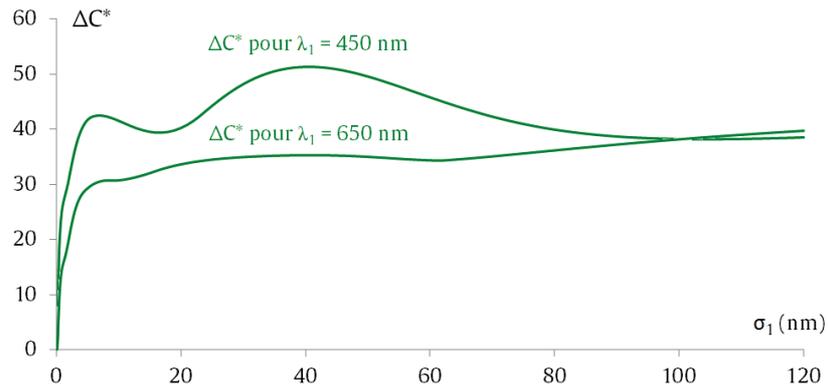


Fig. 4.14 - Influence de  $\sigma_1$  sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  calculé avec LED et halogène pour  $R_1 = 50$ , et pour  $\lambda_1 = 450$  nm et  $\lambda_1 = 650$  nm

Pour un pic de faible longueur d'onde (450 nm), nous observons (Fig. 4.13a) que les coordonnées  $a^*$  et  $b^*$ , calculées avec la source halogène, diminuent fortement en valeur absolue lorsque le pic s'élargit au-delà de  $\sigma_1 > 20$  nm. En effet, le spectre de réflectance centré à 450 nm du matériau se rapproche de celui du blanc de référence à mesure que le pic s'élargit. Or le point de blanc référence (100, 0, 0) de l'espace  $L^*a^*b^*$  est lui-même défini avec la source halogène. L'élargissement du pic à 450 nm désature donc la couleur.

Nous remarquons également que  $\Delta a^*$  et  $\Delta b^*$ , et donc  $\Delta C^*$ , semblent atteindre des valeurs seuils pour  $\sigma_1 > 80$  nm, caractéristiques de l'écart de couleur liés uniquement à la nature des illuminants. La LED apparaît de fait plus « bleue » ( $\Delta b^* < 0$  en Fig. 4.13 a et b) par rapport à l'éclairage halogène. L'écart  $\Delta C^*$  devient à peu près indépendant de  $\sigma_1$  pour  $\sigma_1 > 80$  nm.

L'évolution de l'écart  $\Delta C^*$  entre illuminants en fonction de la largeur du pic révèle des différences entre les cas  $\lambda_1 = 450$  nm et  $\lambda_1 = 650$  nm seulement pour les largeurs  $\sigma_1 < 80$  nm. Lorsque le pic s'élargit suffisamment, nous pouvons en conclure que  $\Delta C^*$  ne dépend pratiquement plus de la position du pic. Ces résultats traduisent le couplage entre les paramètres  $\lambda_1$  et  $\sigma_1$  dans les variations de  $\Delta C^*$ .  $\Delta C^*$  est à peu près indépendant de  $\sigma_1$  et de  $\lambda_1$  pour un pic de réflectance de largeur  $\sigma_1 > 80$  nm.

#### 4.4.1.4 Recherche de l'écart maximal de chrominance

Nous avons identifié que  $\Delta C^*$  est une fonction strictement croissante de  $R_1$ . Cette variable ne nous intéresse donc pas dans la recherche du maximum de  $\Delta C^*$ , et nous la prendrons constante égale à 50. Le cas d'une largeur à mi-hauteur pour  $\sigma_1$  supérieur à 120 nm correspond quasiment au cas d'un spectre de réflectance constant. La recherche du maximum

parmi les points critiques de la fonction  $\Delta C^*$  ( $\lambda_1, \sigma_1$ ) sur le compact  $[400 ; 800] \times [0 ; 120]$  conduit à un système non-linéaire de deux équations intégrales compliquées. Le calcul des dérivées partielles de  $\Delta C^*$  ajoute en effet des termes dépendant de la longueur d'onde dans les définitions intégrales déjà complexes des coordonnées  $a^*$  et  $b^*$ . La résolution formelle de ce système ne faisant pas l'objet de ce travail de thèse, nous déterminons donc numériquement, en maillant le compact avec un pas de 5 nm pour les deux paramètres  $\lambda_1$  et  $\sigma_1$ , la valeur du maximum de  $\Delta C^*$  et le couple  $(\lambda_1, \sigma_1)$  en lequel il est atteint.

**Résultat**  $\Delta C^* = 51,3$  pour  $(R_1, \lambda_1, \sigma_1) = (50, 455 \text{ nm}, 41 \text{ nm})$

Ce résultat fort est a posteriori logique. L'écart de chrominance  $\Delta C^*$  résulte d'une différence de couplage entre un pic de réflectance du matériau et l'émission différente des deux illuminants. La source halogène a une émission correspondant à celle d'un corps noir (fonction continue large) alors que la LED a un pic d'excitation à 450 nm de faible largeur. La plus grande variation de chromatisme pour ces sources est obtenue lorsque le spectre de réflectance du pigment (Fig. 4.15) correspond exactement au pic d'excitation de la LED. Le deuxième pic d'émission de la LED à 550 nm, moins intense et plus large, ne donne pas de métamérisme aussi marqué.

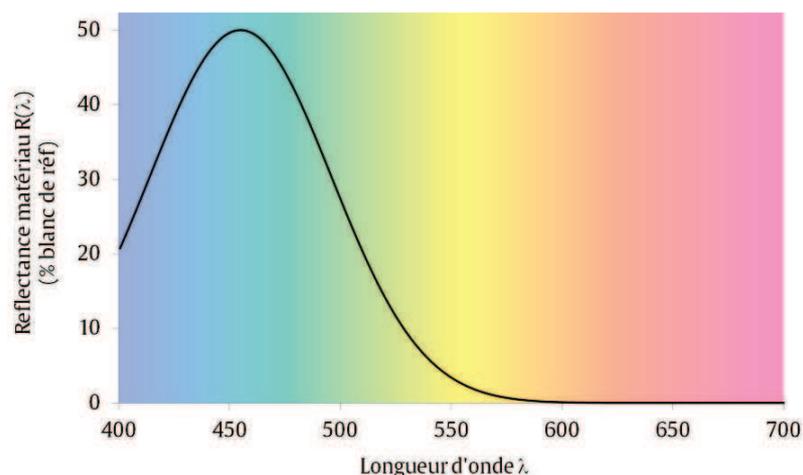


Fig. 4.15 - Spectre de réflectance matériau monomodal donnant  $\Delta C^*$  maximum

La partie suivante traite le cas d'un spectre de réflectance bimodal, plus proche des propriétés des matériaux réels, avec l'ajout d'un deuxième pic au pic de paramètres  $(R_1, \lambda_1, \sigma_1) = (50, 455 \text{ nm}, 41 \text{ nm})$  permettant de maximiser  $\Delta C^*$ .

#### 4.4.2 Calcul de $\Delta C^*$ pour un matériau à spectre de réflectance gaussien bimodal

Le cas plus élaboré que nous traitons à présent est celui d'un matériau modèle donc le spectre de réflectance présente deux pics gaussiens indépendants (Fig. 4.16), qui peuvent s'interpénétrer, et dont l'équation (Eq.(4.6)) est définie par la donnée des 6 paramètres ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ) en utilisant les mêmes notations que dans la partie précédente (section 4.4.1).

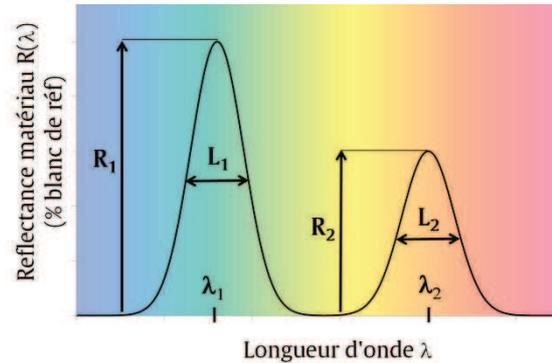


Fig. 4.16 - Spectre de réflectance bimodal du matériau modèle

$$R(\lambda) = \max \left[ R_1 \exp \left( -\frac{(\lambda - \lambda_1)^2}{2 \sigma_1^2} \right), R_2 \exp \left( -\frac{(\lambda - \lambda_2)^2}{2 \sigma_2^2} \right) \right] \quad \text{Eq.(4.6)}$$

Afin de déterminer le nouvel écart maximal de chrominance avec ce matériau modèle, nous adoptons une approche perturbative. Nous connaissons la solution dans le cas d'un spectre unimodal, prise comme situation de référence, et nous observons les variations autour de cette situation liées à l'introduction d'un deuxième pic de réflectance défini par trois nouveaux paramètres ( $R_2$ ,  $\lambda_2$ ,  $\sigma_2$ ). De même qu'en 4.4.1, nous allons faire varier chaque paramètre individuellement, en tenant compte des effets couplés entre paramètres sur les variations de  $\Delta C^*$ . Les couples suivants seront considérés :

- Variation de  $\Delta C^*$  en fonction de  $R_2$  pour deux longueurs d'onde :  $\lambda_2 = 500 \text{ nm}$  et  $\lambda_2 = 650 \text{ nm}$   
et deux largeurs de pic :  $\sigma_2 = 10 \text{ nm}$  et  $\sigma_2 = 70 \text{ nm}$
- Variation de  $\Delta C^*$  en fonction de  $\lambda_2$  pour deux largeurs de pic :  $\sigma_2 = 10 \text{ nm}$  et  $\sigma_2 = 70 \text{ nm}$
- Variation de  $\Delta C^*$  en fonction de  $\sigma_2$  pour deux longueurs d'onde :  $\lambda_2 = 450 \text{ nm}$  et  $\lambda_2 = 650 \text{ nm}$

##### 4.4.2.1 Influence de $R_2$

En raison de la présence du premier pic gaussien fixé en section 4.4.1, l'influence de  $R_2$  sur les coordonnées trichromatiques dépendent nécessairement de la position et de la forme du second pic par rapport au premier. Nous pouvons envisager un premier cas d'étude où le deuxième pic peut être proche du premier (Fig. 4.17a) ou être très différent (Fig. 4.18).

- 🌈 Lorsque le deuxième pic est proche du premier, plusieurs cas peuvent être rencontrés. Un deuxième pic étroit ( $\sigma_2 = 10 \text{ nm}$ ) et centré à  $500 \text{ nm}$  (Fig. 4.17a) sera confondu avec le premier et ne sera pas détecté si sa réflectance  $R_2$  est inférieure à une certaine

valeur ( $R_2 \sim 30$ ). Au-delà, seule la composante  $a^*$  sera affectée. L'incidence d'un pic large ( $\sigma_2 = 70$  nm) apparaîtra dès les plus faibles valeurs de réflectance  $R_2$  en affectant toutes les composantes colorimétriques (Fig. 4.17b). En particulier,  $\Delta C^*$  est maximal pour  $R_2 = 0$  (valeur maximale de 51,3 pour le premier pic seul), et décroît à l'apparition du second pic large.

Lorsque le second pic est situé à 650 nm (Fig. 4.18), les mêmes évolutions générales sont observées avec un changement colorimétrique apparaissant dès les plus faibles valeurs de réflectance  $R_2$ .

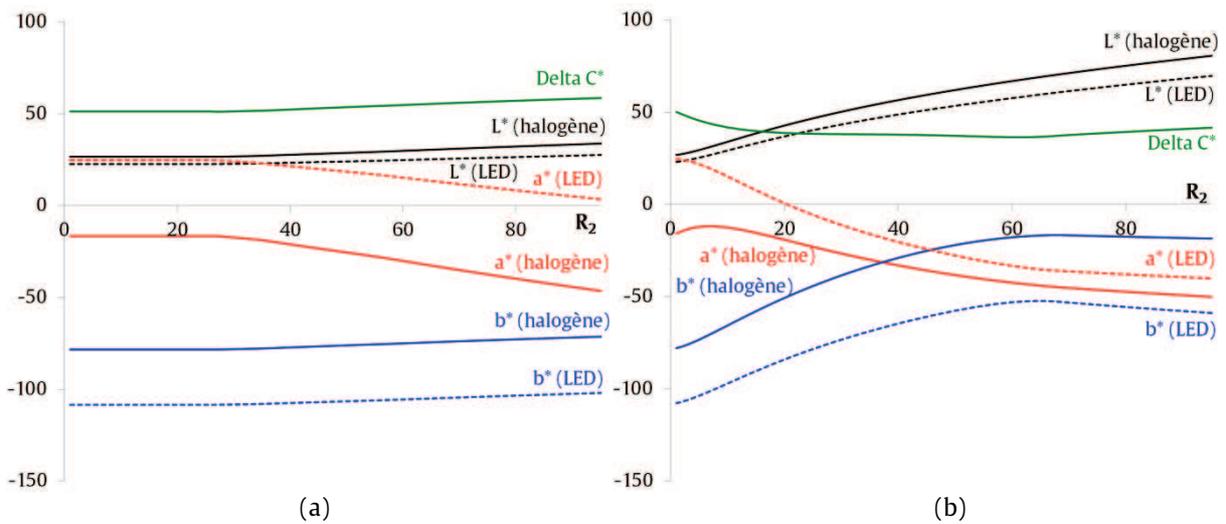


Fig. 4.17 - Influence de  $R_2$  sur les coordonnées  $L^*a^*b^*$  calculées avec LED et halogène et sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  : (a), pour  $\lambda_2 = 500$  nm et  $\sigma_2 = 10$  nm ; (b), pour  $\lambda_2 = 500$  nm et  $\sigma_2 = 70$  nm

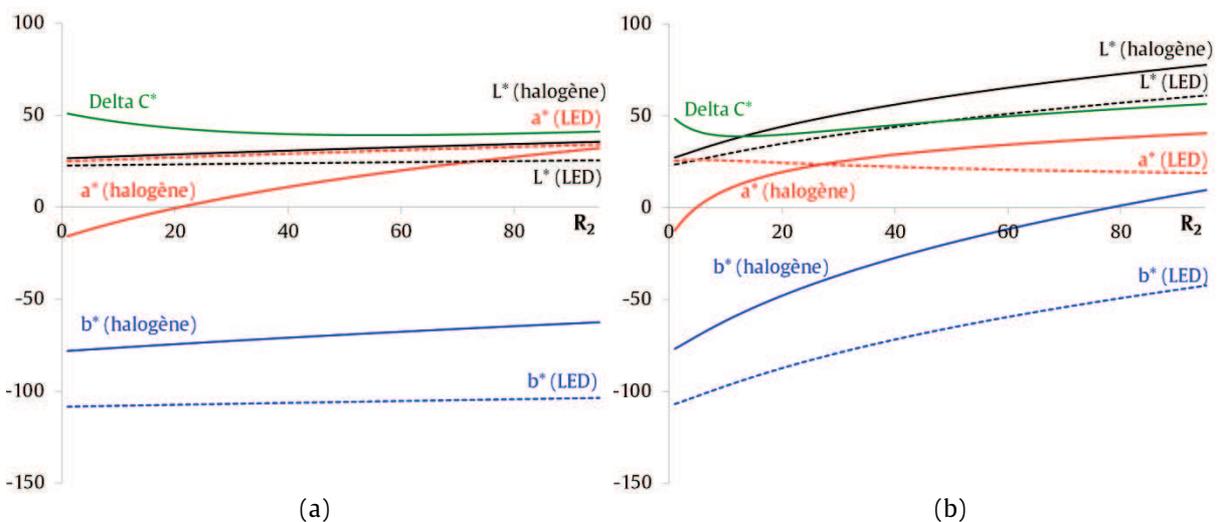


Fig. 4.18 - Influence de  $R_2$  sur les coordonnées  $L^*a^*b^*$  calculées avec LED et halogène et sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  : (a), pour  $\lambda_2 = 650$  nm et  $\sigma_2 = 10$  nm ; (b), pour  $\lambda_2 = 650$  nm et  $\sigma_2 = 70$  nm

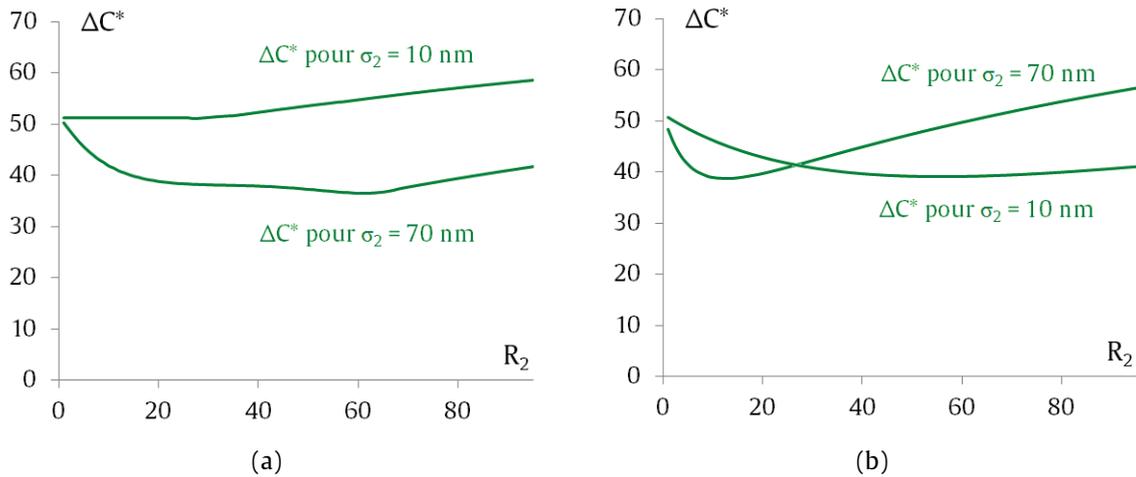


Fig. 4.19 - Influence de  $R_2$  sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  calculé avec LED et halogène pour  $\sigma_2 = 10$  nm et  $\sigma_2 = 70$  nm, et pour : (a),  $\lambda_2 = 500$  nm ; (b),  $\lambda_2 = 650$  nm

Si les variations de  $\Delta C^*$  ne sont pas monotones dans tous les cas (Fig. 4.19), il semble en revanche que le maximum ne soit jamais atteint, et qu'il faille borner le domaine de variation de  $R_2$  pour que la simulation garde un sens physique. Le blanc de référence ayant une réflectance quasi-constante de valeur proche de 100, nous considérerons que, parmi les cas étudiés, celui de la Fig. 4.17a (ou Fig. 4.19a, avec  $\sigma_2 = 10$  nm) permet d'atteindre un écart de chrominance maximal ( $\Delta C^* = 58,5$ ) pour  $R_2 = 90$ .

Intéressons-nous désormais aux variations des  $L^*a^*b^*$  avec le couple  $(\lambda_2, \sigma_2)$ .

#### 4.4.2.2 Influence de $\lambda_2$

Nous retrouvons le même comportement que pour l'effet de  $\lambda_1$  sur le premier pic. Les variations de  $L^*a^*b^*$  avec  $\lambda_2$  sont loin d'être monotones (Fig. 4.20) et présentent plusieurs extrema locaux, quelle que soit la largeur  $\sigma_2$ . Ces variations sont plus complexes pour un pic étroit : cela est cohérent avec la définition intégrale des coordonnées  $L^*a^*b^*$  (section 2.5.3). Des variations importantes de  $a^*$  et  $b^*$  du matériau sont donc attendues si le deuxième pic étroit est centré sur  $\lambda_2$  dans les rouges ( $\lambda_2 \in [650 ; 750]$  nm), domaine dans lequel les luminances des sources sont très différentes (Fig. 4.3). L'analyse des graphes (Fig. 4.20a) confirme cependant l'observation du paragraphe précédent : l'écart  $\Delta C^*$  maximal semble être plutôt atteint pour  $\lambda_2$  voisine de 450 nm, ce qui donnera un bleu profond sous les deux illuminants ( $b^*_{LED} < b^*_{halo} \ll 0$ ). Nous remarquons d'ailleurs que cette valeur de  $\lambda_2$  coïncide avec celle de la longueur d'onde centrale du premier pic (455 nm).

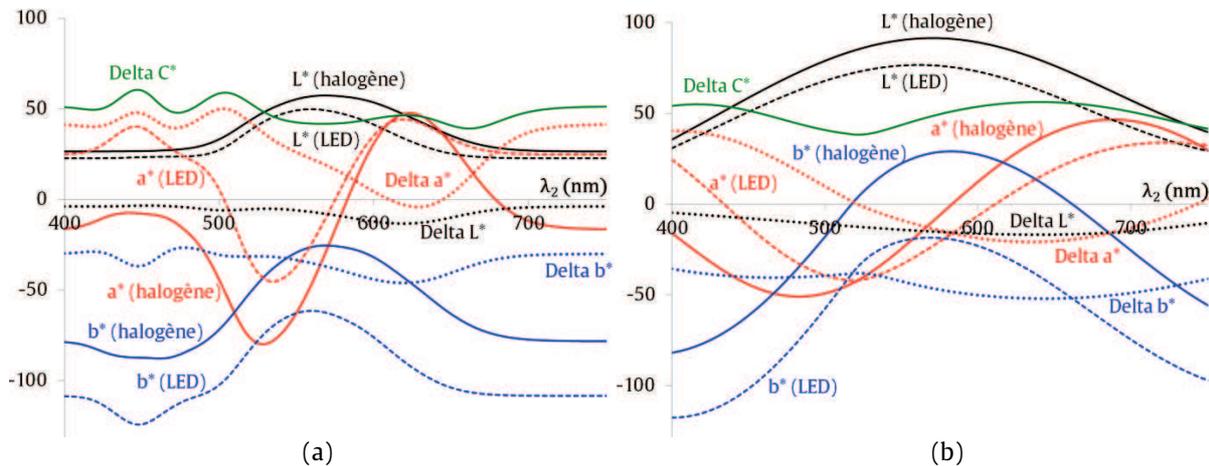


Fig. 4.20 - Influence de  $\lambda_2$  sur les coordonnées  $L^*a^*b^*$  calculées avec LED et halogène et sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  : (a), pour  $R_2 = 90$  et  $\sigma_2 = 10$  nm ; (b), pour  $R_2 = 90$  et  $\sigma_2 = 70$  nm

La largeur du pic ne semble pas modifier en moyenne les valeurs de  $\Delta C^*$  en fonction de  $\lambda_2$ , qui fluctuent autour de 50 dans les deux cas (Fig. 4.21). Elargir le pic augmente en revanche considérablement la luminance du matériau sous les deux illuminants, particulièrement pour  $\lambda_2$  voisine de 580 nm (Fig. 4.20b). L'écart de luminance  $\Delta L^*$  reste cependant suffisamment faible au voisinage de 450 nm, où  $\Delta C^*$  est maximal, pour que cela ait une influence sur l'écart de couleur  $\Delta E^*$  maximal (Eq.(4.3)).

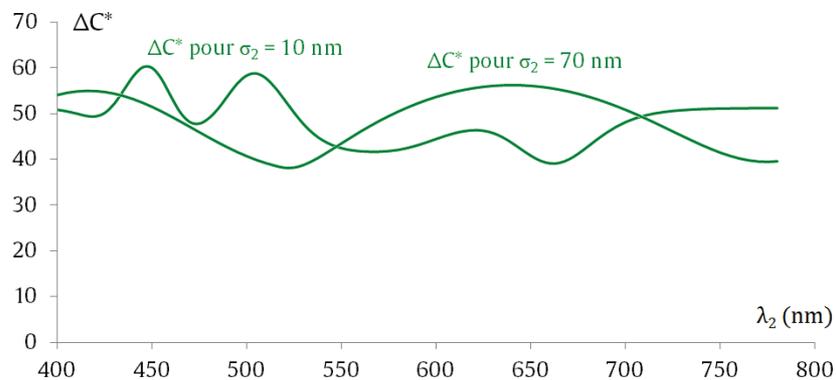


Fig. 4.21 - Influence de  $\lambda_2$  sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  calculé avec LED et halogène pour  $R_2 = 90$ , et pour  $\sigma_2 = 10$  nm et  $\sigma_2 = 70$  nm

#### 4.4.2.3 Influence de $\sigma_2$

De même, les variations des coordonnées  $L^*a^*b^*$  avec  $\sigma_2$  ne sont pas monotones. Quelle que soit  $\lambda_2$ , nous remarquons (Fig. 4.22 et Fig. 4.23) que  $\Delta C^*$  ne dépend pratiquement plus de  $\sigma_2$  à partir d'une certaine valeur, dépendante de  $\lambda_2$ . Il semble en revanche que la valeur maximale de  $\Delta C^*$  soit atteinte plutôt pour  $\lambda_2$  proche de 450 nm, et pour un paramètre de forme  $\sigma_2$  de valeur moyenne environ 40 nm.

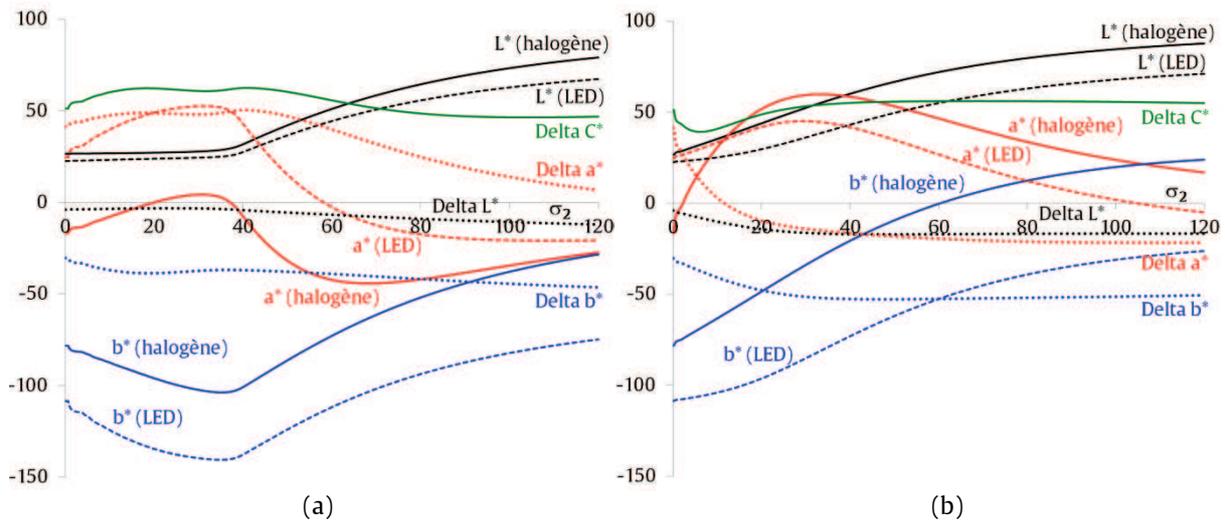


Fig. 4.22 - Influence de  $\sigma_2$  sur les coordonnées  $L^*a^*b^*$  calculées avec LED et halogène et sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  : (a), pour  $R_2 = 90$  et  $\lambda_2 = 450$  nm ; (b), pour  $R_2 = 90$  et  $\lambda_2 = 650$  nm

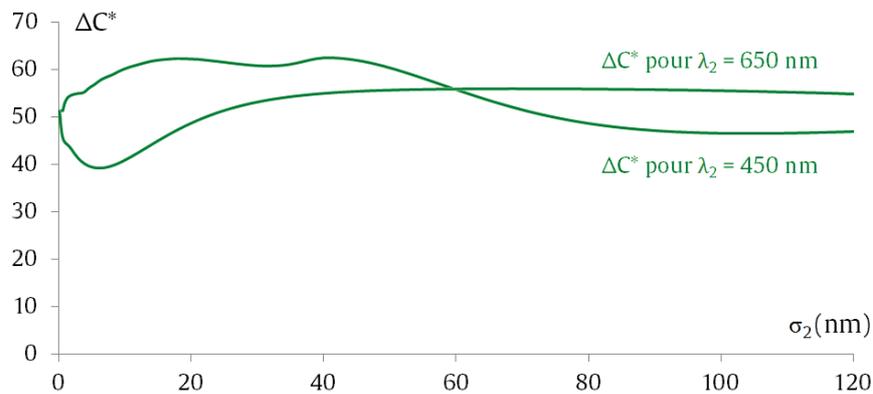


Fig. 4.23 - Influence de  $\sigma_2$  sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  calculé avec LED et halogène pour  $R_2 = 90$ , et pour  $\lambda_2 = 450$  nm et  $\lambda_2 = 650$  nm

#### 4.4.2.4 Recherche de l'écart maximal de chrominance

Par une méthode similaire à la section 4.4.1, nous confirmons les observations qualitatives précédentes, par la détermination du couple  $(\lambda_2, \sigma_2)$  en nm donnant un  $\Delta C^*$  maximal, en maillant le compact  $[400 ; 800] \times [0 ; 120]$  avec un pas de 5 nm pour les deux paramètres  $\lambda_2$  et  $\sigma_2$ . Nous pouvons représenter ce résultat (Fig. 4.24) en déterminant l'évolution des  $\Delta C^*_{\max}(\sigma_2)$  en fonction de  $\lambda_2$ , et  $\Delta C^*(\lambda_2)$  en fonction de  $\sigma_2$  : on notera cependant que les courbes ne sont pas continues sur le compact, car il s'agit des deux projections des maxima d'une fonction de deux variables. Le couple  $(\lambda_2, \sigma_2)$  recherché apparaît clairement, indiqué par les flèches rouges (Fig. 4.24).

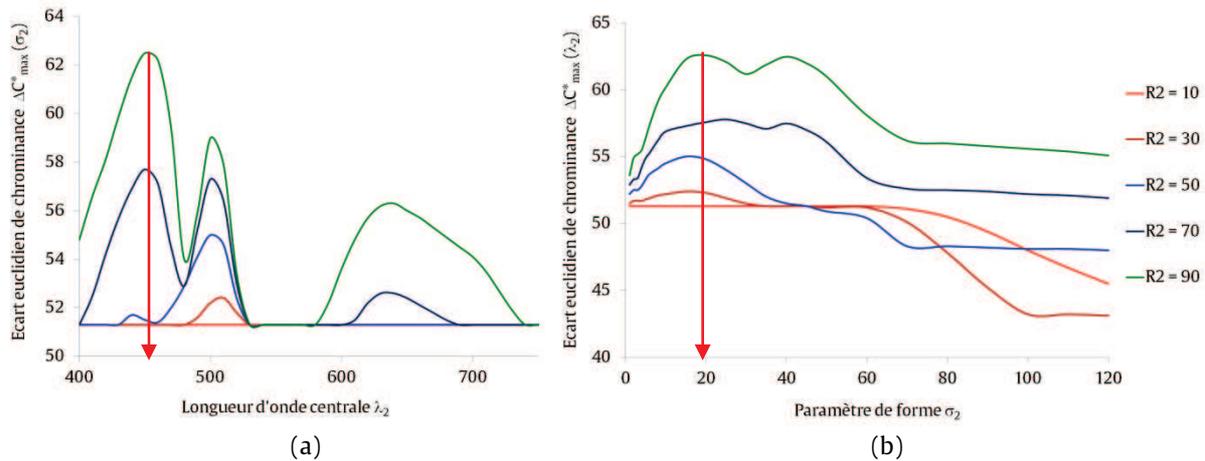


Fig. 4.24 - Courbes projetées des écarts de chrominance pour différentes réflectances  $R_2$  :  
 (a),  $\max_{[0;120]} \Delta C^* (\sigma_2)$  en fonction de  $\lambda_2$  ; (b),  $\max_{[400;800]} \Delta C^* (\lambda_2)$  en fonction de  $\sigma_2$

Les deux pics du spectre bimodal permettant d'atteindre l'écart maximal de chrominance (Fig. 4.25) sont quasiment centrés à la même longueur d'onde, voisine de 450 nm. Deux solutions pour  $\sigma_2$  donnent des résultats très proches à une décimale près pour le maximum de  $\Delta C^*$  :  $\sigma_2 = 19$  nm ( $\Delta C^* = 62,8$ ), et  $\sigma_2 = 41$  nm ( $\Delta C^* = 62,7$ ). Notons que cette valeur de  $\sigma_2$  correspond exactement au paramètre de forme du premier pic. De nouveau avec l'ajout du second pic, le changement chromatique au passage de l'halogène à la LED résulte d'un couplage fort entre le spectre de réflectance du matériau et le pic d'excitation de la LED.

**Résultat**  $\Delta C^* = 62,8$  et  $\Delta E^* = 62,9$  pour  $(R_1, \lambda_1, \sigma_1, R_2, \lambda_2, \sigma_2) = (50, 455, 41, 90, 447, 19)$

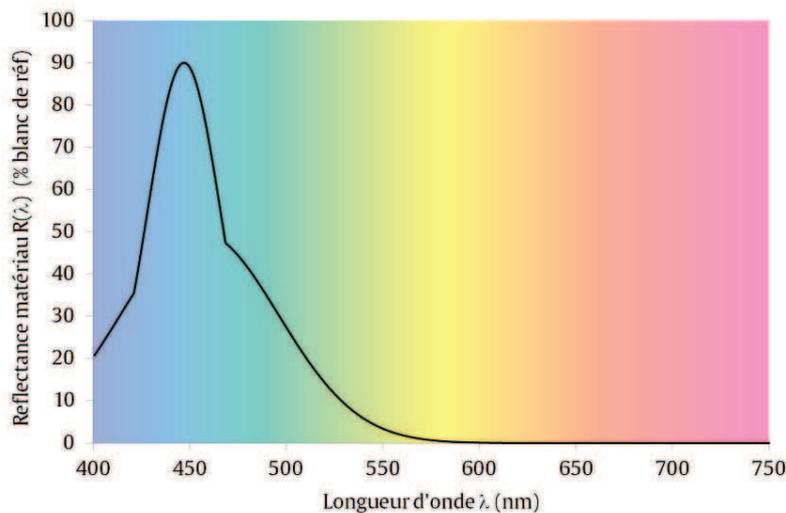


Fig. 4.25 - Spectre de réflectance gaussien bimodal du matériau modèle donnant  $\Delta C^*$  maximal avec  $(R_1, \lambda_1, \sigma_1, R_2, \lambda_2, \sigma_2) = (50, 455, 41, 90, 447, 19)$

#### 4.4.3 Conclusions de l'analyse de variation chromatique par $\Delta C^*$

- Si le pic de la LED est l'élément-clé pour maximiser l'écart, c'est bien en raison de la très faible émission de l'halogène aux faibles longueurs d'onde (Fig. 4.3). Le choix d'un matériau dont le spectre correspond à la Fig. 4.25 permet en réalité d'exagérer les différences qui existent déjà entre les spectres des deux illuminants. Le choix des sources est donc primordial au départ pour obtenir un effet marqué. La modélisation nous montre par ailleurs que cet effet peut être modulé en changeant la nature de la LED et la position centrale de son pic d'excitation. Elle permet de quantifier l'écart maximal de chrominance potentiellement atteint par l'utilisation des deux sources choisies, mais peut sans restriction s'appliquer à d'autres illuminants.
- La valeur maximale de  $\Delta C^*$  est néanmoins à considérer avec prudence, car elle est fortement liée au couple  $(R_1, R_2)$  que nous avons arbitrairement pris égal à  $(50, 90)$ , l'essentiel de notre travail étant de comprendre l'influence de chaque paramètre d'un spectre à deux pics sur les variations de  $L^*a^*b^*$  et sur l'écart de chrominance  $\Delta C^*$ . Ce sont les mêmes paramètres qui permettent de maximiser simultanément  $\Delta C^*$  et  $\Delta E^*$ .
- Nous pouvons également remarquer que les valeurs de  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont très proches de la longueur d'onde de réponse maximale des cônes S (bleus) et d'excitation de la source LED. Ce résultat est a posteriori logique puisque, numériquement, la couleur est définie par la donnée de trois entités : l'illuminant, le matériau et l'observateur (le capteur). Pour maximiser  $\Delta C^*$ , il faut donc que le maximum de réponse de l'un des cônes coïncide avec le maximum de réflectance du matériau, et qu'ils soient en adéquation avec le maximum d'émission de l'une des sources seulement.
- Les deux écarts de chrominance  $\Delta C^*$  et de couleur  $\Delta E^*$  doivent cependant être considérés dans une approche liée à l'usage du matériau et donc à sa perception par l'observateur. La modélisation, basée sur une approche quantitative avec  $\Delta C^*$ , a permis de comprendre du point de vue spectral comment choisir le matériau et les sources de lumière pour maximiser  $\Delta C^*$ . Il s'agit de valider dans la partie suivante si l'écart  $\Delta C^*$  maximal calculé est en effet jugé comme ayant le meilleur changement colorimétrique.



#### 4.4.4 Perception de la couleur du matériau modèle

L'espace colorimétrique  $L^*a^*b^*$  est un espace extrêmement utilisé dans la littérature scientifique, dont un très grand nombre des références de notre travail. Il permet notamment une certaine facilité de lecture puisqu'il s'agit d'un espace métrique ayant pour origine le blanc, doté de deux axes définis par les trois couleurs primaires et le jaune et de l'axe noir-blanc. Il a été également construit pour être uniforme du point de vue de la perception. Notre choix de l'espace  $L^*a^*b^*$  pour l'analyse de la couleur repose essentiellement sur l'argument d'uniformité, qui confère ainsi à l'espace  $L^*a^*b^*$  les propriétés mathématiques d'un espace euclidien, très pratique pour l'analyse scientifique. Néanmoins, il semble que la propriété d'uniformité ne soit pas vérifiée pour des points très distants du blanc de référence, c'est-à-dire pour des couleurs très saturées. En témoignent les résultats  $L^*a^*b^*$  (Fig. 4.26) du matériau modèle à spectre de réflectance bimodal déterminé en section 4.4.2 et qui maximise  $\Delta C^*$ .

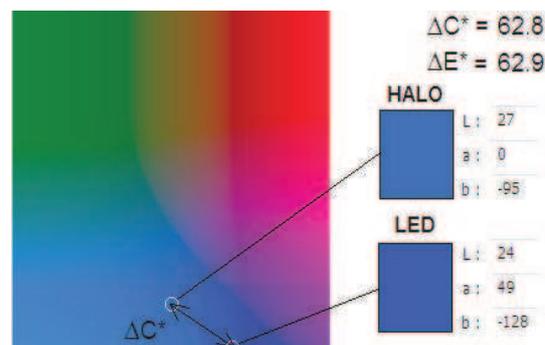


Fig. 4.26 -  $\Delta C^*$  maximal représenté dans l'espace  $(a^*, b^*)$  pour  $L^* = 27$  et  $L^* = 24$

Alors que l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  est maximal, la couleur du matériau correspond, dans les deux conditions d'éclairage, à des bleus qui ne semblent pas très différents du point de vue perception de la couleur. Leurs coordonnées  $L^*a^*b^*$  diffèrent fortement (Fig. 4.26). Le calcul des distances euclidiennes ne prend en effet pas en compte la saturation des couleurs, c'est-à-dire la position du vecteur de changement de couleur dans l'espace. Une des perspectives de ce travail serait de définir un paramètre fonction de la saturation, autre que  $\Delta C^*$ , qui quantifierait mieux le changement de couleur perçus.

La détermination du maximum de  $\Delta C^*$  conduit à un spectre de réflectance (Fig. 4.25) qui ne se rapproche pas d'un matériau réel et ne permet pas d'obtenir une variation de couleur satisfaisante du point de vue perception. L'étude analytique précédente (section 4.4.2) a cependant permis de montrer que l'augmentation de  $\lambda_2$  conduit à des variations considérables de  $a^*$  et  $b^*$ ,  $\lambda_1$  étant fixé à 455 nm. On s'attend alors à ce qu'une augmentation de la distance  $|\lambda_1 - \lambda_2|$  séparant les longueurs d'onde centrales des deux pics d'un spectre bimodal permette d'obtenir des variations de couleur marquées. C'est le cas par exemple du

matériau modèle dont le spectre est défini en Fig. 4.27, avec  $\lambda_2 = 630$  nm suffisamment élevé, mais pas trop pour rester dans la zone de perception des cônes L (cônes sensibles aux rouges, d'après Fig. 2.51). La variation colorimétrique perçue (Fig. 4.28) est tout à fait satisfaisante. Bien que les valeurs de  $R_1$  et  $R_2$  soient très différentes, ce type de spectre bimodal se rapproche du spectre de l'échantillon violet dont le changement de couleur perçue est marqué (section 4.3.2). Dans ce cas,  $\Delta C^* = 52,8$  (Fig. 4.28) est inférieur à  $\Delta C^*_{\text{maxi}} = 62,8$  (section 4.4.2). L'écart colorimétrique semble pourtant plus marqué, car les points chromatiques (Fig. 4.28) se situent dans des régions de l'espace moins saturées. Le vecteur dans le plan ( $a^*$ ,  $b^*$ ) est positionné de telle sorte qu'il traverse des régions de forte variation colorimétrique. Ceci conduit à des réponses spectrales  $L(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \text{cmf}(\lambda)$  (recalculées à partir de Eq. (2.29)) extrêmement différentes pour l'observateur selon la condition d'éclairage (Fig. 4.28). Le signal est maximum pour les cônes L et moyen pour les cônes S sous l'illuminant de référence halogène, alors qu'il devient maximum pour les cônes S et de même amplitude moyenne pour les cônes L lorsque l'on passe à l'illuminant LED.

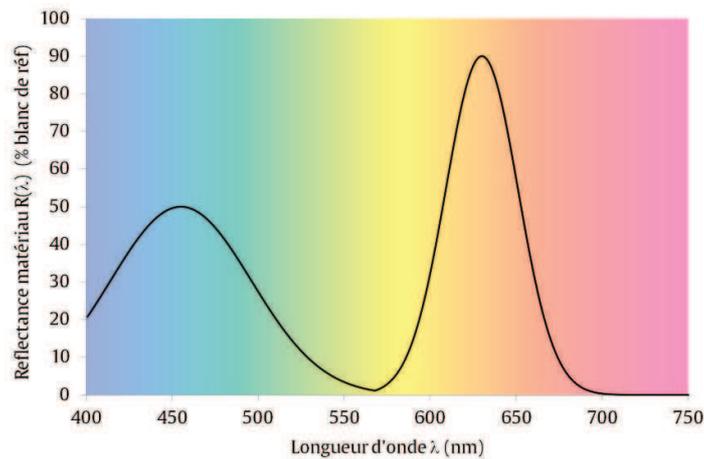


Fig. 4.27 - Spectre de réflectance bimodal avec  $(R_1, \lambda_1, \sigma_1, R_2, \lambda_2, \sigma_2) = (50, 455, 41, 90, 630, 21)$

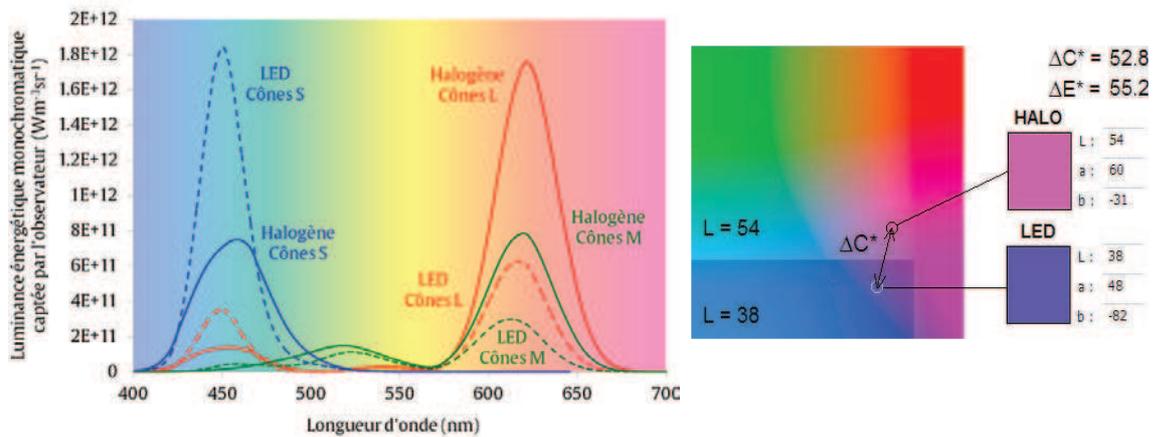
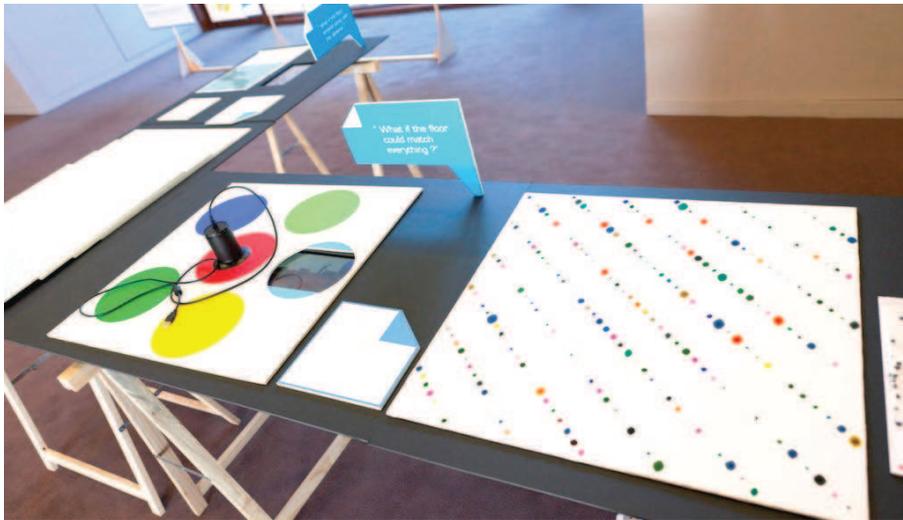


Fig. 4.28 - Signal capté par l'observateur (cônes de l'œil) et représentation dans l'espace ( $a^*$ ,  $b^*$ ) pour  $L^* = 54$  et  $L^* = 38$  de l'écart de chrominance  $\Delta C^*$  pour le matériau de la Fig. 4.27

## 4.5 Conclusions : recommandations pour le design

- Les observations précédentes (sections 4.4.1 et 4.4.2) ont permis de mettre en évidence le rôle des paramètres  $R_1$  et  $R_2$ . Afin d'obtenir des changements de couleur avec illuminants significatifs, le design du matériau devra privilégier l'usage de pigments à haute réflectance, et par conséquent les matériaux clairs, et ce quelle que soit la teinte.
- La modélisation a confirmé notre intuition (section 4.3.2) que le choix des illuminants est essentiel au départ. Le calcul du maximum de  $\Delta C^*$  permet de conclure si le choix des deux illuminants est judicieux ou non. Un maximum très faible ( $\Delta C^* < 10$ ) donnera en effet de très mauvais résultats, et ce quel que soit le type de pigment. Cette approche doit être complétée par l'analyse des spectres d'émission dans le visible des deux illuminants. Ils doivent être différents, en ce sens que, dans le meilleur des cas, le maximum d'émission de l'un doit correspondre au minimum d'émission de l'autre et inversement.
- Les résultats de la méthode maximisant la norme  $\Delta C^*$  du vecteur métamérisme ne sont pas suffisants pour conclure quant à l'effet perçu. La modélisation a permis de mettre en évidence la nécessité d'une approche spectrale pour comprendre le phénomène. Nous avons identifié (section 4.3.2) une variabilité au niveau de la perception selon la position et la direction du vecteur dans l'espace  $L^*a^*b^*$ . Cette variabilité repose essentiellement sur le choix des deux illuminants et du pigment. Pour que l'effet de changement de couleur soit marqué, il est nécessaire de favoriser le couplage entre spectres de réflectance du pigment et spectre d'émission des sources, ainsi qu'avec la réponse de l'observateur [145]. Les spectres des échantillons réels rouge et violet (section 4.2.3) confirment ces conclusions.



(La recherche par le design, DCIP-EnsadLab, 2009-2012)

# CHAPITRE 5

## APPLICATION A LA RECHERCHE PAR LE DESIGN DE MATERIAU A CHANGEMENT CHROMATIQUE

<b>5.1</b>	<b>Validation macroscopique de l'effet visuel.....</b>	<b>192</b>
5.1.1	Présentation de la boîte à lumières.....	192
5.1.2	Validation expérimentale du changement de couleur.....	194
5.1.3	Simulation de l'influence de la distance à grande échelle.....	197
5.1.3.1	<i>Cas n°1 : déplacement de l'une des sources.....</i>	<i>197</i>
5.1.3.2	<i>Cas n°2 : déplacement du matériau.....</i>	<i>200</i>
5.1.3.3	<i>Discussion.....</i>	<i>201</i>
<b>5.2</b>	<b>Interactions sol/lumière : le design comme vecteur d'innovation.....</b>	<b>202</b>
5.2.1	Une approche singulière par le design : la réflexion sur l'usage.....	203
5.2.1.1	<i>Phase de divergence : état de l'art.....</i>	<i>203</i>
5.2.1.2	<i>Phase de convergence : interactions matériaux de sol/lumières.....</i>	<i>204</i>
5.2.1.3	<i>Quelle expérience des produits dérivés du concept ?.....</i>	<i>206</i>
5.2.2	Le revêtement à changement chromatique : un produit innovant ?.....	208
5.2.3	En quoi notre approche design favorise-t-elle l'inventivité ?.....	210
<b>5.3</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>213</b>

## Introduction

Le travail de thèse s'est concentré jusqu'alors sur l'analyse scientifique et la compréhension de l'influence du volume, de la surface et du type de lumière sur la couleur du matériau. Ce travail a ainsi permis d'identifier des leviers permettant d'obtenir une variabilité d'aspect. De nombreuses solutions techniques sont offertes par les produits actuels tels que les pigments à effets [146] mais la seule variabilité possible avec les pigments à effet est obtenue par modification des angles d'incidence et d'observation, ce qui est relativement limité. L'application du travail de thèse envisage la variabilité d'aspect comme interaction du matériau avec l'environnement lumineux.

Nous avons donc pris le parti d'exploiter le métamérisme des pigments analysés en Chapitre 4, et de transformer ce phénomène habituellement vu comme un inconvénient en atout essentiel permettant la variabilité. L'application vise ainsi à concevoir un matériau pour le sol qui donne l'impression de changer d'aspect (couleur et motifs) en fonction de l'ambiance lumineuse.

En lien avec les chapitres précédents, le Chapitre 5 aborde le changement d'échelle, qui entraîne une modification de l'angle d'observation des matériaux colorés et le passage de sources collimatées de lumière (GSC) à un éclairage diffus et local. Les sources halogène et LED blanche sont identiques à celles caractérisées dans le Chapitre 4, et sont placées dans la boîte à lumières (section 5.1.1). Nous validerons d'abord, dans cet environnement réel à taille humaine, les changements de couleur (section 5.1.2) à l'appui de photographies (quantitatif) et de résultats de perception par l'œil (qualitatif). Puis nous simulerons (section 5.1.3) l'influence sur le changement de couleur de la distance source - matériau de sol dans un espace habité plus grand que la boîte à lumières.

Nous savons que les résultats scientifiques des Chapitres 2, 3 et 4 permettent de comprendre et maîtriser la couleur des matériaux. La seconde partie du Chapitre 5 ne vise donc, en aucune façon, à justifier les apports de notre démarche scientifique dans le choix de l'esthétique du matériau d'application. Au contraire, si le chapitre s'intitule « application au design de matériau à changement chromatique », c'est qu'il doit aborder la problématique de conception et de recherche par le design, qui dépasse largement les seules questions d'esthétique et de maîtrise de l'aspect visuel. Nous reviendrons donc sur la démarche qui a conduit à la définition du concept de revêtement de sol qui s'accorde à l'ambiance lumineuse d'un espace.

La seconde partie du Chapitre 5 tentera de donner des éléments de réponse à la question suivante :

*En quoi notre approche par le design des problématiques d'interactions matériaux/lumières dans le cadre d'un travail de thèse est-elle singulière par rapport à l'existant, et conduit-elle à la conception d'un produit innovant ?*

Proposer à notre niveau un nouveau modèle ou une nouvelle méthode de conception dépasse largement le cadre de nos objectifs. Nous cherchons plutôt à confronter dans un premier temps (section 5.2.1) notre démarche empirique avec des méthodes existantes : la génération d'idées et de concepts dans le processus traditionnel de conception réglée, et le raisonnement de conception par le processus plus récent de design-thinking (ou « pensée-design »). Nous montrerons en quoi elle diffère ou au contraire se rapproche de ces deux visions, qui placent le designer dans des positions radicalement opposées : l'une (conception réglée) en aval du processus de conception, et l'autre (design-thinking) tout à fait en amont.

Il s'agira ensuite (section 5.2.2) de définir le périmètre du terme « innovation » dans notre travail, et d'expliquer en quoi le concept et la solution de revêtement de sol associée sont innovants. Quelques éléments précisant l'usage envisagé pour certains segments de marché permettront de mieux comprendre l'intérêt et la portée innovante du matériau à changement chromatique.

Nous montrerons en finalité (section 5.2.3) comment notre approche interdisciplinaire par le design a pu être un catalyseur dans la proposition de concepts et de prototypes innovants en termes d'interactions matériaux de sol/lumières.

## 5.1 Validation macroscopique de l'effet visuel

Les écarts chromatiques  $\Delta C^*$  et  $\Delta E^*$  liés au changement de source lumineuse ont été calculés en Chapitre 4 pour les différents pigments. Nous avons confronté ces valeurs avec une approche liée à la perception des couleurs exprimées dans l'espace  $L^*a^*b^*$ . Il ressortait de cette analyse que les paramètres  $\Delta C^*$  et  $\Delta E^*$  étaient nécessaires mais non suffisants pour traduire précisément le changement de couleur perçu. Ce résultat a été confirmé par la simulation avec un matériau modèle (section 4.4). Nous cherchons à présent à nous rapprocher de la perception réelle afin de valider les changements de couleur que nous avons précédemment identifiés. Une boîte à lumières a donc été construite à cet effet, équipée des mêmes sources lumineuses utilisées dans le Chapitre 4. La variation chromatique sera alors caractérisée dans cette boîte, quantitativement par un appareil photo numérique calibré, et qualitativement par différents observateurs. Nous traiterons finalement le cas d'un espace dont les dimensions sont nettement supérieures à celles de la boîte. Le but sera de comprendre de quelle façon la distance, définie dans cet espace entre les sources lumineuses et le matériau, influence le changement de couleur. Nous reviendrons alors, pour simplifier l'analyse, vers le calcul des paramètres  $\Delta C^*$  et  $\Delta L^*$ , qui permettront d'obtenir un ordre de grandeur des variations en  $L^*a^*b^*$  avec la distance. Des recommandations pour le design et l'emplacement du matériau par rapport aux sources seront proposées.

### 5.1.1 Présentation de la boîte à lumières

Nous avons construit à l'Ensad avec l'équipe DCIP une boîte (Fig. 5.1a) de taille humaine (surface au sol carrée de 2,4 x 2,4 m<sup>2</sup> et hauteur de 2,3 m d'après Fig. 5.1b) permettant de valider à l'échelle macroscopique la variation chromatique des échantillons contenant chacun des cinq pigments (section 1.4.1.1). Deux paires de sources lumineuses (halogène et LED blanche) sont disposées au plafond, l'une au centre, et l'autre en périphérie. Ceci permet d'observer l'effet de l'angle d'incidence de la lumière sur la couleur des échantillons. La position centrale des sources correspond à un éclairage normal à la surface de l'échantillon. Nous traitons dans ce chapitre le cas de sources ponctuelles placées dans une boîte aux parois réfléchissantes (blanches). Les échantillons sont de taille centimétrique, non représentatifs d'un revêtement de sol complet. D'où cette analyse intermédiaire par rapport à une vraie pièce. C'est une mise en situation pour transposer les acquis des chapitres précédents dans un domaine plus grand.

La structure de cette boîte repose sur l'utilisation de tasseaux de bois permettant la fixation de plaques de PVC extrudé de couleur blanche (Fig. 5.2). Nous avons vérifié en colorimétrie que le PVC constituant les parois de la boîte est bien achromatique.

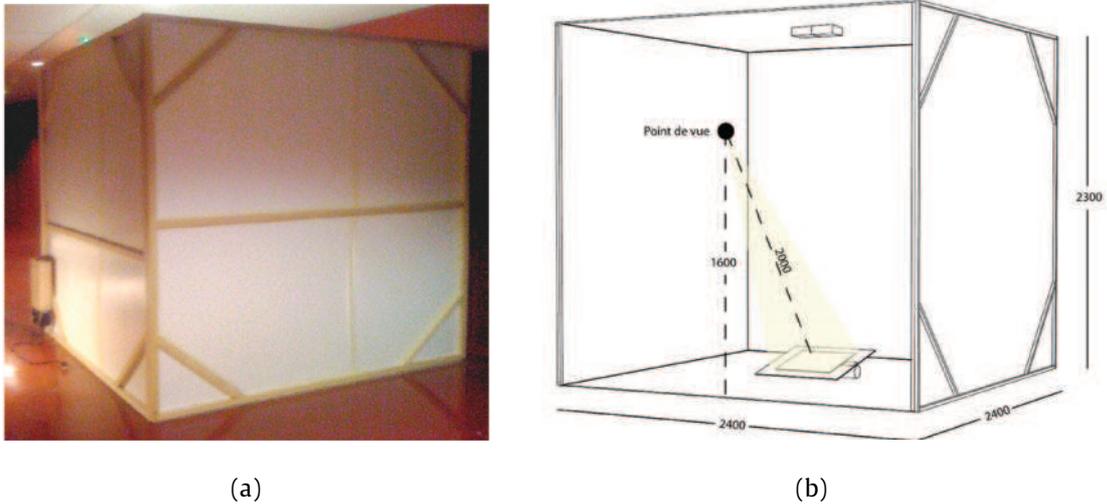


Fig. 5.1 - Boîte à lumières : (a), Photographie de la boîte réelle ; (b), Schéma dimensionné

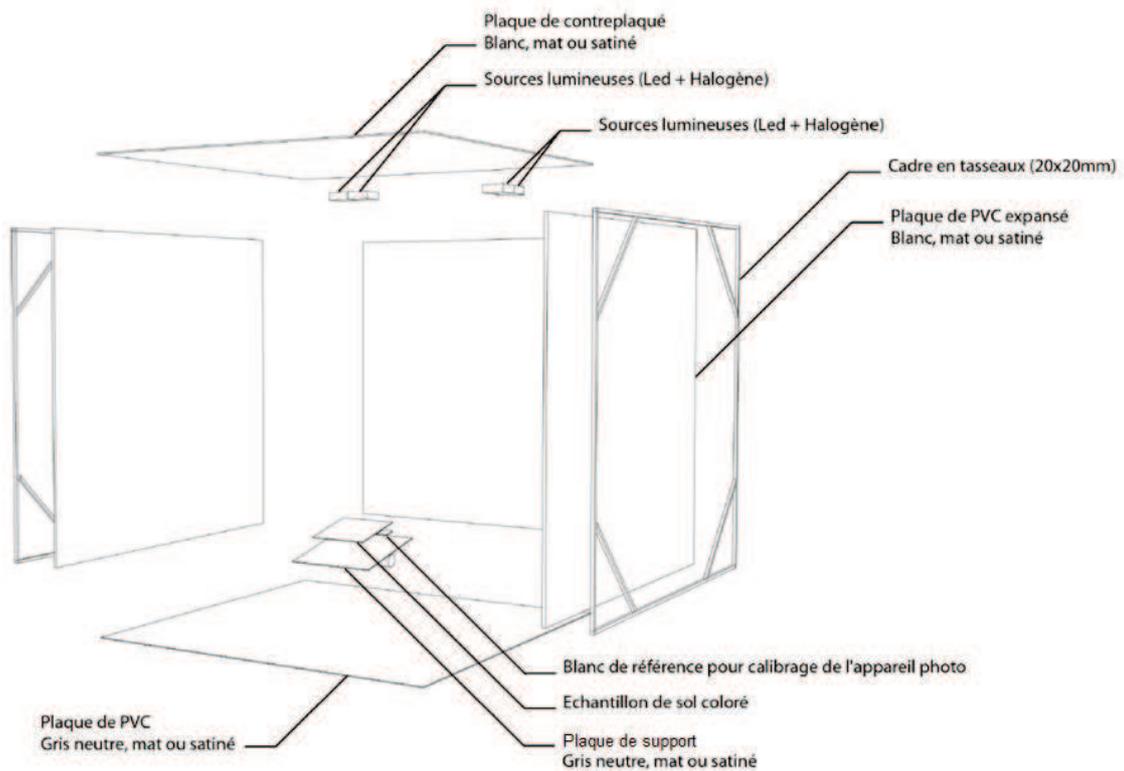


Fig. 5.2 - Vue schématique éclatée de la boîte à lumières

La boîte est composée de cinq parois fixes et d'une porte permettant l'accès à l'intérieur. Cette porte est percée d'une ouverture à 1,60 m de hauteur (Fig. 5.1b) destinée à l'observation de l'échantillon par l'œil ou par l'objectif de l'appareil photo monté sur trépied. La distance entre l'objectif et l'échantillon correspond à 2 m (Fig. 5.1b). Par analogie avec les méthodes de mesures des Chapitres 2 et 4, la balance des blancs du capteur de l'appareil photo (Fig. 5.3a) est effectuée en lumière halogène. L'ouverture, le grandissement et le temps de pose sont maintenus constants pour tous les échantillons observés. Un exemple de positionnement de l'échantillon est présenté en Fig. 5.3b. Les résultats photographiques sont présentés dans la section suivante.

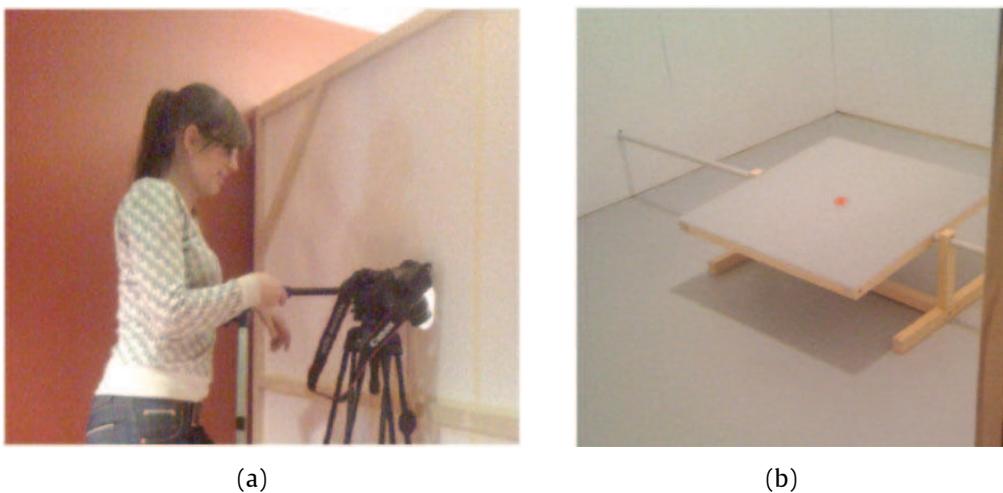


Fig. 5.3 - Boîte à lumières : (a), Positionnement de l'appareil photo ; (b), Echantillon observé

### 5.1.2 Validation expérimentale du changement de couleur

Les photographies de chaque échantillon (Fig. 5.4) aux deux incidences lumineuses (centrale et latérale) montrent que le changement de couleur avec la source dépend fortement du pigment considéré. Comme en section 4.3.2, ce sont les pigments rouge, violet et jaune qui donnent les effets les plus marqués. Les échantillons olive et vert observés avec l'éclairage LED semblent cependant plus clairs que leur couleur équivalente mesurée en spectro-colorimétrie (section 4.3.2). Mais le changement de couleur apparaissant sur les photographies des échantillons vert et olive (Fig. 5.4 a et e) est assez modéré lorsqu'on le compare à ceux des échantillons rouge, violet et jaune. Nous retrouvons de nouveau le décalage chromatique du blanc vers le bleu clair dû au type de LED utilisée, bien que cette source soit caractérisée comme source de lumière blanche.

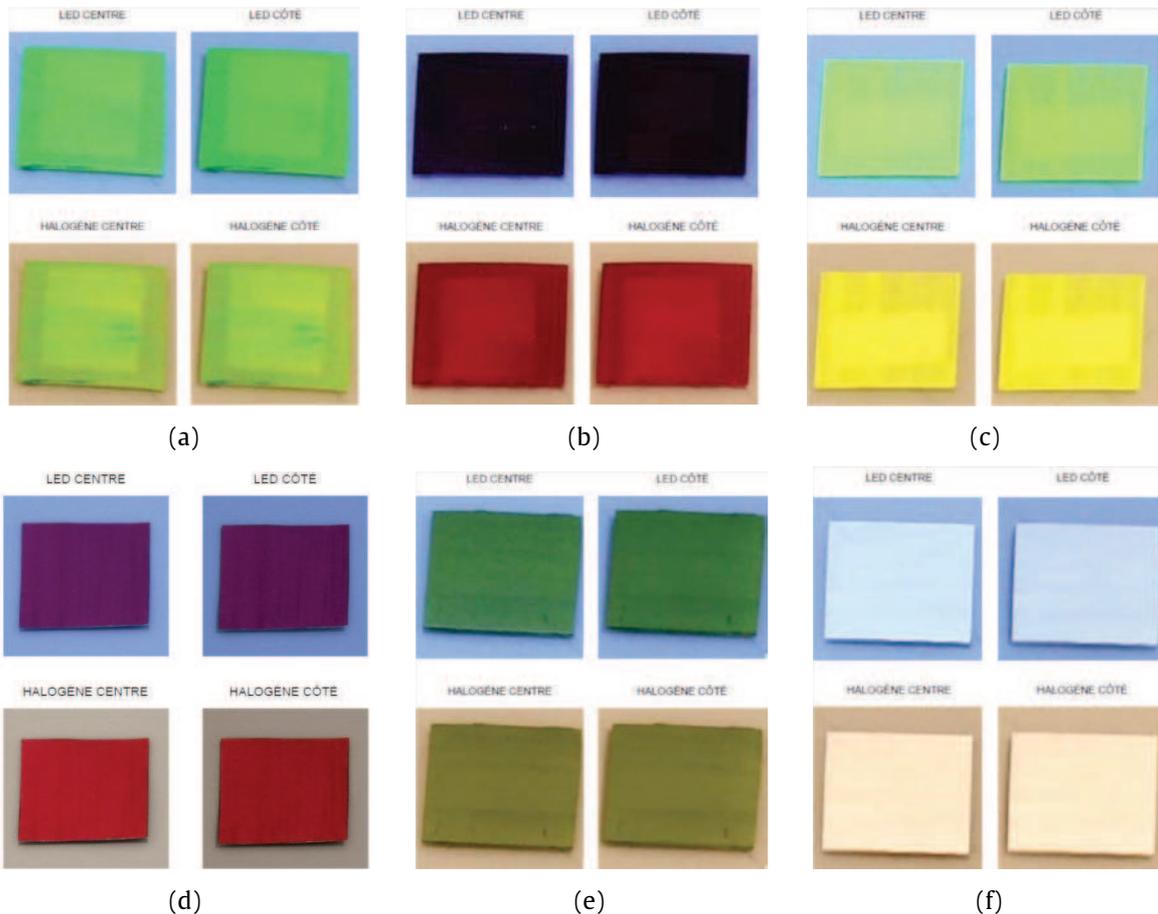


Fig. 5.4 - Variations chromatiques des échantillons colorés en fonction des illuminants :  
 (a), Vert ; (b), Violet ; (c), Jaune ; (d), Rouge ; (e), Olive ; (f), Blanc

La variation d'angle entre les deux positions des sources est inférieure à  $30^\circ$  ( $27,5^\circ$  calculés d'après la géométrie de la boîte). Cette faible variation ne permet pas, pour aucun des échantillons colorés, d'obtenir des différences d'aspect marquées entre les deux angles d'incidence des sources. Les échantillons sont en effet très mats. D'après les résultats du Chapitre 3 sur matériaux calandrés et grainés, cet aspect est très probablement lié aux fortes pentes de rugosités de surface des échantillons colorés. L'effet de l'angle d'incidence est donc marginal comparé au métamérisme des pigments colorés.

Nous expliquerons en section 5.2, la démarche de conception par le design d'un matériau à changement chromatique utilisant ces pigments. Afin de nous rapprocher de l'aspect du prototype que nous proposerons à l'issue de ces travaux, nous donnons deux photographies de revêtements graphiques obtenus à partir des pigments colorés [145]. Ces deux revêtements sont observés avec les deux sources de lumières. Le changement de couleur est flagrant, notamment pour le matériau utilisant les pigments rouge et jaune (Fig. 5.5b). Ce changement semble même plus marqué pour les revêtements avec motifs (Fig. 5.5) que dans le cas des échantillons colorés observés seuls (Fig. 5.4).

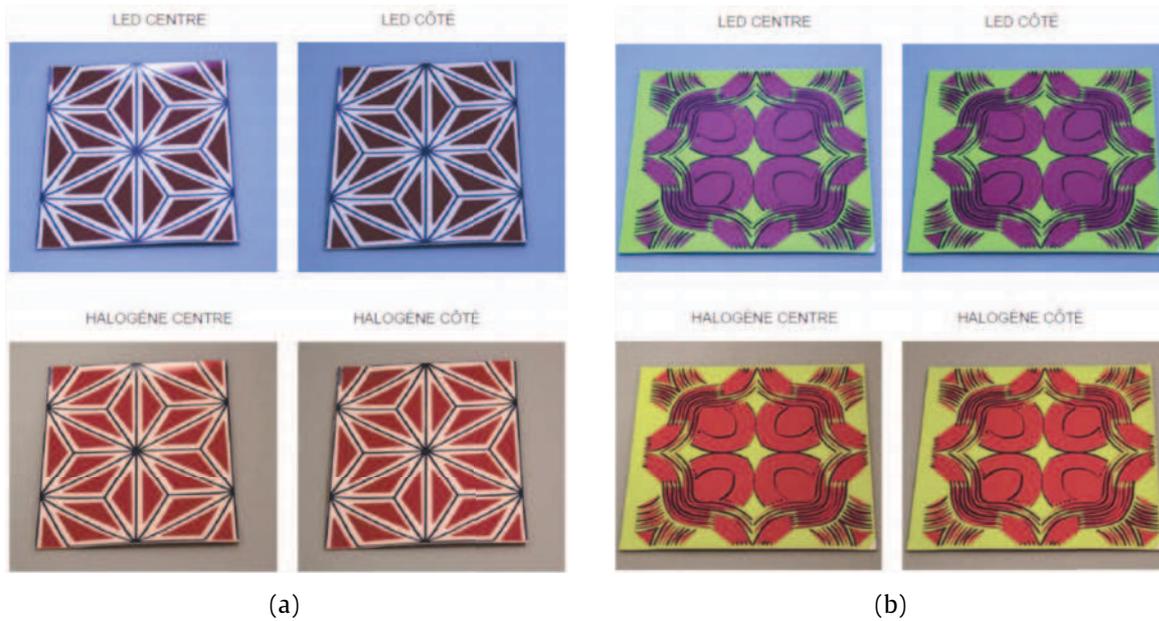


Fig. 5.5 - Variations chromatiques des prototypes de revêtement en fonction de l'illuminant :  
 (a), Matériau avec pigments violet et blanc ; (b), Matériau avec pigments rouge et jaune

Nous avons également observé des variations chromatiques à l'œil nu. Si les photographies obtenues à partir de l'appareil photo calibré présentent des résultats marqués, l'évaluation qualitative à l'œil révèle que les changements chromatiques des échantillons seuls semblent moins forts. Le fonctionnement du capteur de l'appareil photo, en effet, n'est pas directement transposable par rapport à celui de l'œil humain [2]. Cependant, le changement de couleur des matériaux avec motifs colorés apparaît très marqué à l'œil comme sur les photographies. Nous pensons que la juxtaposition des couleurs fortement métamères renforce, par inductions chromatiques mutuelles [147], la perception de changement de couleur par l'œil humain. Un exemple d'induction chromatique, proposé par le Pr. Shevell à la conférence AIC 2012 [148], est donné en Fig. 5.6 : dans les deux images, les couleurs des mots « Thank » et « You » sont en réalité identiques, mais apparaissent très différentes à l'œil par induction mutuelles des couleurs. Le motif joue donc un rôle important du point de vue de l'effet perçu.

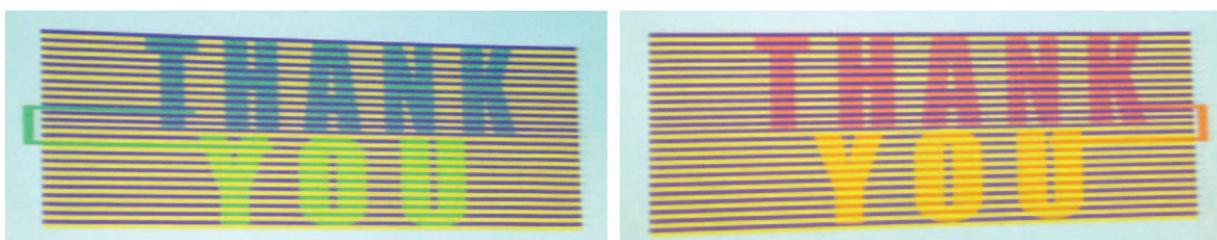


Fig. 5.6 - Illustration du phénomène d'induction chromatique [148]



### 5.1.3 Simulation de l'influence de la distance à grande échelle

Dans une approche liée à l'usage du matériau interagissant avec la lumière, il importe de considérer sa position dans l'espace par rapport aux sources lumineuses. La position du matériau est susceptible d'influencer sa perception par l'utilisateur. De la même manière, le déplacement de l'une des sources modifie l'environnement lumineux du matériau, influençant également sa perception. Reprenons l'hypothèse de source de lumière ponctuelle pour l'halogène et la LED blanche, dont les spectres ont été déterminés en section 4.2.2. L'échantillon coloré observé est de taille suffisamment petite devant la distance source-matériau pour être supposé également ponctuel. La distance source-matériau est simplement définie comme la distance euclidienne entre deux points de l'espace. Nous cherchons alors à analyser dans cette partie comment la position relative des deux sources indépendantes, par rapport au matériau, influence son changement de couleur. Afin de simplifier l'analyse, nous ne traiterons ce problème que par le calcul des normes  $\Delta C^*$  et  $\Delta E^*$  du vecteur de changement chromatique dans l'espace  $L^*a^*b^*$ . Nous avons vu (section 4.3.2) que la seule norme n'était pas suffisante pour caractériser le métamérisme. Elle permet néanmoins d'obtenir un ordre de grandeur des variations de l'effet avec la distance source-matériau.

Les mesures de radiométrie sur l'émission des sources ne font pas l'objet de ce travail de thèse : nous supposons de fait, comme c'est souvent le cas dans la littérature [149], que le rayonnement des sources est isotrope. Les LED, bien qu'ayant un faible angle d'émission, sont souvent assemblées avec une lentille fortement diffusante [143] de manière à être utilisées comme source d'éclairage dans l'habitat. Le calcul des coordonnées  $L^*a^*b^*$  fait intervenir le spectre de la source correspondant à l'éclairement du matériau. L'éclairement (défini en 3.2.1) est homogène à une puissance surfacique. On montre alors facilement par conservation de l'énergie (la surface d'une sphère de rayon  $r$  étant  $4\pi r^2$ ) que l'éclairement reçu par le matériau décroît avec le carré de la distance source-matériau. Nous traiterons le cas du matériau modèle à spectre bimodal défini par :  $(R_1, \lambda_1, \sigma_1, R_2, \lambda_2, \sigma_2) = (50, 455, 41, 90, 630, 21)$ . Ce matériau donnait un changement de couleur perçu très marqué (section 4.4.4).

#### 5.1.3.1 Cas n°1 : déplacement de l'une des sources

Supposons la source halogène située à une distance  $D$  fixe du matériau. A cette distance  $D$ , les coordonnées  $L^*a^*b^*$  du matériau sont celles qui ont été calculées précédemment en 4.4.4. La LED est initialement positionnée à une distance  $d_1$  de ce matériau, représenté par un disque coloré (Fig. 5.7), puis nous l'éloignons du matériau jusqu'à par exemple  $d_2 = 2d_1$ .

Supposons que  $d_1$  a été choisie pour que les  $L^*a^*b^*$  du même matériau éclairé avec la LED soient également identiques aux valeurs déterminées en 4.4.4.

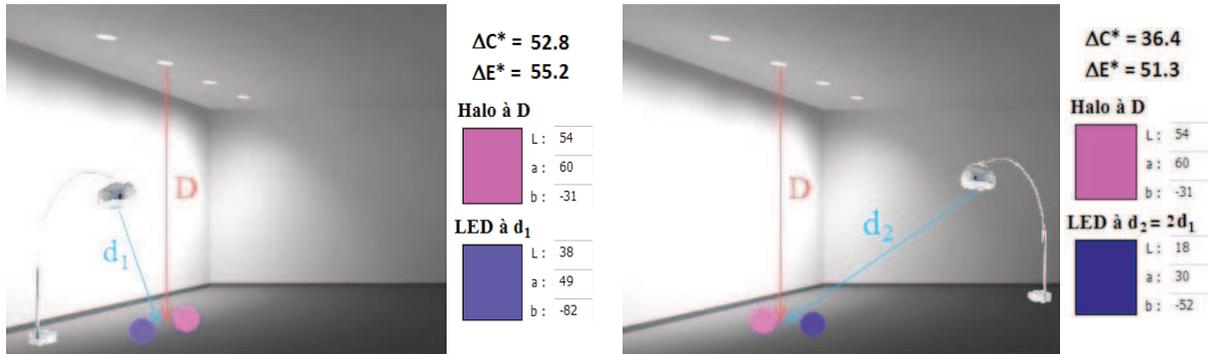


Fig. 5.7 - Mise en situation de l'influence de la distance source-matériau sur  $\Delta C^*$  dans le cas d'un matériau à spectre bimodal gaussien avec  $(R_1, \lambda_1, \sigma_1, R_2, \lambda_2, \sigma_2) = (50, 455, 41, 90, 630, 21)$

Il est assez difficile au vu des vignettes de couleur (Fig. 5.7) de conclure dans quel cas l'effet du changement de couleur est le plus frappant : il semblerait, à l'œil d'un observateur non averti, que la différence de couleur est plus importante après éloignement de la source LED, situation correspondant à l'image de droite. Le calcul des écarts de chrominance  $\Delta C^*$  et de couleur  $\Delta E^*$  montre cependant le contraire, et c'est bien la situation initiale (LED à  $d_1$ ) qui donne le  $\Delta C^*$  le plus élevé. La luminance  $L^*$  du matériau éclairé par la LED chute fortement avec l'éloignement de la source. L'écart de couleur  $\Delta E^*$  demeure toujours important (de 55,2 à 51,3) mais cet écart doit être interprété comme indésirable du point de vue de l'usage, car il s'accompagne d'une baisse importante de luminance, correspondant à un éclairage sombre et donc non admissible pour l'utilisateur.

$$\eta = \frac{\text{distance LED-matériau après déplacement}}{\text{distance LED-matériau initiale}} = \frac{d_2}{d_1} \quad \text{Eq.(5.1)}$$

Déterminons alors l'évolution de  $\Delta C^*$  en fonction du rapport de distance  $\eta$  défini en Eq.(5.1). Lorsque la source LED est déplacée de  $d_1$  à  $d_2$ , l'éclairage reçu par le matériau diminue, comme si la luminance  $L(\lambda)$  de la source était elle-même réduite :  $L_{LED \text{ à } d_2}(\lambda) = L_{LED \text{ à } d_1}(\lambda) / \eta^2$ , par conservation de la puissance émise.  $\Delta C^*$  est défini à partir des coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  (Eq.(4.2)), qui dépendent de la luminance énergétique  $L(\lambda)$  des illuminants (Eq. (2.29) et Eq. (2.30)). Les coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  calculées après déplacement de la source LED sont donc multipliées par  $\eta^{-2/3}$  (Eq.(5.2)), lorsque  $f$  (Eq. (2.30)) est la fonction racine cubique.

$$\Delta C^*(\eta) = \sqrt{\left( \left( \frac{1}{\eta} \right)^{\frac{2}{3}} a_{LED \text{ à } d_1}^* - a_{halo}^* \right)^2 + \left( \left( \frac{1}{\eta} \right)^{\frac{2}{3}} b_{LED \text{ à } d_1}^* - b_{halo}^* \right)^2} \quad \text{Eq.(5.2)}$$

Nous superposons la courbe  $\Delta C^*(\eta)$  à celle de la luminance  $L^*_{LED}(\eta)$  (Fig. 5.8).

Le tracé de l'évolution de  $\Delta C^*$  et  $L^*_{LED}$  confirme les observations de la mise en situation précédente.  $\Delta C^*$  est une fonction non monotone de  $\eta$  qui décroît d'abord puis augmente de plus en plus. L'intégralité du domaine correspondant à  $\eta > 1$  permet, à première vue, d'obtenir des changements de couleur marqués quelle que soit la position du matériau dans l'espace. Mais l'augmentation de  $\Delta C^*$  est couplée à une chute importante de luminance qui ne peut être interprétée comme un changement de couleur exploitable par l'utilisateur. Et ceci d'autant plus, si le matériau est utilisé, de par son graphisme et ses couleurs, pour communiquer un message, un symbole ou une information : cette fonction nécessitera alors un certain niveau d'éclairage.

Sur le segment  $2 < \eta < 3$ , la pente  $|\partial\Delta C^*/\partial\eta|$  est négligeable devant la pente  $|\partial L^*_{LED}/\partial\eta|$  (Fig. 5.8). Le gain en chrominance n'est donc pas suffisant par rapport à la baisse de luminance que l'éloignement de la source occasionne dans le même temps.

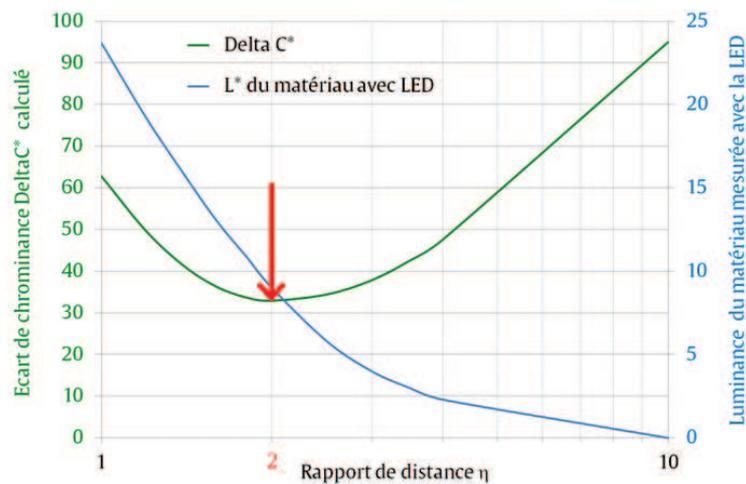


Fig. 5.8 - Evolution de l'écart de chrominance et de la luminance du matériau de spectre  $(R_1, \lambda_1, \sigma_1, R_2, \lambda_2, \sigma_2) = (50, 455, 41, 90, 630, 21)$  en fonction de l'éloignement  $\eta$  de la source LED

En conclusion, nous recommandons, pour ce choix de sources, de placer la LED dans l'espace à une distance n'excédant pas le double de la distance initiale LED-matériau. La distance initiale est définie comme la distance pour laquelle l'effet du changement de couleur lié à l'illuminant était perçu comme important ( $L^*a^*b^*$  de la section 4.4.4). Cette valeur donnée à titre indicatif pourra, compte-tenu des hypothèses, varier en fonction du choix des sources, de leur puissance et de leur distribution spatiale initiale. La méthode peut s'appliquer en effet à n'importe quel autre type d'illuminant. Elle n'impose, en revanche, pas de condition sur le spectre : les variations de  $\Delta C^*$  et de  $L^*$  avec  $\eta$  seront donc identiques pour n'importe quel couple d'illuminants.

### 5.1.3.2 Cas n°2 : déplacement du matériau

Supposons désormais les sources halogène et LED situées à une distance D variable du même matériau modèle. Le matériau est initialement positionné à une distance  $D_1$  des sources, puis nous l'éloignons jusqu'à  $D_2 = 10D_1$  par exemple, et déterminons (Fig. 5.9) les évolutions de l'écart de chrominance et des luminances du matériau éclairé successivement par chacune des deux sources. De même que précédemment, la distance initiale  $D_1$  est telle que les  $L^*a^*b^*$  du matériau éclairé avec les sources soient identiques à celles déterminées en section 4.4.4. La référence utilisée pour traiter ce cas correspond toujours au blanc de référence éclairé par la source halogène dans la position initiale du matériau : cette référence n'est bien entendu pas modifiée après déplacement du matériau, ce qui reviendrait le cas échéant à effectuer de nouveau la balance des blancs dans la nouvelle disposition, et supprimerait alors l'effet que nous voulons justement quantifier. Le rapport de distance est défini (Eq.(5.3)) de manière analogue au cas précédent (section 5.1.3.1).

$$\eta = \frac{\text{distance sources-matériau après déplacement}}{\text{distance sources-matériau initiale}} = \frac{D_2}{D_1} \quad \text{Eq.(5.3)}$$

$\Delta C^*(\eta)$  est toujours obtenue à partir de Eq.(4.2) et des définitions des  $L^*a^*b^*$  (Eq. (2.29) et Eq. (2.30)). Dans le cas du déplacement du matériau (déplacement simultané des deux sources), les coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  calculées après déplacement sont toutes multipliées par  $\eta^{-2/3}$ , lorsque  $f$  (Eq. (2.30)) est la fonction racine cubique, d'où l'expression  $\Delta C^*(\eta)$  (Eq.(5.4)).

$$\Delta C^*(\eta) = \left(\frac{1}{\eta}\right)^{\frac{2}{3}} \Delta C^*_{\text{initiale à } D_1} \quad \text{Eq.(5.4)}$$

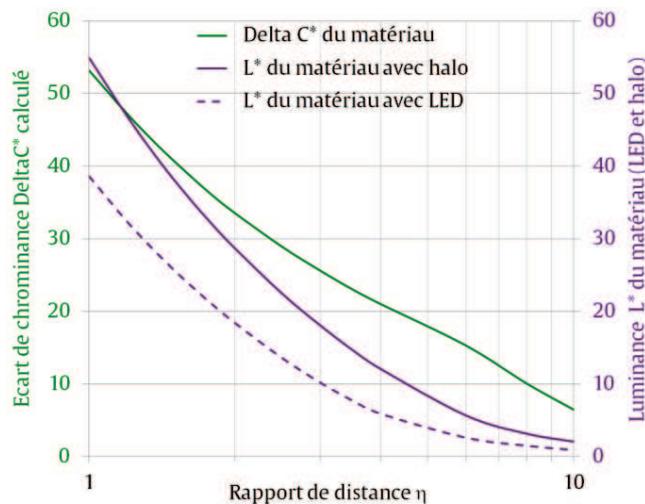


Fig. 5.9 - Evolution de  $\Delta C^*$ ,  $L^*_{\text{halo}}$  et  $L^*_{\text{LED}}$  du matériau en fonction de son éloignement  $\eta$  par rapport aux sources. Cas d'un matériau à spectre de réflectance gaussien bimodal de paramètres  $(R_1, \lambda_1, \sigma_1, R_2, \lambda_2, \sigma_2) = (50, 455, 41, 90, 630, 21)$

Les deux paramètres  $\Delta C^*$  et  $L^*$  sont strictement décroissants avec  $\eta$ . Eloigner le matériau des sources de lumière diminue en conséquence l'effet visuel attendu lors du changement d'illuminant. Il est assez difficile de conclure quant à l'existence d'une valeur « seuil » du rapport de distance  $\eta$  au-delà de laquelle l'effet serait quasiment perdu : à  $\eta = 10$  nous avons encore  $\Delta C^* > 5$ , ce qui est perceptible par l'œil humain, même non exercé [2], bien que la luminance du matériau avec chacune des sources soit très faible. De plus, cette valeur « seuil » si elle existait, dépendrait encore une fois du choix des sources et de leur distribution initiale dans l'espace. Nous pouvons cependant indiquer que le changement chromatique reste suffisamment marqué pour le matériau se déplaçant dans un rayon de trois fois supérieur, au plus, à la distance initiale avec les sources.

### ***5.1.3.3 Discussion***

Cette méthode a permis de traiter les cas n°1 et n°2 de manière très simplifiée, en basant notre simulation uniquement sur les puissances émises par les sources et sur la modification de l'éclairement reçu par le matériau, supposé ponctuel. Ce matériau est cependant mis en forme pour un objet avec une géométrie donnée et une certaine topographie de surface, que nous n'avons pas considérées ici. La méthode ne prend en effet pas en compte les angles d'incidence et d'observation qui, nous l'avons vu aux Chapitres 2 et 3, influencent la perception de couleur du matériau. Les résultats obtenus par cette méthode approchée au premier ordre nous permettent en revanche de mieux comprendre, du point de vue du design du matériau fini, les contraintes à respecter par rapport à son usage dans l'espace. Aussi la conclusion du cas n°2 nous aide-t-elle à dimensionner ce matériau en fonction du choix des sources de lumière et de leur disposition dans l'espace : il ne s'agit pas en effet de réaliser un revêtement avec un motif de taille trop importante qui ne révélerait qu'un changement de couleur partiel dans les zones proches des sources et qui s'atténuerait rapidement sur ses bords.

## 5.2 Interactions sol/lumière : le design comme vecteur d'innovation

Qu'est-ce que le design ? Le verbe anglais « to design » se traduit en français par « concevoir ». Mais si l'on considère la définition de la conception telle qu'elle est donnée par l'AFNOR [150], il est frappant de constater qu'elle est extrêmement restrictive par rapport aux apports et aux ambitions du design aujourd'hui : « La conception est l'activité créatrice qui, partant des besoins exprimés et des connaissances existantes aboutit à la définition d'un produit satisfaisant ces besoins et industriellement réalisable ». Le design est un terme difficilement définissable dans sa globalité. Les acceptions sont nombreuses et varient selon les époques (Bauhaus, post-modernisme), les pays et les types de milieux dans lesquels le design est employé (industrie, art, création). Cette première partie n'a pas pour objectif de donner une définition universelle du design, mais elle vise plutôt à décrire, dans le cadre du travail de thèse, le processus de réflexion et de conception par le design qui a été mis en place à l'Ensad. L'approche vise à placer le design très en amont du processus de conception, de façon à ce que notre équipe pluridisciplinaire soit force de propositions par rapport à un problème ou une thématique donnée. La thématique en lien avec le travail de thèse concerne les interactions entre le revêtement de sol et la lumière dans les espaces habités. Cette approche s'accorde tout à fait avec les travaux de M. Vervaeke [151], qui affirme que de plus en plus d'entreprises aujourd'hui considèrent le design bien au-delà du style et de l'habillage traditionnel en formes et couleurs d'objets déjà conçus techniquement. Notre approche de la conception par le design est donc fondamentalement différente d'une vision purement stylistique (Fig. 5.10).

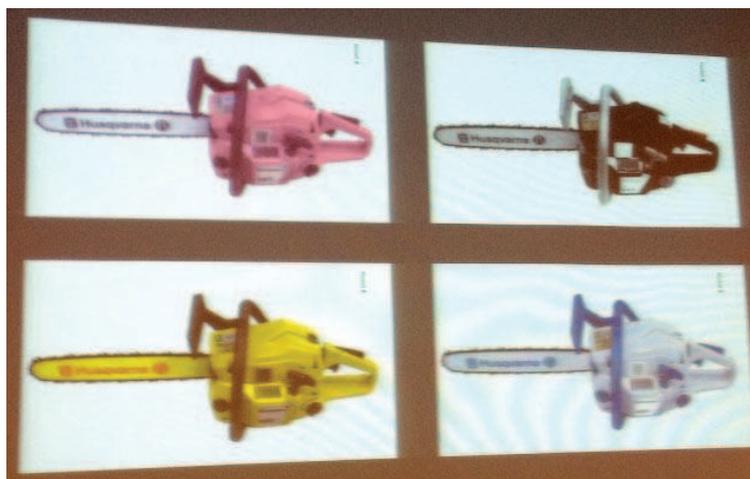


Fig. 5.10 - Exemple de vision purement stylistique du design par L.Oberascher [152]



### 5.2.1 Une approche singulière par le design : la réflexion sur l'usage

Il s'agit d'abord de montrer, à travers la présentation des trois différentes phases qui la constituent, en quoi notre approche centrée sur l'usage est singulière par rapport à deux modèles bien connus de conception : le modèle traditionnel de conception réglée (ou conception systématique) formalisé en 1977 [153] qui a très largement contribué au développement des sociétés industrialisées au XX<sup>ème</sup> siècle [154], et le modèle émergent de design-thinking initié par les fondateurs de l'entreprise américaine IDEO dans la Silicon Valley dont l'expansion a débuté à la fin des années 1990 [155]. D'autres travaux antérieurs au modèle d'IDEO, initiés par Millot et Tallon de l'Ecole d'Ulm [156], abordaient l'analyse de la valeur d'usage, à travers la dimension symbolique de l'objet. De nombreux aspects organisationnels liés au processus de conception tels que la gestion des ressources matérielles et humaines, la mesure de la performance et la logique d'industrialisation ne sont pas pris en considération dans notre approche. La comparaison avec les deux méthodes connues se situe davantage au niveau du raisonnement de conception, de la génération du concept à l'émergence du prototype.

#### 5.2.1.1 Phase de divergence : état de l'art

L'approche de la problématique d'interactions entre revêtement de sol et lumière débute par un état de l'art qui doit rassembler des projets, des réalisations, des produits ou des services existants dans des domaines extrêmement variés (industrie, art, société) afin de nourrir la recherche d'idées. Il s'agit à terme de pouvoir faire émerger de cette phase de divergence des fils directeurs. Nous avons matérialisé cette recherche par une représentation arborescente des idées et des connaissances sous forme de carte géante. La représentation arborescente permet la hiérarchisation de différentes catégories, par exemple la perception (Fig. 5.11a) et les matériaux (Fig. 5.11b), et des mots associés.

Chaque référence de l'existant peut ainsi être mise en relation avec une ou plusieurs sous-catégories. L'emploi de post-it permet la mobilité des idées et l'enrichissement continu de la carte. L'avantage de ce mode de représentation tient plus aux possibilités d'établir des connexions entre les idées issues de différentes catégories qu'aux idées elles-mêmes. Ce sont ces connexions qui permettent d'identifier des fils directeurs permettant ensuite de converger vers un concept.

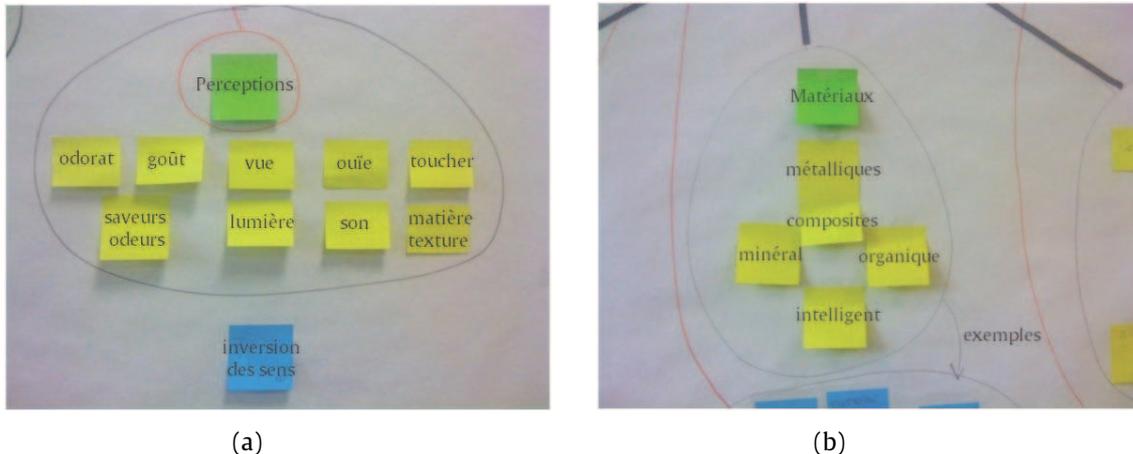


Fig. 5.11 - Etat de l'art : représentation arborescente des idées (travaux DCIP EnsadLab) :  
 (a), Catégorie des perceptions ; (b), Catégorie des matériaux

Cette manière de débiter le raisonnement de conception est tout à fait différente de l'enchaînement séquentiel caractéristique de la conception réglée [154]. Dans cette méthode, la phase de définition fonctionnelle de l'objet (ou service) précède à toute étape du raisonnement systématique. Elle s'accompagne d'outils bien connus des ingénieurs tels que le cahier des charges et l'analyse fonctionnelle. Nous n'avons pas utilisé ces outils pour définir les différentes fonctions de notre produit de revêtement de sol. Ils sont en effet inadaptés à la caractérisation d'un objet inconnu. Cette phase de divergence s'inscrit plutôt dans un processus de design-thinking avec lequel elle partage de nombreux points communs. Les outils de représentation (carte, post-it, catégories des idées, ...) peuvent être différents, et, si le design-thinking insiste sur la nécessité des connexions entre idées issues de l'existant [155], la méthode ne donne pas, à notre connaissance, de précisions quant aux outils du raisonnement : à chacun d'employer les siens propres.

### 5.2.1.2 Phase de convergence : interactions matériaux de sol/lumières

Il est nécessaire à un stade avancé de la phase de divergence, de converger vers plusieurs concepts, qui vont être développés puis testés. Différentes voies ont été envisagées puis explorées. Afin de clarifier le propos, nous n'aborderons que la piste menant à la solution de revêtement de sol qui a été présentée et testée en section 5.1. L'exploration de voies alternatives demeure néanmoins nécessaire dans notre approche design, même lorsque l'approfondissement d'un concept mène à une impasse (technique, financière, fonctionnelle, identitaire). Elle permet en effet de capitaliser des connaissances et des concepts nouveaux. La conception réglée ne permet pas d'envisager l'exploration de voies alternatives, considérée comme divagation voire comme gaspillage de temps et de ressources [154].



Procéder par hybridation [157] est une manière possible d'envisager les connexions entre idées ou catégories afin de converger vers des concepts. Nous avons mis en pratique cette méthode lors d'un workshop mené par des chercheurs du département MediaLab du MIT et organisé par l'Ensad. L'hybridation permet de construire, par l'association de l'imaginaire de l'utilisateur à la connexion entre idées fortes, l'identité d'un objet ou service nouveau, ce qui crée de la valeur pour le concept.

Concernant notre problématique d'interactions lumières et revêtement de sol, nous proposons, à partir de la carte, d'hybrider la couleur (référant à la catégorie des perceptions) avec la modularité, notion apparue fréquemment parmi les exemples rassemblés dans l'état de l'art. Il s'agit de modularité choisie. D'où la traduction sous forme de l'hybridation entre le caméléon, qui symbolise la capacité de moduler la couleur, et l'interrupteur, qui matérialise l'acte de commande (Fig. 5.12). Le concept repose alors sur un revêtement de sol dont on peut choisir la couleur, voire le motif (Fig. 5.12).

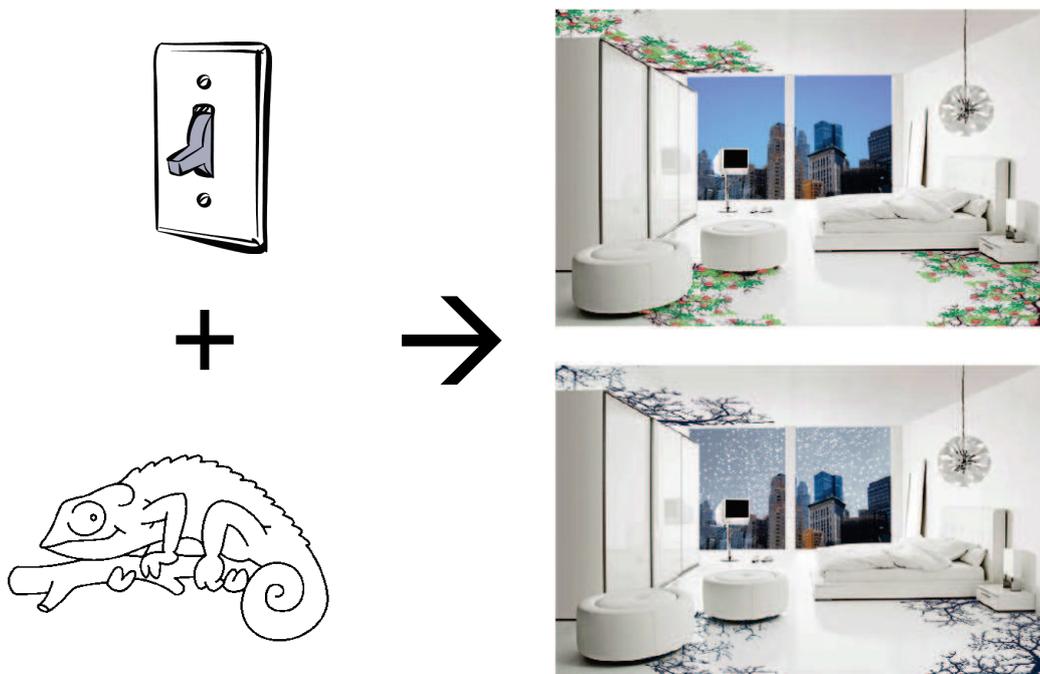


Fig. 5.12 - Génération d'un concept de revêtement de sol par hybridation d'idées de l'état de l'art (*illustration : A. Aublet, EnsadLab DCIP*)

En conception réglée, la phase de convergence est guidée par l'optimisation du critère Qualité-Coût-Délai utilisant un minimum de ressources nouvelles [154]. Certes, ce critère prend en compte des paramètres supplémentaires liés à l'industrialisation et à la gestion des ressources de conception, que nous ne traitons pas dans notre approche par le design. Il s'applique cependant dès le début de la phase de conception, qui correspond grossièrement à l'établissement du cahier des charges et de l'analyse fonctionnelle. La convergence serait donc

fortement liée aux contraintes définies par le cahier des charges. C'est en effet une manière d'aborder le problème de la définition d'un produit. Mais cette méthode ne passe pas par une approche conceptuelle telle que nous l'avons menée, et de fait, ne peut-être adaptée à la recherche d'un produit dont l'identité est nouvelle et donc inconnue. Cette identité doit d'abord être définie par la relation de l'objet à ses utilisateurs multiples (section 5.2.1.3).

Si le design-thinking insiste sur l'importance d'une phase de divergence qui peut être menée assez librement, la formalisation de concepts s'accompagne nécessairement d'une réflexion sur les pratiques des usagers [155]. C'est ce que nous avons mené en parallèle, afin de valider, par la prise en compte de l'expérience de l'utilisateur, la pertinence du concept proposé. Ce concept, oui mais pour quel usage ? Quelles sont les interactions possibles de l'objet avec ses usagers ? En quoi le concept induit-il des usages nouveaux ?

### 5.2.1.3 *Quelle expérience des produits dérivés du concept ?*

La chaise « knotted chair » de Marcel Wanders (Fig. 5.13a) et la montre RM027 de Richard Mille (Fig. 5.13b) sont deux exemples de design qui montrent que l'expérience de déplacer la chaise ou de porter une montre mécanique dépassent largement la simple question de forme ou de style. A moins de 2 kg pour l'une et de 20 g pour l'autre, ce sont les expériences fortes de « s'asseoir sur l'air » et « pratiquer un sport extrême avec une montre mécanique » qui créent la valeur des produits. Adopter une approche fortement liée à l'usage permet d'éviter l'écueil des concepts inféconds.



(a)



(b)

Fig. 5.13 - Design reposant sur une expérience forte des objets  
(a), Knotted chair [158] ; (b), Calibre RM027 [159]



Nous pensons que cette approche peut être guidée d'une part par une analyse de l'état de l'art, qui permet d'identifier, à travers les objets et services rassemblés, l'émergence de comportements nouveaux (mobilité, éco-responsabilité, ...) facilités par l'usage des technologies qui constituent ces objets. Elle peut être guidée, d'autre part, par l'observation, voire l'empathie, qui jouent certainement un rôle encore plus important. Car c'est bien l'humain et non pas la technologie en soi qui est au cœur de la question. Un sol technologique « qui change de couleur à la demande » est donc un concept mal défini, trop centré d'abord sur la technologie, et qui mérite d'être approfondi par une réflexion sur l'expérience de ce sol : pourquoi ce concept ? Les comportements réels des usagers nous renseignent davantage que les besoins qu'ils peuvent formuler, pour arriver à concevoir de nouvelles typologies de sol. En outre, il est essentiel de considérer tous les usagers qui interagissent avec l'objet, pas seulement l'utilisateur « final » qui apparaît évident.

Dans le cas de notre revêtement de sol destiné par exemple à un lounge d'hôtel, il s'agit de considérer à la fois l'expérience du client de l'hôtel mais aussi celle du serveur voire celle du directeur de l'hôtel. Si le concept proposé accroît le bien-être du client, cette amélioration ne doit pas se faire au détriment du confort et de l'efficacité de travail de l'employé. Le choix des couleurs et des motifs par exemple devra prendre cet aspect en considération.

Nous avons observé que les usagers adaptent très souvent l'ambiance lumineuse d'un espace en fonction de leurs actions (manger, dormir, se reposer, accueillir, travailler). Nous affinons alors notre concept de manière à ce que le sol puisse accompagner ces actions, en harmonie avec la lumière. Le concept de « sol participatif à l'ambiance lumineuse d'un espace » permet toujours la variabilité d'aspect mais en corrélation avec un usage du lieu. Le sol s'accorde alors à la lumière pour renforcer l'ambiance perçue du lieu, propice au repos ou à l'accueil par exemple dans le cas d'une chambre d'hôtel. Il faudra donc envisager, dans la section suivante, une solution technique ou technologique permettant de moduler l'aspect, la couleur du sol et de l'accorder à la lumière.

Le choix de la solution technique définitive n'est cependant pas nécessaire pour valider en amont le concept. Nous avons utilisé différents outils, tels que les scénarios d'usage (story-telling) par le dessin ou la vidéo, permettant de mettre en situation les usagers et l'objet. Indépendamment de la solution technique et des contraintes de faisabilité et d'industrialisation, il importe également de visualiser les effets proposés par notre concept. La boîte à lumières permet ainsi, à échelle humaine, l'expérience d'un sol qui s'accorde à la lumière. Les expositions organisées régulièrement par l'équipe pour le partenaire industriel entrent dans cette phase de visualisation à échelle humaine. La visualisation des effets constitue une étape incontournable de validation du concept.

Contrairement à une approche par l'usage qui permet d'aborder l'inconnu, la définition du produit par contraintes et fonctionnalités en conception réglée amène davantage à l'innovation incrémentale, c'est-à-dire l'innovation par amélioration d'un produit déjà existant. Les fonctions à introduire sont issues du besoin des marchés identifiés par le marketing [154] alors que le design observe les comportements des usagers, les repense par rapport à l'existant, et propose des objets pouvant induire de nouveaux comportements. Notre concept de revêtement de sol n'implique pas nécessairement de comportements nouveaux, même si l'interaction de l'utilisateur avec le matériau changeant est en soi une façon nouvelle de considérer le rapport de l'utilisateur au sol. Il renforce plutôt, avec la lumière, la cohérence d'un espace par rapport à une action.

Nous avons cependant envisagé une perspective d'application permettant au sol de communiquer un message lors de la modification de l'ambiance lumineuse. Le sol communicant peut alors permettre d'inciter l'utilisateur à adopter une attitude spécifique par rapport au lieu (l'inviter au silence par l'apparition d'un pictogramme par exemple). Dès lors que l'objet devient « intelligent », il est préférable d'inciter que d'obliger l'utilisateur à adopter une certaine conduite, sauf dans le cas où sa sécurité peut être en jeu. C'est cette différence essentielle que souligne Morosov [160] entre les « bons » et les « mauvais » objets intelligents. Notre concept de sol communicant par le changement de lumière s'inscrit plutôt dans un rapport de « smart power » pour guider l'utilisateur et non pas le contraindre. Dans la section suivante, nous introduirons la solution technique retenue pour matérialiser le concept de sol participatif à l'ambiance lumineuse.

### 5.2.2 Le revêtement à changement chromatique : un produit innovant ?

Si la démarche décrite en section 5.2.1 a permis d'affiner le concept, c'est bien le croisement avec les résultats de thèse qui a révélé le type de solution technique adapté à notre problème. Le couplage adéquat entre types de pigments et types de sources de lumière permet en effet d'obtenir des variations de couleur marquées en fonction de l'ambiance lumineuse. Cette solution technique présente les avantages supplémentaires d'être autonome en énergie et de ne pas poser de problèmes de connectique lors de la pose. Nous donnons deux exemples de prototype (Fig. 5.14) qui permettent la variabilité de couleurs et de motifs (Fig. 5.15). Cette solution correspond plus au concept design (section 5.2.1) que les exemples de matériaux de la Fig. 5.5 qui ne correspondent à aucun usage, mais permettent la validation des effets à plus grande échelle (section 5.1.2).

La solution présentée, plus radicale du point de vue de l'application, utilise la lumière blanche et trois sources de lumière colorée (rouge, vert, bleu). Chaque motif a été étudié en fonction

d'une ambiance : dynamisant en lumière rouge (trame large en Fig. 5.15a, motif panthère en Fig. 5.15d) accueillant en lumière verte (trame avec rondeurs en Fig. 5.15b, peau type reptile en Fig. 5.15e) et apaisé en lumière bleue (petits éléments géométriques en Fig. 5.15c, motif zébré ondulant en Fig. 5.15f). L'état neutre en lumière blanche a plutôt une simple vocation décorative. Le principe de matériau à changement chromatique peut s'appliquer à d'autres couples sources/pigments que ceux que nous avons étudiés, d'où la portée de nos travaux du point de vue design.



Fig. 5.14 - Prototypes de matériaux de sol participatif à l'ambiance lumineuse (observés en lumière blanche) : (a), Origami ; (b), Safari

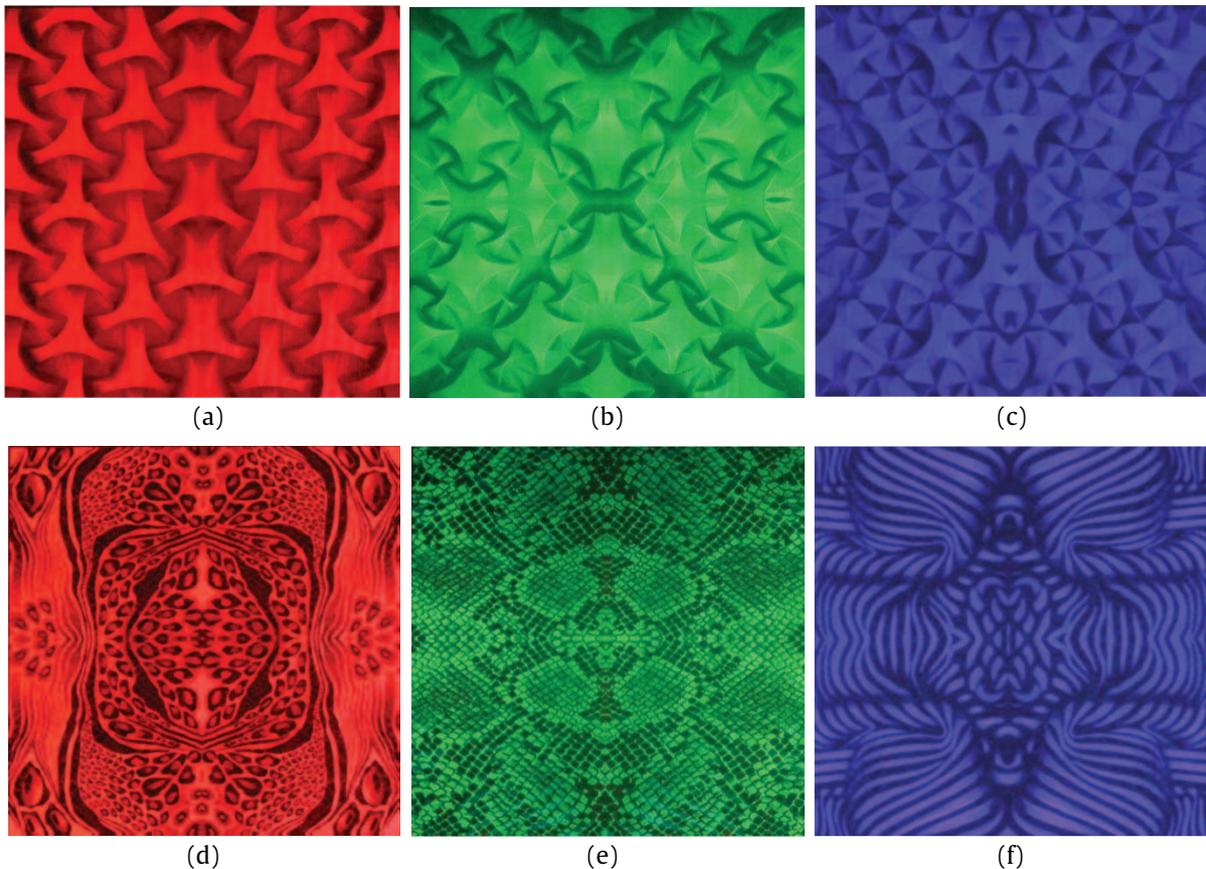


Fig. 5.15 - Prototype de matériaux de sol participatif à l'ambiance lumineuse (observés en lumières RVB) : (a),(b),(c), Origami ; (d),(e),(f), Safari

Au vu des prototypes présentés, l'objectif de cette partie est de questionner l'aspect innovant du revêtement de sol que nous proposons. Il faut d'abord s'interroger sur ce qu'est l'innovation. Pourquoi dit-on d'un produit qu'il est innovant ? De très nombreuses définitions du terme « innovation » peuvent être rencontrées dans la littérature, et elles varient selon les auteurs et le contexte dans lequel l'innovation est envisagée. Ce travail ne traite pas de l'innovation en soi, mais du design d'un matériau original. Aussi ne retiendrons-nous que deux définitions de l'innovation nécessaires pour traiter la problématique posée en introduction du Chapitre 5 :

- Les définitions traditionnelles en économie [154] distinguent la phase de créativité, celle de l'invention et celle de l'innovation. La première crée de la nouveauté alors que la seconde vise à transformer la nouveauté en un produit ou un service. L'innovation consiste finalement à trouver un marché qui adopte l'invention.
- La définition de Geoffrey C. Nicholson [161] est davantage orientée par rapport à la gestion d'entreprise et de ses ressources : « La R&D (Recherche et Développement) est la conversion de l'investissement financier en savoirs. L'innovation est la conversion des savoirs en bénéfices ». La notion de retour sur investissement est donc fortement associée à l'innovation dans cette définition. La réaction du marché vis-à-vis du produit ou du service est donc essentielle.

Ces deux définitions diffèrent sensiblement par les connotations du mot « innovation » qu'elles proposent et par leur formulation. Elles s'accordent cependant sur le fait que l'innovation est reconnue lorsqu'un marché clairement identifié adopte finalement le produit ou le service, c'est-à-dire dès lors que le produit créé de la valeur. On ne parlerait alors d'innovation que dans le cas d'un produit déjà conçu et dont l'impact sur les marchés a déjà été évalué quantitativement. Discuter du caractère innovant de notre revêtement de sol semble donc prématuré dans notre approche par la science et le design.

Aborder la problématique en questionnant les usages permet cependant de proposer un concept et un prototype de revêtement de sol nouveaux. Nous expliquerons dans la partie suivante les raisons pour lesquelles nous pensons que notre démarche a permis de faire émerger une invention originale, qui peut conduire potentiellement à une innovation.

### 5.2.3 En quoi notre approche design favorise-t-elle l'inventivité ?

Comme synthèse de la réponse à la problématique posée en introduction de chapitre, nous avons identifié trois points essentiels permettant de comprendre en quoi notre démarche originale a permis de conduire à la conception d'un revêtement de sol nouveau.

Nous analyserons successivement chacun des facteurs suivants : l'extension du champ des connaissances, le changement de point de vue, puis le positionnement du design dans le processus de conception.

Le travail collaboratif d'une équipe multidisciplinaire entre les travaux de thèse au Cemef et les travaux de recherche à l'Ensad a contribué à étendre le champ des connaissances de l'équipe. Les savoirs et observations scientifiques issus du travail de thèse côtoyant les références des designers ont enrichi la phase d'inspiration au commencement du processus de conception. L'état de l'art est, de fait, abordé de manière plus complète : la diversité des profils favorise les échanges sur des sujets plus larges. La mise en commun des connaissances a notamment permis de partager des informations liées au métamérisme, phénomène bien connu dans la littérature scientifique [119], que nous avons analysé en Chapitre 4 pour une gamme de pigments et deux sources lumineuses (halogène et LED blanche). Ce phénomène est habituellement considéré comme un problème de maîtrise dans la reproduction de la couleur, problème qui doit être circonscrit par des méthodes quantitatives telles que les ellipses de Mac Adam (Fig. 5.16). Ces ellipses caractérisent les régions de l'espace CIE-Yxy (section 2.2.1) au sein desquelles la variation chromatique du matériau est tolérée car non perceptible par l'observateur humain. De nombreuses études colorimétriques montrent que cette méthode est employée aussi bien dans l'industrie textile que dans l'impression sur papier, ou en plasturgie [123]. Elles considèrent systématiquement la variation de couleur avec la source lumineuse comme un défaut qui doit être contrôlé et minimisé.

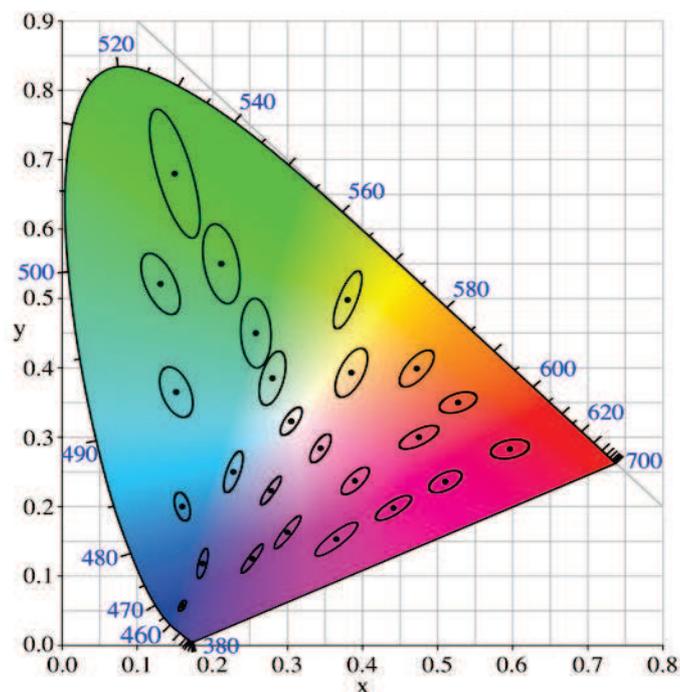


Fig. 5.16 - Ellipses de MacAdam agrandies (x 10) dans l'espace CIE-Yxy 1931 [162]

Dès lors, une approche transversale sur la problématique de la couleur apporte un changement de point de vue et pose la question suivante : comment le résultat scientifique de thèse peut-il être considéré dans une approche design ? Le design intervient dans notre cas pour transformer les phénomènes ou les objets vus habituellement comme inconvénients en opportunités de développement. Nous avons alors envisagé la question des interactions matériaux/lumières sous l'angle du « métamérisme positif ». Cette vision nouvelle est bénéfique pour l'étape de conceptualisation et peut être tout à fait transposable à d'autres problèmes (bois qui se dilate sous atmosphère humide, par exemple). La vision transversale par le design utilise un principe mis en lumière dans le travail de thèse pour en faire un produit potentiellement innovant. La force du design de notre matériau repose sur le couplage pigment/source qui offre une grande diversité de couleurs et de motifs. Le revêtement de sol peut donc être facilement décliné, sans investissement supplémentaire, en de nombreuses gammes en fonction de l'usage envisagé.

Finalement, c'est bien le positionnement du design en amont du processus de conception qui favorise l'inventivité. Notre démarche collaborative de thèse et de design n'est pas directement comparable à une structure industrielle. De fait, nous n'avons pas pris en considération le rôle du marketing. Cela donne ainsi une plus grande liberté d'exploration des espaces de conception, le marketing permettant, in fine, de valider ou pas le lancement du nouveau produit. Nous avons pu positionner le design (au sens large, avec la recherche scientifique) comme pilote de la conception, et non pas comme réponse à une stratégie dictée par l'analyse des besoins et des contraintes des marchés. Cette approche n'est pas du tout envisageable dans le modèle de conception systématique [154]. La définition donnée par l'AFNOR [150] place d'ailleurs le marketing en position très forte par rapport aux activités liées au design. Nous pensons, à l'issue de ces travaux qui ont conduit à l'obtention d'un brevet [163], que le design et la recherche scientifique peuvent être force de proposition en repensant le produit par rapport à son identité et à ses usages. Le travail collaboratif permet alors d'explorer l'inconnu et de proposer des concepts au potentiel innovant plus fort que ceux répondant à des besoins existants déjà formulés. L'approche de la recherche par le design ne repose pas sur une méthode systématique. Elle correspond davantage à un état d'esprit inter-disciplinaire, en relation avec des problématiques sociétales, et à un point de vue sur la conception des objets et notamment sur les premières phases liées à la définition des concepts.



## 5.3 Conclusions

-  Si nous avons essayé de décrire de manière logique notre approche de conception par le design dans le cadre de ce travail de thèse, ce serait une erreur de croire que la seule imbrication selon un ordre parfaitement défini des différentes phases de la démarche suffirait à aboutir à des résultats innovants. L'approche design conserve malgré tout une part empirique propre au déroulement de chaque projet. Si la thèse scientifique a contribué au choix et à l'affinage de la solution technique, l'état de l'art sur les phénomènes de métamérisme a permis aussi de générer le concept. L'association des approches design et scientifique n'est pas un simple processus linéaire. Des retours existent parfois, comme dans toute méthode exploratoire où se chevauchent inspiration, conceptualisation et réalisation (maquettes, prototypes). L'approche de la recherche par le design doit néanmoins inclure des éléments qui sont nécessaires de notre point de vue : une équipe pluridisciplinaire, un état de l'art diversifié, une investigation large des usages possibles de l'objet, et des outils de visualisation des effets.
-  La construction de la boîte à lumières est l'un des outils de visualisation qui nous a permis, par immersion, de voir que l'expérience du prototype de sol proposé était positive et offrait une forte valeur ajoutée au revêtement traditionnel. Cette boîte a également permis de valider techniquement les effets de changement de couleur mis en évidence et expliqués dans le Chapitre 4. Il ressort de l'analyse qualitative, avec plusieurs observateurs, que le changement de couleur du revêtement observé à l'œil nu est moins marqué que lorsqu'il est quantifié par un capteur calibré (GSC au Chapitre 4, appareil photo au Chapitre 5). Nous avons montré que l'utilisation de motifs permet de renforcer l'impression de changement de couleur, en même temps qu'elle enrichit les usages du matériau : motif invitant au repos, motif énergisant, motif communiquant une information (perspective d'application envisagée par rapport aux résultats de thèse, mais aucun prototype n'a été fabriqué à ce stade).
-  La palette de couleurs caractérisée dans le cadre de cette thèse est relativement restreinte pour envisager des usages multiples, et pour associer convenablement motifs et couleurs. L'utilisation de cinq pigments a cependant permis d'expliquer en quoi le travail de thèse a constitué un apport au design de matériau potentiellement innovant. Trois de ces pigments (rouge, jaune et violet) ont même conduit à des résultats tout à fait surprenant en termes de changement d'aspect perçu des prototypes





## CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES

Ce travail de thèse visait à comprendre les phénomènes d'interactions entre les revêtements de sol et la lumière, à partir d'une structure simplifiée de revêtement monocouche polymère chargé. Il s'agissait ensuite, par la maîtrise des effets, de proposer une application possible des résultats de thèse à travers le prisme d'une approche de recherche par le design. La problématique de la couleur des matériaux dans un environnement lumineux a soulevé de nombreuses questions auxquelles les différents chapitres ont tenté de répondre, sur la base d'un travail principalement expérimental.

-  Ces matériaux, utilisés par l'industriel, n'ont pas été étudiés en détail, à notre connaissance, du point de vue optique et colorimétrique dans la littérature. Le chapitre 1 a permis de déterminer les propriétés des constituants, ou de les vérifier par rapport aux indications des fabricants, par des méthodes relativement classiques de caractérisation de matériaux (DRX, MEB, MOT, réfractométrie). L'analyse rhéologique du comportement des deux polymères PE et PVC dans le procédé de calandrage a montré que la viscosité est un paramètre de premier ordre qui conditionne la production de films calandrés de belle qualité (aspect présentant peu de défauts) et d'épaisseur constante.
-  Nous avons ensuite étudié les propriétés colorimétriques de volume des deux polymères chargés. L'utilisation de charges de faible absorption dans les polymères quasi-transparents a montré le rôle essentiel de la matrice polymère par rapport à la couleur. La transposition d'une formulation PVC existante vers une nouvelle matrice PE n'est donc pas possible, par le couplage fort qui lie la luminance à la chrominance. L'étude par microscopie optique en transmission des intensités des trois composantes de couleur RVB a permis de comprendre que la différence de couleur entre les deux matrices s'explique localement au niveau d'une particule. Ce sont les écarts d'indices de réfraction entre les particules et la matrice, couplés aux effets de l'absorption, qui interviennent au premier ordre dans la maîtrise de la couleur. En raison de ses causes locales, la couleur dépend donc très fortement de la concentration volumique des pigments. L'analyse spectrale et angulaire de la couleur en volume a ainsi permis de montrer l'existence d'un régime de diffusion multiple, qui apparaît dès 1% vol. (resp. 2%) dans le cas des PE (resp. PVC) chargés en kaolin. La modélisation de la diffusion, très complexe à appréhender notamment pour des particules de morphologies polyédrique ou lamellaire, n'a pas été abordée.

L'étude expérimentale des matériaux grainés a montré que la diffusion de surface joue un rôle important sur la couleur, et notamment sur la luminance, en fonction de l'angle d'observation. La distribution angulaire des pentes des rugosités a été identifiée comme paramètre d'ordre 1. La caractérisation des différentes topographies a révélé que la distribution des pentes était plus large pour les matériaux grainés que pour les matériaux seulement calandrés. Nous avons également montré que ces distributions de pentes dépendaient de la technique de rugosimétrie utilisée, autrement dit, de l'échelle caractéristique. Cette dépendance a été clairement observée, sur le spectre de rugosité (PSD), par une différence de pente entre les deux domaines microniques et submicroniques, respectivement propres aux techniques CSS et AFM.

La thèse a proposé un modèle basé sur l'optique géométrique, permettant de relier la luminance  $L^*$  des matériaux avec la distribution des pentes. Ce modèle a permis de montrer que les différences de luminance entre les matériaux grainés sont sous-estimées lorsque seules les échelles de rugosités supérieures au micron sont considérées. Les rugosités submicroniques influencent donc l'aspect. Nous avons également montré qu'elles sont responsables des variations de luminance liées à l'orientation du matériau, mis en forme par deux procédés fortement orientés (calandrage et grainage). Cette variation est cependant très faible en comparaison des différences obtenues entre les trois topographies. La thèse a permis de quantifier les variations de luminance obtenues pour des matériaux de revêtement de sol afin de mieux comprendre les interactions entre échelles de rugosité et propriétés d'aspect.

L'analyse des diffusions de volume (chapitre 2) et de surface (chapitre 3) a été rendue possible grâce à la définition d'une procédure de caractérisation adaptée, à l'aide du GSC. Elle a cependant été menée à distribution spectrale constante de la source de lumière. Le dernier volet de la partie compréhension scientifique a donc porté sur l'influence du changement de source sur la couleur du matériau. L'analyse d'une gamme d'échantillons de plus forte absorption et adaptée à ce type d'étude a montré que l'approche spectrale de la couleur permet de comprendre ce point. Nous avons d'une part quantifié le changement de couleur par les paramètres  $\Delta C^*$  et  $\Delta E^*$ , et nous l'avons d'autre part évalué qualitativement par rapport à la perception des couleurs.

Cette double approche a permis de montrer que la corrélation entre mesures  $L^*a^*b^*$  et perception est correcte pour des couleurs peu saturées. Le classement par métamérisme croissant des matériaux étudiés est en effet identique par les deux méthodes. La simulation du changement de couleur avec un matériau modèle a confirmé que les écarts



entre méthode calculatoire ( $L^*a^*b^*$ ) et perceptive étaient importants pour les couleurs saturées.

La recherche du maximum de  $\Delta C^*$  conduit en effet à des différences de couleur perçues très peu marquées. La recommandation principale pour obtenir un matériau fortement métamère consiste à coupler judicieusement les spectres d'émission des sources et de réflectance du matériau. Il s'agit, pour résumer, de faire correspondre l'un des maxima locaux du spectre du matériau avec le maximum du spectre de l'une des sources et, si possible, avec le minimum de l'autre source et le maximum de réponse du capteur (perception de l'œil).

 L'approche prospective globale s'intéressant aux « revêtements de sol de demain », que nous avons menée en proche collaboration avec l'axe de recherche DCIP EnsadLab, s'inscrit dans le dernier objectif des travaux de thèse, qui vise à définir et concevoir une application possible des interactions entre matériaux et lumières. Nous avons pris le parti d'envisager le métamérisme comme un atout à exploiter dans le design du matériau. Dans cette démarche, les effets quantifiés au chapitre 4 avec les matériaux colorés ont été validés dans un espace réel que nous avons conçu, où les phénomènes de réflexion-diffusion liés à l'environnement apparaissent par rapport à la procédure de caractérisation locale par GSC. Les changements de couleur sont tout aussi marqués dans la boîte à lumières. La perception du changement est d'ailleurs renforcée par la juxtaposition des couleurs dans un motif, susceptible de créer des phénomènes d'induction chromatique.

L'approche de la recherche par le design a permis de faire émerger de l'état de l'art de nouvelles typologies de sol, dont le concept de « sol participatif à l'ambiance lumineuse », qui répond à des usages spécifiques dans les espaces habités (accueillir, se reposer, travailler, dynamiser). Nous avons insisté sur le rôle de l'expérience, à la fois pour valider les effets de changement de couleur, mais aussi pour créer la valeur du concept. Nous avons dévoilé un exemple de prototype qui fonctionne avec des sources de lumière colorées, et qui change radicalement d'aspect en fonction de l'ambiance. Ce travail collaboratif entre science et design a finalement soulevé la question de l'innovation. Si l'adoption par un marché semble être une condition nécessaire à un produit pour être innovant, nous avons vu que la conception transversale par une équipe multidisciplinaire favorise l'inventivité, et potentiellement l'innovation, par la proposition d'usages nouveaux.

Chaque partie mériterait certainement d'être approfondie, mais la problématique de la thèse a volontairement été abordée de manière très large afin de proposer une vision originale du sujet, de la compréhension scientifique de la couleur aux questions de conception par le design. L'un des enjeux était en effet de parvenir à travailler en synergie avec des designers, pour en faire émerger des solutions nouvelles. Ces travaux font émerger de nombreuses perspectives d'approfondissement, aussi bien du point de vue fondamental que des applications :

- Dans une approche de modélisation, on pourrait suggérer l'introduction de modèles de diffusion de volume simplifiés tels que l'équation de transfert radiatif à deux flux. Ce modèle permet de prédire les écarts de couleur entre polymères chargés en pigments de différentes natures [63], ce qui peut être intéressant du point de vue applicatif pour simuler les phénomènes en limitant les tests expérimentaux. Mais ce modèle n'explique pas les variations d'aspect en fonction de l'angle d'observation. Les modèles de diffusion de Mie (particules sphériques) ou d'autres auteurs prenant en compte des morphologies non-sphériques de particules pourraient constituer un apport intéressant pour la compréhension de la couleur des polymères chargés. Ce sont néanmoins des modèles calculatoires qui nécessitent un outil numérique adapté pour la résolution des équations.
- Introduire un terme prenant en compte la morphologie de la particule permettrait d'affiner l'approche locale. Une des perspectives de ce travail serait, par exemple, de considérer sa surface comme un ensemble de facettes, à l'image de ce qui a été abordé en Chapitre 3 pour le film composite. Puisqu'il est difficile de mesurer la rugosité d'une particule isolée, l'hypothèse d'une distribution gaussienne des pentes des facettes permettrait de connaître en première approximation l'intensité transmise à travers la particule. C'est l'hypothèse admise par Schultz [12] pour calculer la transparence de composites chargés en verre broyé. Modéliser la géométrie des interfaces permettrait de prendre en compte les angles de réfraction et de réflexion, afin de calculer les intensités effectivement transmises et captées par l'objectif pour chaque composante de couleur.
- Plusieurs perspectives d'amélioration du modèle de diffusion de surface ont été suggérées en conclusion de chapitre 3. Elles concernent notamment le calcul de l'indice de réfraction du polymère en tenant compte de la présence des charges affleurantes, et de la dispersion optique dans le visible.
- Nous avons observé, notamment pour les matériaux grainés B, que la diffusion de surface mesurée par GSC variait en fonction de la nature du polymère et de sa concentration en pigments. La topographie de ces matériaux a été analysée par rugosimétrie optique. Il



s'avère qu'elle diffère selon le matériau, pour une même opération de grainage. Ces résultats n'ont pas été présentés dans le chapitre 3 de thèse, traitant uniquement du PE chargé à 13% de kaolin, mais ils posent la question du transfert de rugosité par le cylindre graineur lors de la mise en forme des différents polymères chargés. C'est un sujet qui nécessiterait d'être approfondi puisqu'il traite de la conformité d'aspect dans la fabrication des revêtements de sol, et soulève une problématique plus fondamentale de mise en forme de polymères chargés.

-  Tout au long de la thèse, le capteur servant à la mesure de couleur a été celui de l'appareil de mesure (colorimètre, caméra CCD, capteur du GSC, appareil photo), sauf dans en fin de première partie du chapitre 5, où les effets ont été validés qualitativement à l'œil. La thèse ne portait pas sur l'analyse des mécanismes de perception, mais ceci pourrait apporter un éclairage nouveau à notre travail qui, du point de vue design, s'intéresse plutôt à l'aspect visuel perçu.
-  La conception du matériau de revêtement proposé, qui repose sur le principe fort de couplage des spectres source-pigment, ouvre la porte à un ensemble de solutions quasi-infini. La variété des motifs, des graphismes et de l'agencement des couleurs peuvent être considérablement enrichis par rapport aux résultats de nos travaux. D'autres sources de lumières peuvent aussi être utilisées, mais il faut garder à l'esprit qu'elles doivent être associées à un usage spécifique du lieu. Des sources de lumière très colorée ne sont pas adaptées à tout type d'espace.
-  Il s'agira, dans une approche plutôt sémiologique de la couleur, de définir des gammes chromatiques adaptées à chaque usage [164]. Si le revêtement doit accompagner une ambiance lumineuse invitant par exemple au repos dans une chambre d'hôtel, le prototype de la Fig. 5.5b ne sera évidemment pas le bienvenu. Nous savons de plus que la couleur peut modifier la perception de la forme d'un objet ou d'un motif : on dit que la couleur est congruente avec la forme [152]. Dans le processus de reconnaissance d'un objet, d'un symbole ou d'un motif lié à la mémoire de l'utilisateur, la couleur est essentielle et doit nécessairement accompagner la forme [165]. Le choix d'association d'une gamme chromatique avec des motifs jouera donc sur la perception du sol et l'ambiance de l'espace. C'est un point intéressant à développer dans des travaux futurs.
-  Enfin, l'analyse des interactions entre couleur des polymères et lumières dans ce travail de thèse peut être généralisée à d'autres illuminants et d'autres types de matériaux (revêtements des peintures automobile ou du mobilier, plasturgie, horlogerie, cosmétique, ou encore joaillerie pour poursuivre le rêve de Tolowsky [166]).





## Bibliographie

- [1] Y. Reza, *Heureux les heureux*, Littérature Française Romans Nouvelles Correspondance ed., Flammarion, Ed. Paris, 2013.
- [2] M. Elias and J. Lafait, *La couleur: Lumière, vision et matériaux*. Paris: Belin, 2006.
- [3] C. Volpato, S. Monteiro, M.C. Andrada, M.C. Fredel, and C.O. Peter, "Optical influence of the type of illuminant, substrates and thickness of ceramic materials," *Dental materials*, vol. 25, pp. 87–93, 2009.
- [4] K. Koivunen, M. Juuti, M. Silvennoinen, H. Paulapuro, and K.E. Peiponen, "Light scattering study from nanoparticle-coated pigments of paper," *Colloid Surface A*, vol. 352, pp. 94-98, 2009.
- [5] D.R. Cousins, C.R. Platoni, and L.W. Russell, "The variation in the colour of paint on individual vehicles," *Forensic Sci. Int.*, vol. 24, pp. 197-208, 1934.
- [6] F. Montezin, "Etude de l'influence des conditions de thermoformage et d'injection sur les propriétés d'aspect de pièces surmoulées," Ecole des Mines de Paris, Thèse de Doctorat 2001.
- [7] B. Alinec and P. Lepoutre, "Light-scattering of coatings formed from polystyrene pigment particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 76, no. 1, pp. 182-187, July 1980.
- [8] M. Elias, L. Simonot, M. Thoury, and J.M. Frigerio, "Bi-directional reflectance of a varnished painting. Part 2: Comparison between the effects of the refractive indices, of the surface states and of the absorption of the varnish – experiments and simulations," *Opt. Comm.*, vol. 231, pp. 25–33, 2004.
- [9] (IEA) International Energy Agency, *Light's labour lost - Policies for energy efficient lighting - In support of the G8 plan of actions*. Paris: IEA publications, 2006.
- [10] DCIP. (2013, Mars) Site internet de l'axe de recherche DCIP/DESIDEH EnsadLab. [Online]. <http://desideh.ensadlab.fr/?lang=fr>
- [11] Ensad. (2013, Mars) Site internet de la recherche de 3ème cycle EnsadLab de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts Décoratifs. [Online]. <http://www.ensad.fr/spip.php?article139>
- [12] H. Schulz, P. Burtscher, and L. Mädler, "Correlating filler transparency with inorganic/polymer composite transparency," *Compos. Part A-Appl. S.*, vol. 38, pp. 2451-2459, 2007.
- [13] T. Naganuma and Y. Kagawa, "Effect of particle size on light transmittance of glass particle dispersed in epoxy matrix optical composites," *Acta mater.*, vol. 47, pp. 4321-4327, 1999.

- [14] E. Darque-Ceretti and B. Monasse, *Module doctoral "characterization of materials" : cours sur la diffraction des rayons X et des électrons*. Sophia-Antipolis: MINES-ParisTech, CEMEF, 2010.
- [15] Polimeri Europa, *Fiche technique du polyéthylène basse densité Clearflex CLDO*. San Donato Milanese, Italie, 2008.
- [16] A. Lahrouni and J. Arman, "Etude de mélanges de polyéthylène et de polystyrène par diffraction de rayons X et par densitométrie," *Eur. Polym. J.*, vol. 31, no. 4, pp. 347-352, 1995.
- [17] C.W. Bunn, *Polyethylene: the technology and uses of ethylene polymers*, Morgan P. Renfrew A., Ed. London: Iliffe, 1960.
- [18] A. Weidinger and P.H. Hermans, "On the determination of the crystalline fraction of polyethylenes from x-ray diffraction," *Makrom. Chem.*, vol. 44, no. 1, pp. 24-36, 1961.
- [19] S. Füzesséry, "Polyéthylènes basse densité," *Techniques de l'Ingénieur A*, vol. 3, no. 310, pp. 1-14, 2002.
- [20] P.R. Swan, "Polyethylene specific volume, crystallinity, and glass transition," *J. Polym. Sci.*, vol. 42, pp. 525-534, 1960.
- [21] C.W. Bunn, "The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The 'shape' of the CH<sub>2</sub> group.," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 35, pp. 482-491, 1939.
- [22] J.M. Haudin, A. Piana, B. Monasse, B. Gourdon, and J.C. Moulies, "Etude des relations entre mise en forme, orientation et rétraction dans des films de polyéthylène basse densité réalisés par soufflage de gaine : I. Analyse mécanique du procédé," *Ann. Chim. Fr.*, vol. 19, pp. 79-96, 1994.
- [23] P. Callet, "Couleur et apparence visuelle : le transparent et l'opaque," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. AF 3, no. 252, pp. 1-16, 2006.
- [24] S.N. Kasarova, N.G. Sultanova, C.D. Ivanov, and I.D. Nikolov, "Analysis of the dispersion of optical plastic materials," *Opt. Mater.*, vol. 29, pp. 1481-1490, 2007.
- [25] (2012, Aout) Base de données des produits chimiques industriels. [Online]. <http://chemicaland21.com/industrialchem/plasticizer/DINP.htm>
- [26] S.A. Aiscondel, *Fiche technique de l'homopolymère PVC Etinox 630 Ref : S-MA-12/96PVC*. Barcelone, 1996.
- [27] K. Cavalier and F. Larché, "Hamaker constants of solids in di-octylphtalate," *Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects*, vol. 276, pp. 143-145, 2006.
- [28] Filmetrics. (2012, Septembre) Base de données des indices optiques de matériaux. [Online]. <http://www.filmetrics.com/refractive-index-database/polyethylene/>
- [29] Treibacher Schleifmittel, *Documentation technique des produits ALODUR (alumine broyée) : E5/2 Rev.0.*, Aout 1997.

- [30] OMYA, *Fiche technique et de sécurité de la calcite type BL20*. Bruxelles, Belgique, Février 2002.
- [31] Imerys, *Fiche technique DAT020K du kaolin Polwhite-E, 6ème édition*. Cornwall, UK, Mars 2008.
- [32] Lanxess, *Fiche technique et de sécurité du pigment Bayferrox 318, Réf 245341/01*. Leverkusen, Allemagne, Novembre 2004.
- [33] C.E. Wilkes, J.W. Summers, C.A. Daniels, and M.T. Berard, *PVC Handbook*, pp. 240-241. Munich: Hanser Verlag, 2005.
- [34] M. Laufmann, *Pigments as fillers*, in: H. Holik (Ed.), *Handbook of Paper and Board*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, 2006.
- [35] World Minerals Imerys, *Technical Information : Paint and Coatings. Hydrous kaolins for decorative matt emulsion paint, PMPa010*, 2nd ed. Cornwall, UK, Juin 2009.
- [36] G. Ghosh, "Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite of quartz crystals," *Opt. Comm.*, vol. 163, no. 1-3, pp. 95-102, 1999.
- [37] M. Bass et al., *Handbook of Optics*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2009.
- [38] A. Schlegel, S.F. Alvarado, and P. Wachter, "Optical properties of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 12, pp. 1157-1164, 1979.
- [39] E.T. Arakawa et al., "Measurement of optical properties of small particles," in *Scientific Conference on Obscuration and Aerosol Research*, Aberdeen proving Ground, Maryland, 23-26 Juin 1997.
- [40] H. Wu, C. Zhang, and X. Bai, "A complete description of polarization and transmission of nonnormal incident rays in a uniaxial birefringent plate with arbitrary optic axis," *Opt. Commun.*, vol. 283, pp. 4129-4134, 2010.
- [41] D.D. Dabrowska et al., "Experimental and simulated scattering matrices of small calcite particles at 647 nm," *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.*, vol. 124, pp. 62-78, 2013.
- [42] H. Bozec-Garay, "Paramètres morphogranulométriques et comportement optique des matériaux divisés. Mise en oeuvre d'un modèle de diffusion en vue de son application à des opérations industrielles sur des poudres minérales.," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Thèse de Doctorat 2000.
- [43] J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes, and M. Vincent, *La mise en forme des matières plastiques - 3ème Edition*. Paris: Tec & Doc, 1996.
- [44] Bizeta. (2012, Septembre) Fabrication de machines de soudure Hautes Fréquences. [Online]. <http://www.bizeta-macchinehf.it/>
- [45] E. Gras and R. Oriez, "Procédé et installation de moulage haute fréquence de matière plastique," Procédé de moulage EP0406045A1, Janvier 2, 1991.

- [46] J.C. Dubois, "Propriétés diélectriques des polymères," *Techniques de l'Ingénieur*, no. E1 850, p. 5, 2002.
- [47] Chemnet. (2012, Octobre) Global Chemical Network : C.A.S database. [Online]. <http://www.chemnet.com/cas/>
- [48] G.B. Smith, A. Gentle, P. Swift, A. Earp, and N. Mronga, "Coloured paints based on coated flakes of metal as the pigment, for enhanced solar reflectance and cooler interiors: description and theory," *Solar Energ. Mater. Solar Cells*, vol. 79, pp. 163–177, 2003.
- [49] F. Delamare, *Module Couleur, Arts, Industrie : cours sur les pigments.*: MINES-ParisTech, 2010.
- [50] A. Blayo, "Formulation des encres pour l'impression," *Techniques de l'ingénieur*, vol. J 2 290, pp. 1-16, 2011.
- [51] Leica Microsystems GmbH, *DMRX microscope user manual*, 1998.
- [52] Filmetrics. (2011, Octobre) Base de données des indices optiques de matériaux. [Online]. <http://www.filmetrics.com/refractive-index-database>
- [53] O. Eterradosi, S. Perquis, and V. Mikec, "Using Appearance Maps Drawn from Goniocolorimetric Profiles to Predict Sensory Appreciation of Red and Blue Paints," *Color Res. Appl.*, vol. 34, no. 1, pp. 68-74, 2009.
- [54] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüben Medien speziell kolloidaler Metalösungen," *Annalender Physik*, vol. 25, pp. 377–452, 1908.
- [55] G. Mie, "Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions, Technical Report," *Royal Aircraft Establishment*, 1976.
- [56] P. Kubelka and F. Munk, "Ein Betrag zur Optik des Farbanstriche," *Zeitschrift für technische Physik*, vol. 12, pp. 593-601, 1931.
- [57] M. Hébert, "Compositional Model for Predicting Multilayer Reflectances and Transmittances in Color Reproduction," Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Thèse de Doctorat 2006.
- [58] T.C. Patton, *Paint Flow and Pigment Dispersion: A Rheological Approach to Coating and Ink Technology*, 2nd ed., J. Wiley and Sons, Ed. New York, 1979.
- [59] J.C. Jonsson, L. Karlsson, P. Nostell, G.A. Niklasson, and G.B. Smith, "Angle-dependent light scattering in materials with controlled diffuse solar optical properties," *Solar Energy Mater. Solar Cells*, vol. 84, pp. 427–439, 2004.
- [60] Z.C. Orel, M.K. Gunde, and B. Orel, "Application of the Kubelka-Munk theory for the determination of the optical properties of solar absorbing paints," *Prog. Org. Coat.*, vol. 30, pp. 49-66, 1997.
- [61] S. Chandrasekhar, *Radiative transfer*, Dover, Ed. New York, 1950.

- [62] L. Simonot, "Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide : Application à l'effet visuel des glacis et des vernis," Université Pierre et Marie Curie, Paris, These de Doctorat 2002.
- [63] G. Latour, "Les couches picturales stratifiées : analyse et modélisation de l'aspect visuel," Institut des Nanosciences - Université Pierre et Marie Curie, Paris, Thèse de Doctorat 2008.
- [64] K. Hoffmann, "Applications of the Kubelka-Munk Color Model to Xerographic Images," Center for Imaging Science, Institute of Technology, Rochester, Final Report 1998.
- [65] J.L. Saunderson, "Calculation of the Color of Pigmented Plastics," *J. Optical Soc. America*, vol. 32, pp. 727-736, 1942.
- [66] H. Chanal, "Etude de la diffusion optique par des matériaux hétérogènes rugueux : diffusions surfacique, volumique et couplage surface/volume," Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'Espace, Toulouse, Thèse de Doctorat 2005.
- [67] M.M. Demir and G. Wegner, "Challenges in the Preparation of Optical Polymer Composites With Nanosized Pigment Particles: A Review on Recent Efforts," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 297, pp. 838-863, 2012.
- [68] J.V. Champion, L.F. Gate, G.H. Meeten, and P.R. Wood, "Rheo-optics of concentrated kaolinite suspensions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 111, pp. 223-229, 1996.
- [69] H.E. Redmond, K.D. Dial, and J.E. Thompson, "Light scattering and absorption by wind blown dust: Theory, measurement, and recent data," *Aeolian Research*, vol. 2, pp. 5-26, 2010.
- [70] E. Hadamcik, J.B. Renard, A.C. Levasseur-Regour, and J. Lasue, "Light scattering by fluffy particles with the PROGRA2 experiment: Mixtures of materials," *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.*, vol. 100, pp. 143-156, 2006.
- [71] V.P. Tishkovets, E.V. Petrova, and M.I. Mishchenko, "Scattering of electromagnetic waves by ensembles of particles and discrete random media," *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.*, vol. 112, pp. 2095-2127, 2011.
- [72] G. Gouesbet, "Generalized Lorenz-Mie theories, the third decade : A perspective," *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.*, vol. 110, pp. 1223-1238, 2009.
- [73] M.S. Elliot and W.C.K. Poon, "Conventional optical microscopy of colloidal suspensions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 92, pp. 133-194, 2001.
- [74] K. Yüksel, C. Caucheteur, J.M. Renoirt, and M. Debliquy, "Infrared radiation detector interrogated by optical frequency-domain reflectometer," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 50, pp. 308-311, 2012.
- [75] F. Viénot, J.-J. Ezrati, C. Boust, and E. Mahler, "Evaluation et jugements sur la qualité des lumières à LED," *Lux*, vol. 245, pp. 37-38, 2007.

- [76] University College London. (2011, Novembre) Color and Vision Research Laboratory - CMF functions. [Online]. <http://cvrl.ioo.ucl.ac.uk/database/text/cmfs/ciexyz31.htm>
- [77] J.P. Muller. (2002, Juin) Cours sur l'image, Ecole Louis Armand, Mulhouse. [Online]. <http://www.louis-armand-mulhouse.eu/btsse/acrobat-cours/image.pdf>
- [78] Profil couleur. (2012, Septembre) Correction gamma. [Online]. <http://www.profil-couleur.com/tp/216-correction-gamma.php>
- [79] Irfanview. (2012, Septembre) Téléchargement du logiciel de traitement d'images. [Online]. <http://www.irfanview.com/>
- [80] ImageJ. (2012, Octobre) Logiciel d'analyse et de traitement d'image. [Online]. <http://rsbweb.nih.gov/ij/download.html>
- [81] M. Chen, G. Zak, and P.J. Bates, "Effect of carbon black on light transmission in laser welding of thermoplastics," *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 211, pp. 43-47, 2011.
- [82] J.P. Gastellu-Etchegory, V. Demarez, V. Pinel, and F. Zagolsky, "Modeling radiative transfer in heterogeneous 3-D vegetation canopies," *Remote Sens. Environ.*, vol. 58, pp. 131-156, 1996.
- [83] B. Goffette, E. Darque-Ceretti, B. Monasse, and P. Di Croce, "Propriétés optiques de films polymères chargés," in *JEPO39 - 39ème Journées d'Etude des Polymères*, Val Joly, Epe-Sauvage, 16-21 Octobre 2011, pp. 18-19.
- [84] J. Petit et al., "Sintering of alpha-alumina for highly transparent ceramic applications," *J. Europ. Ceram. Soc.*, vol. 31, pp. 1957-1963, 2011.
- [85] A.R. Clarke, G. Archenhold, and N.C. Davidson, "A novel technique for determining the 3D spatial distribution of glass fibres in polymer composites," *Compos. Sci. Tech.*, vol. 55, pp. 75-91, 1995.
- [86] Olympus. (2011) Construction des objectifs de microscopie optique. [Online]. <http://www.olympusmicro.com/primer/anatomy/objectives.html>
- [87] Département de physique ENS Cachan. (2002, Novembre) Diffraction de Fresnel. [Online]. <http://www.physique.ens-cachan.fr/laboratoire/experiences/show?id=13>
- [88] G. Qiu, "Indexing chromatic and achromatic patterns for content-based colour image retrieval," *Pattern Recognition*, vol. 35, pp. 1675-1686, 2002.
- [89] V. Schindler, "A review of color spaces through History," in *AIC 2012 Interim Meeting - In Color We Live : Color and Environment*, Taipei, 22-25 Septembre 2012, pp. 20-21.
- [90] J. Itten, *Art de la couleur*. Paris: H. Dessain et Tolra, 1967.
- [91] L.C. Ou and R. Luo, "A Colour Harmony Model for Two-Colour Combinations," *Color Res. Appl.*, vol. 31, no. 3, pp. 191-204, 2006.
- [92] L. Simonot, M. Hébert, and D. Dupraz, "Goniocolorimetry: From measurement to

- representation in the CIELAB color space," *Color Res. Appl.*, vol. 36, pp. 169-178, 2011.
- [93] K. Gombos, M. Pointer, C. Sik-Lanyi, J. Schanda, and T. Tarczali, "Proposal for an Indoor Daylight Illuminant," *Color Res. Appl.*, vol. 34, no. 1, pp. 18-25, 2009.
- [94] A. Stockman and L.T. Sharpe, "The spectral sensitivities of the middle- and long-wavelength-sensitive cones derived from measurements in observers of known genotype," *Vision Research*, vol. 40, pp. 1711-1737, 2000.
- [95] H. Kawamura and Y. Yao, "Estimating object colors in outdoor scenes with same object region but different illuminants," in *AIC 2012 Interim Meeting - In Color We Live : Color and Environment*, Taipei, 22-25 Septembre 2012, pp. 158-159.
- [96] S.M. Gong, W.Y. Lee, and S.J. Huang, "The relationship between color harmony and color affective feelings using 3D color configuration," in *AIC 2012 Interim Meeting - In Color We Live : Color and Environment*, Taipei, 22-25 Septembre 2012, pp. 81-82.
- [97] C. Amra, "Introduction à l'étude de la diffusion de la lumière par les rugosités des surfaces optiques," *Ecole d'été systèmes optiques*, pp. 485-498, 1992.
- [98] C.F. Bohren, "Multiple scattering of light and some of its observable consequences," *Am. J. Phys.*, vol. 55, pp. 524-532, 1987.
- [99] K. Nelson and Y. Deng, "Effect of polycrystalline structure of TiO<sub>2</sub> particles on the light scattering efficiency," *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 319, pp. 130-139, 2008.
- [100] Vacheron Constantin. (2013, Janvier) Collection horlogère "Métiers d'Art". [Online].  
<http://www.vacheron-constantin.com>
- [101] Breguet. (2013, Janvier) Garde-temps : collection "Marine". [Online].  
<http://www.breguet.com/fr/Marine>
- [102] S.A. STIL. (2011, Novembre) Technical notice : Optical principles of CSS. [Online].  
<http://www.stilsa.com/EN/pdf/optical%20principles%20CCS.pdf>
- [103] A. Burr, *Cours de caractérisation des matériaux : Rugosimétrie par AFM*. MINES-ParisTech - Cemef, 2010.
- [104] P. Klapetek, D. Necas, and C. Anderson, *Gwyddion user guide french version, Transl. F. Riguet.*, 2012.
- [105] P. Samyn, J. Van Erps, H. Thienpont, and G. Schoukens, "Paper coatings with multi-scale roughness evaluated at different sampling sizes," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, pp. 5613-5625, 2011.
- [106] R. Matsumoto, K. Kawakami, and S. Aoki, "Impact of compression pressure on tablet appearance," *Int. J. Pharmaceut.*, vol. 341, pp. 44-49, 2007.
- [107] A. Larena, F. Millán, M. Verdu, and G. Pinto, "Surface roughness characterization of multilayer polymer films for graphic arts applications," *Appl. Surf. Sci.* 174, pp. 217-224,

- 2001.
- [108] V. Briones, J.M. Aguilera, and C. Brown, "Effect of surface topography on color and gloss of chocolate samples," *J. Food Eng.*, vol. 77, pp. 776-783, 2006.
- [109] R. Quevedo and J.M. Aguilera, "Characterization of food surface roughness using the glistening points method," *J. Food Eng.*, vol. 65, pp. 1-7, 2004.
- [110] M. Elias and M. Menu, "Experimental characterization of a random metallic rough surface by spectrophotometric measurements in the visible range," *Opt. Comm.*, vol. 180, pp. 191-198, 2000.
- [111] V. Goossens et al., "Predicting reflections of thin coatings," *Surf. Coat. Tech.*, vol. 204, pp. 551-557, 2009.
- [112] A.C. Pedreira de Freitas et al., "AFM analysis of bleaching effects on dental enamel microtopography," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, pp. 2915-2919, 2010.
- [113] P. Vernhes, J.F. Bloch, A. Blayo, and B. Pineaux, "Effect of calendering on paper surface microstructure: A multi-scale analysis," *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 209, pp. 5204-5210, 2009.
- [114] A. Fubel, M. Zech, P. Leiderer, J. Klier, and V. Shiki, "Analysis of roughness of Cs surfaces via evaluation of the autocorrelation function," *Surf. Sci.*, vol. 601, pp. 1684-1692, 2007.
- [115] I. Dmitruka, T. Mikhailikb, D. Zymierskac, and J. Auleytnerc, "Comparative studies of Si single crystal surface disorder by using various methods of electromagnetic wave scattering," *J. Alloys Comp.*, vol. 286, pp. 302-308, 1999.
- [116] L. Simonot and M. Elias, "Color change due to surface state modification," *Color Res. Appl.*, vol. 28, pp. 45-49, 2003.
- [117] D.J. Whitehouse and J.F. Archard, "The properties of random surfaces of significance in their contact," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 316, pp. 97-121, 1970.
- [118] C. Amra and C. Deumié, "Diffusion de la lumière par les surfaces et les volumes," *Techniques de l'ingénieur AF*, vol. 3, no. 458, pp. 1-15, 2008.
- [119] D. Dupont and D. Steen, "Colorimétrie : contrôle des couleurs de surface," *Techniques de l'ingénieur*, vol. R 6 443, pp. 1-15, 2010.
- [120] T. Bando, Y. Sasaki, S. Fukuda, and K. Takeda, "Color change of objects controlling spectral distribution of light and spectral reflectivity of color material," in *AIC Midterm Meeting*, Zürich, 2011, pp. 272-275.
- [121] G.B. Beretta, "Metamerism-based security patterns," US 7 922 209 B1, Avril 12, 2011.
- [122] R.S. Berns, M.D. Fairchild, and M. Beering, "Quantification of illuminant metamerism for four coloration systems via metameric mismatch gamuts," *Color Res. Appl.*, vol. 13, no. 6, pp. 346-357, 1988.

- [123] S. Williams, "Practical colour management," *Opt. Laser Tech.*, vol. 38, pp. 399–404, 2006.
- [124] B. Yu and Y.K. Lee, "Difference in opalescence of restorative materials by the illuminant," *Dental materials*, vol. 25, pp. 1014–1021, 2009.
- [125] R. Sève, *Physique de la couleur de l'apparence colorée à la technique colorimétrique*, Masson, Ed. Paris: Collection physique fondamentale et appliquée, 1996.
- [126] G. Wyszecki, "Valenzmetrische Untersuchung des Zusammenhanges zwischen normaler und anomaler Trichromasie," *Farbe*, vol. 2, pp. 39-52, 1953.
- [127] J.B. Cohen and W.E. Kappauf, "Metameric color stimuli, fundamental metamers, and Wyszecki's metameric blacks," *Am. J. Psychol.*, vol. 95, pp. 537-564, 1982.
- [128] Z. Li and R.S. Berns, "Comparison of Methods of Parametric Correction for Evaluating Metamerism," *Color Res. Appl.*, vol. 32, no. 4, pp. 293-303, 2007.
- [129] J.A. Worthey. (2009) Applications of Vectorial Color. [Online].  
<http://www.jimworthey.com/appsvectorial.pdf>
- [130] D.H. Foster, "Color constancy," *Vision Research*, vol. 51, pp. 674-700, 2011.
- [131] M.P. Lucassen and J. Walraven, "Color Constancy under Natural and Artificial Illumination," *Vision Research*, vol. 37, no. 17, pp. 2699-2711, 1996.
- [132] D.H. Foster, "Does colour constancy exist?," *Trends in Cognitive Sciences*, vol. 7, no. 10, pp. 439-443, 2003.
- [133] J. Worthey, "Color Rendering: a Calculation That Estimates Colorimetric Shifts," *Color Res. Appl.*, vol. 29, pp. 43-56, 2004.
- [134] J. Golz, "The role of chromatic scene statistics in color constancy: Spatial integration," *Journal of Vision*, vol. 8(13):6, pp. 1–16, 2008.
- [135] D. Schluppeck and S.A. Engel, "Color Opponent Neurons in V1: A Review and Model Reconciling Results from Imaging and Single-Unit Recording," *Journal of Vision*, vol. 2, pp. 480-492, 2002.
- [136] G. Buchsbaum and A. Gottschalk, "Trichromacy, opponent colours coding and optimum colour information transmission in the retina," *Proc. R. Soc. London B*, vol. 220, pp. 89-113, 1983.
- [137] G.M. Johnson and M.D. Fairchild. Full-Spectral Color Calculations in Realistic Image Synthesis. [Online]. [http://www.art-si.org/PDFs/Synthesis/Garrett\\_IEEE.pdf](http://www.art-si.org/PDFs/Synthesis/Garrett_IEEE.pdf)
- [138] Y. Zhao, L.A. Taplin, M. Nezamabadi, and R.S. Berns, "Using the Matrix R Method for Spectral Image Archives," in *AIC 2005 - 10th Congress of the International Colour Association*, Granada, 8-13 Mai 2005.
- [139] Y. Chen, R.S. Berns, and L.A. Taplin. (2004) Extending Printing Color Gamut by Optimizing

- the Spectral Reflectance of Inks. [Online]. [http://www.art-si.org/PDFs/Printing/CIC04\\_Chén.pdf](http://www.art-si.org/PDFs/Printing/CIC04_Chén.pdf)
- [140] S. Bergner, M.S. Drew, and T. Möller. (2009) A color picking tool to generate spectral lights and reflectances for rendering. [Online]. <http://www.cs.sfu.ca/~mark/ftp/Tog09/tog09.pdf>
- [141] R. Luo, G. Cui, and C. Li, "Uniform Colour Spaces Based on CIECAM02 Colour Appearance Model," *Color Res. Appl.*, vol. 31, no. 4, 2006.
- [142] Photonic. (2013, Janvier) Fiche technique de la source LED F1. [Online]. [http://www.photonic.at/photonic/wp-content/uploads/F1\\_Tabelle\\_e.pdf](http://www.photonic.at/photonic/wp-content/uploads/F1_Tabelle_e.pdf)
- [143] N. Pousset, "Caractérisation du rendu des couleurs des nouvelles sources : les diodes électroluminescentes," Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, Thèse de Doctorat 2009.
- [144] A. Laurent, V. Wathelet, M. Bouhy, D. Jacquemin, and E. Perpète, "Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques," *Techniques de l'ingénieur AF*, vol. 6, no. 810, pp. 1-23, 2008.
- [145] B. Goffette, E. Darque-Ceretti, E. Meissonnier, B. Monasse, and P. Renaud, "Understanding the color of polymers in their lighting environment - Application to color-changing materials in interior design," in *AIC 2012 Interim Meeting - In Color We Live : Color and Environment*, Taipei, 22-25 Septembre 2012, pp. 67-68.
- [146] F.J. Maile, G. Pfaff, and P. Reynders, "Effect pigments : past, present and future," *Prog. Org. Coat.*, vol. 54, pp. 150-163, 2005.
- [147] C.S. Barnes, J. Wei, and S. Shevell, "Chromatic induction with remote chromatic contrast varied in magnitude, spatial frequency, and chromaticity," *Vision Research*, vol. 39, pp. 3561-3574, 1999.
- [148] S. Shevell, "Principles of color vision revealed by spatial complexity," in *AIC 2012 Interim Meeting - In Color We Live : Color and Environment*, Taipei, 22-25 Septembre 2012, pp. 12-13.
- [149] A. Parretta, H. Yakubu, and F. Ferrazza, "Method for measurement of the hemispherical/hemispherical reflectance of photovoltaic devices," *Opt. Comm.*, vol. 194, pp. 17-32, 2001.
- [150] AFNOR, "Norme X 50-127," , Janvier 1988.
- [151] P. Le Masson, "Résumé des travaux de Monique Vervaeke : Le design et les immatérialités de l'entreprise, L'Harmattan, Paris, 2003 (196 p.) ," *Comptes-rendus de sociologie du travail*, vol. 47, pp. 421-430, 2005.
- [152] L. Oberascher, "Colour in industrial design," in *AIC 2012 Interim Meeting - In Color We Live : Color and Environment*, Taipei, 22-25 Septembre 2012, pp. 24-25.

- 
- [153] G. Pahl and W. Beitz, *Konstruktionslehre*. Berlin: Springer, 1977.
- [154] P. Le Masson and B. Weil, *Cours doctoral : Conception, Recherche et Innovation*. Paris: MINES-ParisTech, 2011.
- [155] T. Brown and B. Katz, *L'Esprit design: Le design thinking change l'entreprise et la stratégie*. New York: Pearson, 2010.
- [156] P. Raynaud, *Histoire de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts Décoratifs*. Paris: Ensad, 2004.
- [157] J.B. Labrune and L. Buechley, "Atelier Matières Hybrides," in *EnsadLab DCIP : Workshop MIT*, Paris, 1-11 Février 2010.
- [158] M. Wanders. (2013, Janvier) Réalisations et produits. [Online].  
<http://www.marcelwanders.com/products/>
- [159] R. Mille. (2013, Janvier) Catalogue en ligne des produits horlogers. [Online].  
<http://www.richardmille.com/#/Collection>
- [160] E. Morosov, "The Saturday Essay : Is Smart Making Us Dumb ?," *The Wall Street Journal*, 23 Février 2013.
- [161] N. Smith, "How to turn knowledge into Money," *Business News Daily*, 4 Mars 2011.
- [162] G. Wyszecki and W.S. Stiles, *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formula*, 2nd ed.: Wiley-Interscience, 28 Juillet 2000.
- [163] B. Goffette, E. Meissonnier, M. Guenet, and P. Di Croce, "Sol à interaction lumineuse," French Patent Application 1353012, Avril 3, 2013.
- [164] V. Hertig, *Cours Design Objet 3ème année : Approches sémiologiques de la couleur*. Paris: Ecole Nationale Supérieure des Arts Décoratifs, 2010.
- [165] K.G. Nicholson and G.K. Humphrey, "The effect of colour congruency on shape discriminations of novel objects," *Perception*, vol. 33, pp. 339-353, 2004.
- [166] M. Tolkowsky, *Diamond design : a study of the reflection and refraction of light in a diamond*. New York: Spon & Chamberlain, 1919.





## Glossaire

<b>Aberration chromatique</b>	Irisations colorées dues à la dispersion d'un système optique
<b>Apochromatique</b>	Se dit d'un objectif dont la focale est corrigée pour 3 ou 4 longueurs d'onde de la lumière
<b>Biréfringence</b>	Propagation anisotrope de la lumière dans un milieu
<b>Calandrage</b>	Procédé de mise en forme de films polymères
<b>Color-matching-functions</b>	Courbes de sensibilité des cônes LMS de l'œil humain
<b>Créativité</b>	Phase de création de nouveauté
<b>Conception réglée</b>	Processus systématique de conception utilisé par l'industrie
<b>Design-thinking</b>	Raisonnement transversal centré sur l'humain capable d'observer, de rassembler des informations et de proposer des solutions à un problème de conception ou d'organisation.
<b>Diffraction de Fresnel</b>	Diffraction d'une onde calculée à proximité de l'objet diffractant
<b>Diffusion incohérente</b>	Diffusion qui ne présente pas de corrélation de phase entre les champs électriques diffusés
<b>Diffusion simple (resp. multiple)</b>	Diffusion dans le cas d'un rayon lumineux diffusé une unique fois (resp. plusieurs fois) avant de quitter définitivement le milieu
<b>Dimension fractale</b>	Pente de la droite de régression du spectre des rugosités
<b>Dispersion optique</b>	Variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde
<b>Droite des pourpres</b>	Droite fermant l'espace CIE-Yxy et reliant les longueurs d'ondes dominantes extrêmes (400 - 700 nm)
<b>Filtre Bayer</b>	Filtre permettant l'obtention d'images en couleur
<b>Fovéa</b>	Partie de la rétine de l'œil sensible à la lumière d'angle 2°
<b>Grainage mécanique</b>	Procédé de mise en forme de la topographie de surface par transfert de rugosité d'un cylindre graineur en contact pressant
<b>Guillochage</b>	Technique de gravure traditionnelle des métaux à l'aide d'un tour manuel utilisée principalement en horlogerie
<b>Induction chromatique</b>	Perception d'une couleur modifiée par les couleurs voisines



<b>Innovation</b>	Se dit d'une invention finalement adoptée par un marché
<b>Intensité cohérente</b>	Intensité calculée dans le cas où les champs électriques diffusés présentent des corrélations de phas
<b>Invention</b>	Transformation de la nouveauté en un produit ou un service
<b>Lambertien</b>	Se dit d'un matériau diffusant la lumière de manière isotrope
<b>Liquide d'indice</b>	Huile minérale non diffusante et non absorbante d'indice connu
<b>Lumière diffuse</b>	Lumière qui ne se propage pas dans une direction privilégiée
<b>Luminance ou clarté</b>	Grandeur des espaces CIE-Yxy et $L^*a^*b$ caractérisant une couleur du noir ( $L^* = Y = 0$ ) au blanc ( $L^* = Y = 100$ )
<b>Métamère</b>	Se dit de deux couleurs qui paraissent identiques sous un illuminant et différentes sous un autre
<b>Plastifiant</b>	Composé organique conférant de la flexibilité aux polymères
<b>Réflexion spéculaire</b>	Réflexion sur un dioptre plan et lisse définie par les lois de Descartes
<b>Saturation</b>	Degré de pureté d'une couleur : distance euclidienne au blanc de référence dans l'espace CIE-XYZ
<b>Spectrum locus</b>	Lieu des longueurs d'onde dominantes délimitant l'espace CIE-Yxy
<b>Spectre des rugosités</b>	Transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des hauteurs des rugosités
<b>Story-telling</b>	Matérialisation convaincante de scénarios d'usage par des outils de représentation tels que le dessin, la BD, la vidéo
<b>Synthèse additive</b>	Combinaison des couleurs primaires Rouge-Vert-Bleu d'émission qui donne le blanc et définit les couleurs complémentaires
<b>Synthèse soustractive</b>	Combinaison des couleurs secondaires Cyan-Magenta-Jaune d'absorption qui donne le noir et retrouve les primaires RVB
<b>Température de couleur proximale d'une source</b>	Température en °K du corps noir qui donnerait la même chromaticité dans l'espace CIE-Yxy que celle de la source
<b>Turbidité</b>	Diffusion de lumière aux grands angles par des particules responsables de l'aspect flou ou trouble d'un milieu
<b>Uniformité</b>	Propriété de l'espace CIE- $L^*a^*b^*$ de posséder une norme euclidienne du point de vue de la perception des couleurs

## ANNEXES

### A. Détermination de la vitesse maximale de déformation en calandrage par la méthode des tranches

#### Données :

Rayon R du 3<sup>ème</sup> cylindre = 150 mm

Gap = 0,26 mm

Vitesse U de sortie du film PE = 6 m/min

Vitesse U de sortie du film PVC = 3,3 m/min

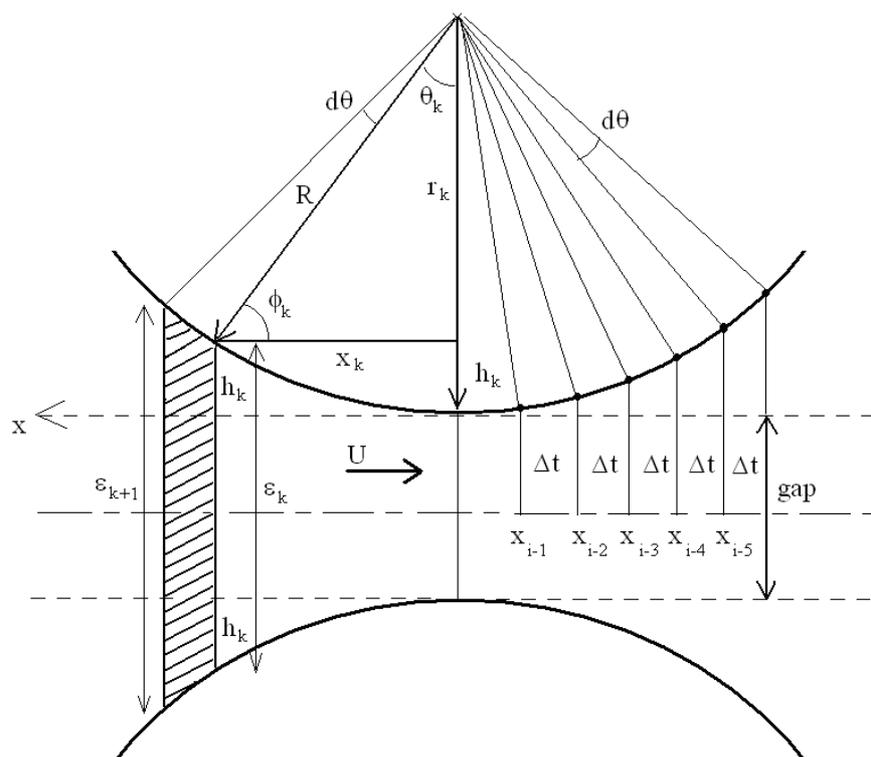


Fig A.1 - Schéma du procédé de calandrage - Méthode des tranches

- Soit  $d\theta$ , le pas angulaire, fixé ici à  $0,1^\circ$ . On définit la suite  $(\theta_k) = (kd\theta)$ , avec  $\theta_0 = 0$ . La vitesse angulaire de la calandre étant supposée constante, le temps écoulé  $\Delta t$  entre  $\theta_k$  et  $\theta_{k+1}$  pour tout  $k$  entier naturel, est constant et vaut :  $\Delta t = R d\theta / U$
- On définit ensuite la suite  $(x_k)$  à partir de la suite des projections des points d'angle  $\theta_k$  (en surface du cylindre) : pour tout  $k$  entier naturel,  $x_k = R \sin(kd\theta)$

- On en déduit la suite  $(h_k)$  telle que pour tout  $k$  :
 
$$h_k = R - r_k = R (1 - \sin \phi_k) = R [ 1 - \sin (\arccos(x_k/R)) ]$$
- L'épaisseur de la feuille au point d'abscisse  $x_k$  est donc (Fig A.1) :  $\varepsilon_k = \text{gap} + 2 h_k$
- On définit alors la vitesse de déformation moyenne comme le rapport de l'élongation sur le pas de temps  $\Delta t$  : pour tout  $k$ ,  $V_k = [(\varepsilon_{k+1} - \varepsilon_k)/\varepsilon_{k+1}] / \Delta t$

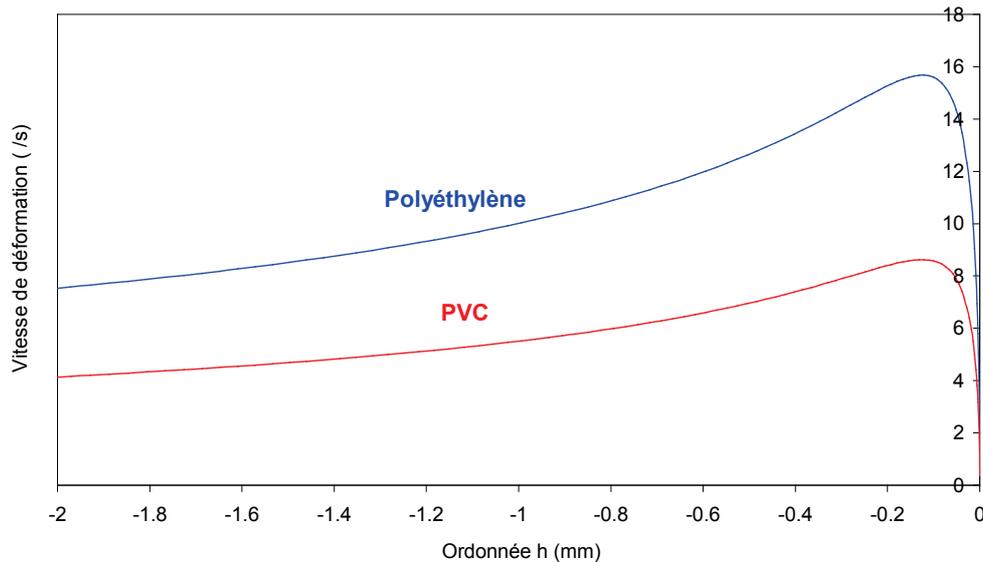


Fig A.2 - Evolution de la vitesse de déformation en fonction de h

Le tracé des vitesses de déformation moyenne en fonction des  $h_k$  (liés à la position de la tranche) montre que le gradient de vitesse augmente progressivement et diminue brutalement jusqu'à s'annuler très légèrement en amont du point de distance minimale entre les deux cylindres de la calandre. Dans cette région, la composante d'élongation est dominante. Nous définissons la vitesse de déformation en Fig A.2 comme le maximum de cette vitesse, soit :

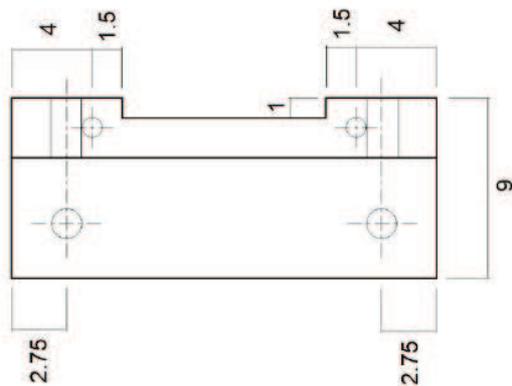
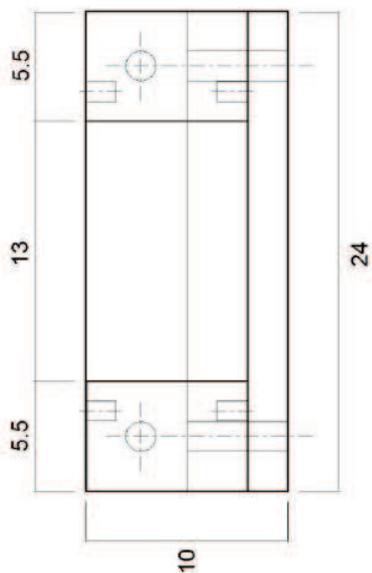
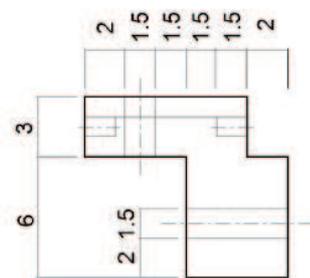
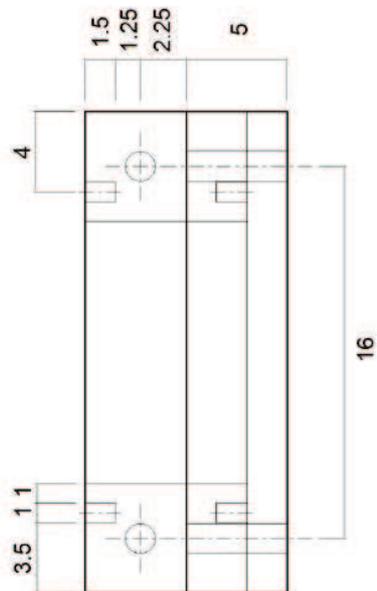
- Vitesse de déformation pour le PE =  $15,6 \text{ s}^{-1}$
- Vitesse de déformation pour le PVC =  $8,7 \text{ s}^{-1}$

**Remarque :**

Cette méthode est basée uniquement sur des considérations géométriques et ne prend pas en compte la recirculation ou le cisaillement. Le but de ce calcul est seulement d'obtenir un ordre de grandeur de cette vitesse de déformation correspondant à la mise en forme du PE et du PVC pour pouvoir ensuite les comparer.



## B. Dessin technique du système de double collimation



Diaphragme de source pour GSC	Echelle 3 : 1 Unités : mm
Groupe SET 10/10/12	Matériau : Aluminium

### C. Variations de chrominance $a^*$ et $b^*$ du blanc de référence

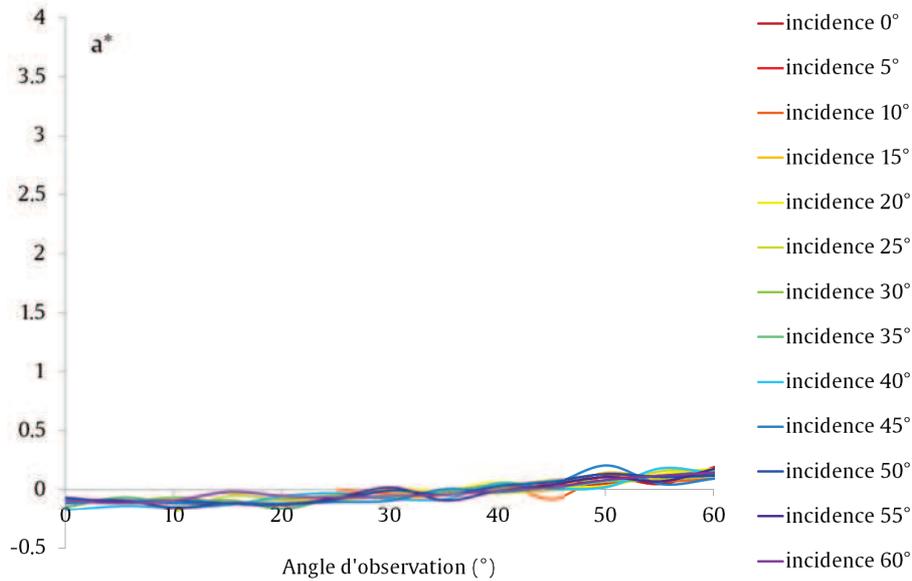


Fig C.1 - Variation de la coordonnée de chrominance  $a^*$  du blanc de référence en fonction de l'angle d'observation pour différentes conditions d'incidence

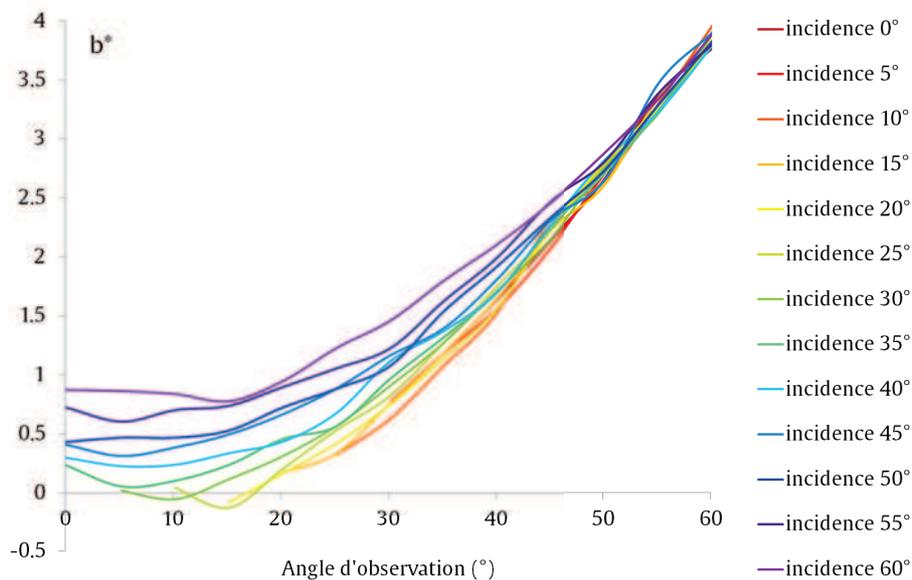


Fig C.2 - Variation de la coordonnée de chrominance  $b^*$  du blanc de référence en fonction de l'angle d'observation pour différentes conditions d'incidence



## Couleurs de polymères chargés pour un environnement lumineux - Application à la recherche par le design de matériau à changement chromatique

### RESUME :

La compréhension de la couleur de polymères chargés, utilisés en revêtement de sol pour un environnement lumineux, peut être abordée soit par une approche perceptive, soit par une approche optique et spectrale de la couleur. Sur la base d'un travail principalement expérimental, les travaux de thèse explorent cette seconde voie. A partir de films composites calandrés, nous avons d'abord montré comment les types de polymères et de pigments, leur concentration, et la mise en forme de la surface, influencent l'aspect. D'une part, une formulation PVC existante ne peut être contretypée par une nouvelle matrice PE, en raison d'un fort couplage entre luminance et chrominance. Ce sont les écarts d'indices de réfraction aux interfaces entre particules et matrice, couplés aux pertes intrinsèques des pigments, qui interviennent au premier ordre pour expliquer la couleur. D'autre part, trois types de rugosité contrôlée induits par grainage ont permis de montrer que toutes les échelles, caractérisées par rugosimétrie confocale et AFM, influencent la luminance  $L^*$  des matériaux, mesurée par gonio-spectro-colorimétrie. Le modèle géométrique proposé a permis de quantifier les variations de  $L^*$  en fonction de la topographie des matériaux et de leur orientation. Le rôle de l'éclairage sur la couleur a été étudié avec une source halogène et une LED. L'analyse de matériaux PVC colorés a montré que l'approche spectrale permet de déterminer l'origine du métamérisme et de rechercher ses effets maximaux, par l'association de méthodes perceptive et quantitative dans l'espace CIE- $L^*a^*b^*$ . Le couplage des spectres d'émission des illuminants, de réflectance des matériaux, et de réponse de l'observateur est le principal résultat utilisé pour la conception d'un matériau à changement chromatique. Ces changements sont caractérisés et validés dans un espace réel, où intervient la réflexion-diffusion liée à l'environnement. La recherche par le design a finalement permis de faire émerger de nouvelles typologies de sol, à partir d'un revêtement d'aspect changeant en fonction de l'ambiance lumineuse. Si l'innovation s'accomplit au-delà de la seule réalisation des prototypes, ceux-ci révèlent néanmoins des variations d'aspects marquées pouvant induire de nouveaux usages du sol dans l'habitat.

**MOTS-CLES :** Couleur, Polymère, Lumière, Surface, Recherche par le design, Gonio-spectro-colorimétrie

## Colours of filled polymers for a lighting environment - Application to the research by design of a color-changing material

### ABSTRACT :

The colour of filled polymers, used in flooring applications for a given lighting environment, can be dealt either with a perceptual approach or with an optical and spectral method. This thesis experimentally investigates the second option. The characterizations of calendered composite films lead to a better understanding about how the types of polymers and pigments, their volumetric concentration, and surface embossing, influence the visual aspect. On the one hand, no formulation made from PVC can be matched in colour with a new one made from PE, owing to a strong relationship between luminance and chrominance. In addition to the internal losses within fillers, the refractive index mismatch between matrix and fillers do account for chromatic variations amongst the materials. On the other hand, embossing materials with controlled surface roughness, which is measured by a confocal scanning system and AFM, proves that the luminance  $L^*$ , measured by gonio-spectro-colorimetry, depends on all the roughness scales. Modelling the reflected  $L^*$  based on geometric laws quantifies the variations in  $L^*$  depending on the topography and the scan direction of the material. The influence of lighting on colour has been studied with a halogen and a LED light sources. The colorimetry of PVC colored materials reveals the need for a spectral approach in order to determine the origin of metamerism and to enhance its effects, by combining perceptual and quantitative methods within CIE- $L^*a^*b^*$  space. Matching the emission spectra of the illuminants, the reflectance spectra of the materials and those of the observer sensitivity, is the main result leading to the design of a new color-changing material. The color change has been characterized and qualitatively approved in a human-scaled box, where light reflection and scattering occurs from the walls. New flooring typologies have eventually stemmed from the research by design, putting forward a material that can tune its pattern with the lighting atmosphere. Making prototypes does not necessary lead to innovation. However, new ways, new thoughts about flooring in inner spaces may be brought forth by the strong visual change that has been obtained.

**KEYWORDS :** Colour, Polymer, Light, Surface, Research by design, Gonio-spectro-colorimetry

