

Détermination de stylos-feutres adaptés à une conservation pérenne des autographes sur les vêtements sportifs – Musée Olympique

Mémoire présenté par :

Joane Latty

Pour l'obtention du

Bachelor of Arts HES-SO en Conservation
Objets archéologiques et ethnographiques

Année académique 2018-2019

Remise du travail : 15.07.2019

Jury : 26.08.2019

Nombre de pages : 91

Engagement

« J'atteste que ce travail est le résultat de ma propre création et qu'il n'a été présenté à aucun autre jury que ce soit en partie ou entièrement. J'atteste également que dans ce texte toute affirmation qui n'est pas le fruit de ma réflexion personnelle est attribuée à sa source et que tout passage recopié d'une autre source est en outre placé entre guillemets. »

Date et signature :

Remerciements

Je tiens à remercier les nombreuses personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail, et en particulier :

- Mme Patricia Reymond, *collection manager* du Musée Olympique, pour avoir proposé ce sujet passionnant mais aussi pour sa disponibilité, son amabilité et son aide de manière générale ;
- Mme Sandra Aparicio Ferreira, assistante administrative au Musée, pour sa compréhension lors de mes commandes abracadabrantes ;
- Dre Céline Weyermann, professeure en sciences forensique à l'UNIL et spécialiste de la datation des encres, pour ses conseils très pertinents et sa disponibilité ;
- Dre Geneviève Massonnet, professeure en sciences forensique à l'UNIL spécialiste en techniques d'analyse par imagerie, pour son aide dans la quête d'une méthode de mesure adaptée ;
- Mme Virginie Favre, assistante à l'UNIL, pour sa bienveillance ;
- Mme Brigitte Lienert, collaboratrice au laboratoire des technologies du domaine des arts à la HKB, pour m'avoir permis de faire les tests de vieillissement et pour m'avoir aidé avec les TLC ;
- Dre Giovanna di Pietro, professeure de physique à la HKB, pour m'avoir initié au Spectrolino et pour ses conseils et sa supervision en générale de la partie sur le vieillissement à la lumière ;
- Dr Nadim Scherrer, responsable du laboratoire des technologies du domaine des arts et professeur à la HKB, spécialisé dans les techniques d'analyses par imagerie, pour son immense travail d'analyse et de traitement des données avec la spectroscopie Raman, ainsi que ses précieuses explications et sa disponibilité en général ;
- Dr Stefan Zumbühl, chercheur au laboratoire des technologies du domaine des arts et professeur à la HKB, spécialiste des solvants, pour ses conseils à propos des éluants ;
- Dr Frank Ligterink, physicien et chercheur au Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed (NL), pour ses conseils à propos du vieillissement des encres à la lumière ;
- Dre Edith Joseph, chercheuse et professeure assistante à l'institut de chimie de l'UNINE, pour m'avoir laissé utiliser sa centrifugeuse ;
- Mme Mathilde Monachon, doctorante auprès d'Edith Joseph, pour m'avoir facilité l'utilisation de leur laboratoire ;
- Dre Laura Brambilla, cheffe de projet de l'unité de recherche en conservation et restauration à la HE-Arc, pour avoir accepté de mener des tests pourtant peu prometteurs avec la FTIR ;
- M. Tobias Schenkel, professeur en conservation-restauration à la HE-Arc spécialisé dans les objets techniques et horlogers, pour avoir mené les analyses XRF ;
- M. Valentin Boissonnas, pour ses précieux conseils en tant que professeur référent, ainsi que le collège de bachelor en général, soit en sus des deux précédents : M. Thierry Jacot et Dr Régis Bertholon ;
- Et enfin, toutes les personnes ayant aimablement accepté de répondre à mon sondage sur l'ergonomie.

Table des matières

Remerciements.....	1
Résumé	4
Abstract	4
Introduction	6
1. Contexte	7
1.1. Présentation du Musée Olympique et de ses collections	7
1.2. Problématique générale	8
1.3. Mandat	8
1.4. Délimitation du cadre de l'étude	9
2. Méthode générale.....	10
2.1. Sélection des stylos	10
2.2. Sélection des substrats	13
2.3. Sélection des tests et analyses à effectuer	15
2.3.1. Sélection des tests.....	15
2.3.2. Sélection des analyses	16
3. Test de vieillissement à la lumière	17
3.1. Méthode	17
3.1.1. Méthode de mesure	17
3.1.2. Choix des échantillons.....	19
3.1.3. Conditions de vieillissement.....	21
3.2. Résultats.....	24
3.3. Discussion.....	29
4. Test de transfert.....	30
4.1. Méthode	30
4.1.1. Tests préliminaires.....	30
4.1.2. Modes opératoires retenus	32
4.2. Résultats.....	32
4.3. Discussion.....	35
5. Sondage sur l'ergonomie.....	35
5.1. Méthode	35
5.2. Résultats.....	36
5.3. Discussion.....	38
6. Synthèse.....	39
6.1. Croisement des résultats des différents tests	39
6.2. Recommandations	40
Conclusion générale.....	41

Bibliographie	42
Références littéraires	42
Références orales	46
Caractéristiques techniques référencées	46
Fiches de sécurité référencées	47
Glossaire	49
Acronymes et abréviations	49
Liste des figures et crédits photographiques	53
Liste des graphiques	55
Liste des tableaux	57
Annexes	58
I. Analyses	58
a. FTIR	58
b. Spectroscopie Raman	59
c. TLC	66
d. XRF	73
II. Graphiques	75
III. Figures	86
IV. Tableau	90

Résumé

Le Musée Olympique de Lausanne a constaté que certains autographes, présents sur ses pièces d'équipements sportifs, avaient tendance à s'effacer avec le temps ; et ce malgré des conditions de conservation plutôt idéales. Pour répondre en partie à ce problème, Mme Patricia Reymond – collection manager – a imaginé anticiper en fournissant aux athlètes des stylos-feutres dont l'encre serait le plus stable possible.

Le sujet de la pérennité des encres en fonction de leur substrat et des conditions de conservation étant vaste, cette étude s'est focalisée sur l'altération des colorants par la lumière. Toutefois, pour ne pas passer à côté de contraintes bien réelles, l'ergonomie et la capacité à ne pas se transférer après un temps de séchage court ont été évaluées. Les résultats complémentaires de ces deux tests ont été ensuite croisés avec ceux du vieillissement accéléré à la lumière. Enfin, il a fallu confronter l'ensemble aux informations fournies par les fabricants, afin de tenter d'en extraire des recommandations.

Ces dernières sont sujettes à caution dans la mesure où la composition d'une encre peut varier du jour au lendemain, en fonction de l'offre sur le marché des colorants par exemple. Il a néanmoins été possible de définir des tendances générales pour certains types de stylos. Pour les stylos noirs, il apparaît que ceux qui contiennent l'information « pigmenté » le sont effectivement et tiennent à la lumière. Mais il se trouve que ce sont également eux qui sont très souvent de type « paint », et leur utilisation n'est pas très pratique. C'est aussi le cas des stylos blancs, dont aucun n'a une encre qui sèche rapidement et permet d'écrire de manière vraiment agréable. Ainsi, pour les substrats sombres, il serait préférable d'utiliser les markers permanents à teinte métallique – argenté ou doré.

Abstract

The Olympic Museum in Lausanne found out that some autographs on sports equipments have a tendency to fade with time – and this despite of rather ideal conservation conditions. To partially answer this problem, Mrs Patricia Reymond – collection manager – thought to anticipate by giving the athletes pens with most stable ink.

The subject of inks permanency depending on their substratum and on conservation conditions being broad, this study focuses on colourants light fading. However, in order to not miss effective constraints, ergonomics and ability not to transfer after a very short drying time have been assessed. Complementary results of those two tests were then crossed with those of accelerated light aging. Finally, the whole was compared to informations provided by the manufacturers, in order to draw up recommendations.

These last are to be taken carefully because an ink's composition can change overnight, depending on colourants market supply, for instance. Nevertheless, it was possible to define general trends for some pens categories. About black pens, it appears that « pigmented » mention proved itself true and they really are lightfast. But those same pens are very often said « paint », and their use

is not very practical. The same is true for white pens, except that they don't have any that actually dries quickly and allow an easy writing. Thus, for dark substrata, it would be better to use metallic hue permanent markers – silver or gold.

« None of my other investments give me the joy that autographs do, because they make me feel that I am holding a piece of history in my hands. »

Malcolm Forbes

Introduction

Il n'est rien de plus frustrant que de voir s'effacer, avec le temps, le tracé qui donnait toute sa valeur à un objet par ailleurs quelconque. Heureusement, cela n'est pas le cas des artefacts sportifs collectés par les institutions patrimoniales : la plupart du temps, ils sont aussi estimés pour d'autres raisons que la présence d'une signature célèbre. Néanmoins, les autographes sont fort appréciés par beaucoup, et il est regrettable que parfois, leur disparition survienne avant même que le support ne montre des signes de fatigue. Ainsi, le Musée Olympique de Lausanne m'a offert l'opportunité de participer à la recherche de remèdes contre cette mutilation qui touche – ou plutôt risque de toucher les futures collections sportives.

En effet, et de manière exceptionnelle dans le domaine de la conservation du patrimoine, il est possible pour les institutions d'anticiper et d'agir directement sur la création du bien culturel, afin de lui accorder une longévité accrue. Mme Patricia Reymond, collection manager du Musée, m'a proposé de tester des stylos dans le but de recommander les meilleurs à l'équipe de collecte, qui pourra à son tour les fournir aux athlètes lors des Jeux Olympiques.

Cependant, les critères pour déterminer lesquels sont les plus appropriés à une conservation pérenne peuvent être nombreux ; et les degrés de focalisation sur les diverses problématiques également. Un compromis a pu être trouvé, respectant l'idée de livrer un début de réponse à la fin de l'étude tout en entrant suffisamment dans les détails pour avoir une base un tant soit peu solide. Il a donc été décidé de ne s'intéresser qu'aux textiles. Par ailleurs, ce travail sera essentiellement ciblé sur l'altération des substances colorantes, tout en effectuant quelques autres tests à côté afin d'avoir un point de vue plus global. Ainsi, un « test de transfert » et un sondage sur l'ergonomie suivront l'étude du vieillissement des encres. Enfin, après avoir présenté et discuté les résultats de ces différentes parties, une synthèse générale tentera de croiser les différentes appréciations pour en extraire des recommandations.

1. Contexte

1.1. Présentation du Musée Olympique et de ses collections

En 1923, 27 ans après avoir réussi à ressusciter les Jeux olympiques, Pierre de Coubertin fonde les bases du futur Musée olympique à la Villa Mon-Repos à Lausanne – soit là où le CIO vient de s'établir. Lorsque ce dernier déménage au Château de Vidy en 1968, l'avenir de l'institution muséale, encore modeste, fait débat : elle ferme donc durant une dizaine d'année, avant de trouver un emplacement temporaire à l'avenue Ruchonnet. Finalement, c'est le 23 juin 1993 que le Musée Olympique actuel est inauguré à Ouchy¹.

La Fondation Olympique pour la Culture et le Patrimoine, comme elle s'appelle aujourd'hui, gère des collections diverses telles que celles d'artefacts, de philatélie, d'art, de photos ou encore de numismatique, toujours en lien avec les Jeux Olympiques et le Mouvement olympique. Le fonds d'artefacts est constitué de plus de 70 000 objets, parmi lesquels environ 5 000 (principalement des équipements sportifs, des vêtements portés aux Jeux et des drapeaux) portent un autographe².



Figure 1 : exemple de vêtement sportif portant un autographe, exposition permanente du Musée Olympique.

Le fonds d'artefacts est constitué de plus de 70 000 objets, parmi lesquels environ 5 000 (principalement des équipements sportifs, des vêtements portés aux Jeux et des drapeaux) portent un autographe².

Toutefois, ces nombres sont provisoires puisqu'une des particularités de la fondation est d'acquérir de manière régulière de nouvelles pièces, afin d'enrichir ses collections et ainsi continuer à documenter l'histoire de l'olympisme. Si la donation est son moyen habituel d'acquisition, celle-ci est souvent suscitée dans le cadre des JO : en effet, une équipe de collecte est chargée de contacter des athlètes³ pour tenter d'obtenir une pièce d'équipement significative, de préférence avec un bel autographe⁴.

¹ Olympic solidarity, 2012, p. 2-5.

² Reymond, 2019 [oral].

³ Mais pas uniquement, elle contacte également des équipementiers, les Comités Nationaux Olympiques et les Fédérations sportives.

⁴ Reymond, 2019 [oral].

1.2. Problématique générale

Les objets olympiques en général sont porteurs de valeurs culturelles, notamment historique, de recherche et/ou commémorative⁵. L'autographe que certains portent leur confère une plus-value indéniable en termes de valeur associative⁶ – l'engouement du public à cet égard en témoigne. Cependant, dans de nombreux cas, cet ajout se révèle moins durable que l'objet en lui-même : ainsi, il arrive parfois qu'il s'altère jusqu'à un effacement partiel, sinon complet. L'artefact perd alors en valeur associative, et si celle-ci était considérable dans l'appréciation globale de l'objet – par exemple si elle est alliée à celle de rareté -, alors il peut être jugé trop altéré pour être encore exposé. Dans tous les cas, il est avantageux de pouvoir garder cette trace visible jusqu'au bout.



Figure 2 : exemple d'autographe ayant passablement perdu en lisibilité, exposition permanente du Musée Olympique.

Bien qu'il soit possible d'aborder le problème de manière plutôt habituelle en agissant sur l'environnement de conservation⁷ et/ou en essayant de restaurer les tracés altérés, il est en l'occurrence pertinent d'envisager au préalable une autre stratégie pour les objets qui seront collectés lors des JO à venir. Comme on l'a exposé au chapitre précédent, la politique d'acquisition du musée est tournée vers le don suscité : c'est une aubaine car pour une fois, il est possible d'anticiper le problème en agissant directement sur la création du bien culturel. En effet, en choisissant des stylos adaptés, il devrait être possible de réduire considérablement ce problème et de tendre vers une vitesse d'altération de l'autographe qui serait égale ou plus lente que celle de l'objet en entier.

1.3. Mandat

La demande initiale du musée consistait à aborder la pérennité des autographes sur les artefacts de manière globale, à tester des stylos dans ce but, et aussi à envisager la pose éventuelle de vernis

⁵ Les valeurs citées sont une équivalence proposée en accord avec Mme Reymond, selon la grille de B. Appelbaum (2007), des valeurs documentaire, historique et culturelle citées dans le document *Politique de collections des artefacts* du Musée Olympique. Cf : Musée Olympique, 2013, p. 4 « 2. Acquisition de la Collection Le Musée Olympique » et Appelbaum, 2007, p. 203.

⁶ Terret, 2012, p. 51.

⁷ Ce que fait déjà le Musée, par un contrôle de la lumière (75 – 150 lux, rotation des objets) et du climat (T = 20°C ± 2°C et HR = 50% ± 5%, dans l'exposition permanente).

protecteurs. Cependant, après discussion avec Mme Reymond, *collection manager* et émettrice du mandat, il est apparu qu'il serait déjà suffisant dans un premier temps de s'intéresser uniquement à la question des stylos : le but est donc de fournir des recommandations en la matière, basées sur l'offre actuelle du marché. Ainsi, il devrait être possible de guider les athlètes – et autres personnes impliquées dans la collecte – dans leur choix d'un stylo, ou même de leur en fournir directement un par le biais de l'équipe de collecte lorsque cela est possible. Toutefois, le sujet reste trop vaste pour pouvoir être abordé selon tous les axes possibles dans une étude modeste comme celle-ci, et ce d'autant plus qu'il est encore peu exploré⁸, interdisant de ce fait une possible méta-analyse ou synthèse.

1.4. Délimitation du cadre de l'étude

Pour être exhaustif, il faudrait au moins réaliser d'innombrables tests et analyses, en combinant tous les différents types de stylos des diverses marques avec tous les substrats possibles dans le monde du sport – il y en a énormément. Les contraintes qui limitent cette étude sont essentiellement temporelles (environ 2 mois de travail), économiques (la fondation a fixé une limite à 2'000.-) et matérielles (accès limité à certaines infrastructures de tests et d'analyses). Il est donc évident qu'il faut resserrer le cadre de l'étude, et ce à plusieurs niveaux. Cependant, une dernière contrainte impose de ne pas être trop précis non plus, comme le serait une recherche scientifique sur la photo-dégradation des encres à colorants azoïques* sur les substrats à base siliconée, par exemple. En effet, il est important que des recommandations directement utilisables par la fondation puissent être livrées, afin de respecter au mieux le mandat. Elles devront certes être nuancées et si possibles précisées par de nombreuses études complémentaires à venir, mais si des choix judicieux peuvent déjà être pris après celle-ci, cela bénéficiera déjà aux artefacts récoltés lors des prochains jeux.

Tout d'abord, ce travail se limitera aux textiles synthétiques, car c'est le type de substrats clairement le plus représenté dans les collections signées du musée. Ensuite, et en partie car de toute façon la composition de l'encre d'un type de stylo d'une marque donnée peut varier d'un spécimen à un autre⁹, un nombre limité de stylos sera testé : cet échantillon devra être suffisamment varié et représentatif pour pouvoir en tirer des conclusions plus générales. Le choix détaillé des stylos et substrats retenus sera présenté dans le chapitre suivant.

Par ailleurs, l'altération visuellement perceptible des encres utilisées pour écrire sur les équipements sportifs pourrait être résumée en quatre problématiques différentes : l'altération des

⁸ L'état de l'art a révélé que les études portant sur les stylos-feutres émanent essentiellement du domaine de la médecine, et également un peu des sciences forensiques et du domaine de la conservation-restauration. Mais dans ce dernier, il s'agit plus de stylos utilisés dans l'art que de markers dits « permanents ». Dans tous les cas, le sujet ne semble pas encore avoir été abordé selon le point de vue particulier de l'anticipation pour des autographes à venir.

⁹ Du moins c'est le cas pour les stylos à bille, cf : Weyermann, 2005, p. 71.

substances colorantes, la perte de transparence de la résine, la perte d'adhésion avec le substrat et le recouvrement par des particules exogènes.



Figure 3: maillot de triathlon dédié par Yuka Sato, JO de la Jeunesse de Singapour 2010.

Le dernier cas n'est pas pertinent dans le cadre de cette étude puisque le problème n'est que faiblement lié à la composition des encres et peut être géré en contrôlant l'environnement de conservation. Le second, soit la perte de transparence du liant¹⁰, ne semble pas aussi important que les deux restants, car il ne constitue pas une couche couvrante comme un vernis ajouté : s'il s'altère optiquement en réticulant, il est probable que suffisamment de matière colorante affleure pour ne pas avoir trop d'impact visuel¹¹.

Il reste donc la question de la dégradation des substances colorantes et de la perte d'adhésion avec le substrat : les deux sont très importants pour la pérennité des autographes, mais la seconde implique une étude poussée du substrat également. Or, le sujet est d'abord centré sur les stylos en eux-mêmes. Il a donc paru naturel de se pencher en priorité sur la problématique de la dégradation des substances colorantes dans les encres. Toutefois, comme on l'a vu, les résultats devront être exploitables concrètement : des tests complémentaires permettront de tenir compte, de manière très générale, des autres aspects importants.

2. Méthode générale

2.1. Sélection des stylos

Le premier tri s'est fait en fonction de la teinte : il est connu que les encres noires sont parmi celles qui peuvent être les plus résistantes à la lumière¹², et notamment si elles contiennent des

¹⁰ Il s'agit très souvent d'une résine, mais il pourrait aussi ne s'agir que d'huile. A ce propos et sur la composition des encres permanentes en générale, cf : Van der Werf *et al.*, 2011 et Wang, 2008.

¹¹ Du moins, aucun jaunissement similaire à ce qu'on peut voir sur les peintures d'art n'a été observé sur les collections olympiques.

¹² Elles ne le sont pas toutes, et il existe d'autres teintes qui peuvent être solides, comme les bleus à base de phtalocyanine de cuivre, mais les pigments inorganiques ou organométalliques

pigments comme le noir de carbone. La particularité d'un pigment, par opposition à une teinture, est qu'il garde une structure cristalline impliquant des grains regroupant plusieurs molécules solidement liées, ce qui les rend bien plus résistants aux attaques physicochimiques que les molécules de teinture, dispersées individuellement dans leur milieu¹³.

Toutefois, tous les substrats n'étant pas blancs ou du moins clairs, il a fallu également choisir des stylos visibles sur un fond sombre : le blanc a été privilégié, car il paraissait fort probable que le colorant soit généralement un pigment inorganique stable comme le dioxyde de titane. Mais des stylos dont la couleur est dite « métallique » ont également été retenus, car il semblait vraisemblable que leur encre contienne justement un pigment métallique.

Ensuite, la stratégie de sélection a été de choisir un maximum de stylos chez la même marque, afin de pouvoir appréhender les différences réelles que cachent les appellations courantes telles que « outdoor », « paint », « laundry », etc.¹⁴ Edding a été la marque retenue car c'est celle qu'utilise principalement la fondation¹⁵ et qu'elle est aisément disponible en Suisse. Les produits sélectionnés sont uniquement ceux qui présentaient des caractéristiques intéressantes de résistance particulière à la lumière ou à d'autres facteurs de dégradation. Il ne s'agit pas nécessairement de markers dits « permanents » ou plus communément « indélébiles », car ce terme fait plutôt référence à une certaine résistance à l'eau et donc à l'utilisation de solvants moins polaires. Enfin, des stylos d'autres marques ont été sélectionnés parfois pour leur similarité, afin de comparer des stylos de même type chez des producteurs différents, ou alors parce qu'ils représentaient un type intéressant absent chez Edding. Il va de soi que la liste finale a également été conditionnée par la disponibilité des produits et par la limite budgétaire.

La liste ci-dessous présente les produits sélectionnés pour l'étude, avec le n° attribué pour l'étude, la marque, le nom – sous sa forme courte -, le type, la couleur, la résistance à la lumière et la présence de pigments, indiquée par un * lorsque l'information a été trouvée sur une fiche de sécurité¹⁶.

utilisés dans les encres ne couvrent pas autant de teintes différentes que les teintures et pigments organiques, moins résistants à la lumière. Cf : Herbst et Hunger, 2004, p. 2-3 et Miyabayashi et Kato, 1999 [en ligne].

¹³ Il faut cependant rester prudent, car cette définition est relative au milieu dans lequel se trouve le colorant – qui peut donc, parfois, être aussi bien un pigment qu'une teinture. De plus, un pigment organique peut, éventuellement, se révéler moins stable que certaines teintures ; cf : Gregory, 1996 [en ligne].

¹⁴ Les appellations anglaises seront gardées car elles n'ont pas toujours un équivalent pertinent en français : par exemple, le marker « laundry » d'Edding est dit « spécial tissu » en français, ce qui peut induire une confusion avec les markers pour textile qui n'ont pas de prétention quant au lavage à haute température.

¹⁵ Sur les conseils de restaurateurs avec qui la fondation travaille.

¹⁶ Il a été relativement difficile de les classer en fonction des informations obtenues, car la manière

Tableau 1: récapitulatif des stylos et de leurs caractéristiques.

N°	Marque	Nom	Type	Couleur	Lum.	Pigm.
N1	Edding	3000	permanent	Noir	x	
N2	Edding	550	permanent	Noir	x	
N3	Edding	750	paint	Noir	xx	*
N4	Edding	8040	laundry	Noir		
N5	Edding	8055	outdoor	Noir	xx	
N6	Edding	8300	industry	Noir	x	
N7	Sharpie	Extreme	outdoor	Noir	xx	
N8	Sharpie	Oil based Paint	paint	Noir	x	
N9	Pebeo	7A opaque	textile	Noir		
N10	Posca	PC-5M	paint	Noir	xx	x*
N11	Dykem	Brite Mark	paint, industry	Noir	x	x*
N12	Edding	30	art	Noir	xx	x
B1	Edding	750	paint	Blanc	xx	*
B2	Edding	8055	outdoor	Blanc	xx	
B3	Edding	8750	paint, industry	Blanc	xx	*
B4	Sharpie	Oil based Paint	paint	Blanc	x	
B5	Posca	PC-5M	paint	Blanc	xx	x*
C1	Sharpie	Metallic	permanent	Argenté	x	*
C2	Sharpie	Metallic	permanent	Doré	x	*
C3	Sharpie	Metallic	permanent	Bronze	x	*
C4	Sharpie	Oil based Paint	paint	Argenté	x	
C5	Sharpie	Oil based Paint	paint	Doré	x	*
C6	Faber-Castell	Pitt Artist Pen Metallic	art	Doré	xx	x
C7	Liquitex	Acrylic Marker	paint	Jaune ocre	xx	x

de les délivrer change beaucoup d'un fabricant à l'autre, et qu'ils n'ont pas nécessairement un langage commun. Le parti pris dans ce tableau a été de ne transmettre que les informations données sur les sites des fabricants ou revendeurs, à l'exception de la présence de pigment(s) relevée sur les fiches de sécurité – lorsqu'il y en avait. Ainsi, par exemple, le fait que le N5 de type « outdoor » soit également visiblement un « paint » n'est pas pris en compte car seule son utilisation a pu le mettre clairement en évidence. Pour une version plus détaillée de ce tableau, cf : annexe IV, tableau 6 et pour une photo des stylos, annexe III, figure 65, p. 90-91.

2.2. Sélection des substrats

Comme il l'a été présenté dans la « Délimitation du cadre de l'étude », les substrats testés seront des textiles synthétiques. Si leur composition exacte n'est pas importante dans le sens où ce travail ne s'intéresse pas de près aux interactions entre le substrat et l'encre, il a néanmoins paru judicieux d'avoir une certaine variété et représentativité afin de pouvoir appréhender, même de manière superficielle, le comportement des divers stylos en fonction des types parfois très différents de textiles utilisés pour les vêtements sportifs. Par ailleurs, le coût souvent important de ces équipements a conduit à n'en choisir que quatre différents : deux pour des disciplines « terrestres », dont un représentant les JO d'hiver, et deux pour des sports aquatiques. De plus, deux sont entièrement en PE, car c'est sans doute le polymère le plus utilisés pour les textiles dans le monde du sport¹⁷ ; ils correspondent aux équipements pas ou peu moulants. Les deux autres représentent, à l'inverse, les nombreux vêtements moulants composés souvent d'un mélange comprenant de l'élasthanne.

Pour choisir des modèles précis, un compromis a dû être trouvé entre coût raisonnable et représentativité – soit le fait qu'ils puissent réellement être utilisés à des JO. Ainsi, seuls des équipements approuvés par les fédérations officielles ont été sélectionnés, mais il est évident que des versions plus chères et donc « high-tech » sont souvent utilisées. Toutefois, dans le cadre de cette étude où l'interaction encre-substrat ne prime pas, ces différences ne devraient pas être significatives. De plus, à l'exception des débardeurs de course qui ont été commandés en plusieurs exemplaires tout noir ou tout blanc – car ils sont relativement bon marché et serviront à un plus grand nombre de tests -, les autres équipements ont été choisis expressément avec des parties foncées et des parties claires, afin de pouvoir tester tous les types de stylo sur une seule pièce. Finalement, les coûts ont pu être considérablement réduits grâce aux dons de Speedo et Delfina¹⁸.



Figure 4: exemple de label certifiant la conformité aux standards de la fédération concernée.

¹⁷ Il n'a pas été possible de savoir quelle proportion des vêtements des collections sont en pur polyester, car le thésaurus indique uniquement s'ils en contiennent, pas le pourcentage.

¹⁸ Soit environ 750.- CHF au total.

Tableau 2: récapitulatif des vêtements/équipements utilisés et de leur caractéristiques¹⁹.

Genre	Représente	Fédé.	Modèle	Matière	Couleur
Débardeur de course homme	Divers sports d'été, non-moulant	(IAAF) ²⁰	Run dry+, Kalenji (Decathlon)	PE 100% ²¹	Noir / blanc
Combinaison de ski	Sports d'hiver, moulant	FIS	Alpha GS Speed Suit, Arctica	PE 86% Elasthanne 14%	« Asphalt » : gris et noir
<i>Jammer</i> ^{*22} de natation	Natation, moulant	FINA	LZR Racer Elite 2, Speedo	PA 65% Elasthanne 35%	1 noir et rose, 1 noir et vert
Maillot de Water-polo féminin	Sports aquatiques et/ou d'équipe, robuste ²³	(FINA)	New Zealand, Delfina	PE 53% PBT ²⁴ 47%	Noir et blanc

¹⁹ Pour avoir une idée de leur aspect, cf : annexes III, figures 59-64, p. 86.

²⁰ Les parenthèses indiquent qu'en l'occurrence, l'habit n'est pas estampillé avec le label de la fédération ; mais cela est courant dans les cas où il n'y a habituellement pas de débats sur la matière et la confection.

²¹ C'est le cas du tissu principal, mais quelques empiècements contiennent 10% d'élasthanne. A ce propos, il convient de noter que les pourcentages indiqués ne sont souvent pas représentatifs d'un textile homogène mais une moyenne comprenant des zones hétérogènes – par exemple une concentration d'élasthanne au niveau des extrémités des manches semble évident pour une combinaison moulante.

²² Le * signifie que le mot est dans le glossaire, p. 49.

²³ La robustesse est une qualité essentielle dans le water-polo, et il en résulte des maillots très différents de ceux utilisés pour les courses de natation. De fait, ils semblent moins *high-tech* et plus proches des équipements de bain tout public, comme en témoigne leur faible coût (typiquement moins de 100.-) en comparaison des centaines de francs que valent les maillots de course. Cf : Van Dyk, 2012 [en ligne].

²⁴ Le PBT fait partie de la famille des PE, mais il est néanmoins indiqué séparément et est utilisé dans ce cas spécifiquement pour sa résistance au chlore.

2.3. Sélection des tests et analyses à effectuer

2.3.1. Sélection des tests

Le focus étant mis sur l'altération des colorants, le test le plus important à réaliser est un vieillissement accéléré en soumettant des échantillons d'encre à un fort rayonnement électromagnétique, dans le domaine du visible et des UV proches²⁵. L'idée générale est de pouvoir mesurer le spectre de réflexion/absorption des échantillons avant, durant et après une exposition de plusieurs jours à plusieurs semaines, en fonction des résultats. La question d'un test de vieillissement artificiel portant sur la température et l'humidité a été évoqué, mais il est apparu que ce n'était pas très important en comparaison des altérations provoquées par la lumière, car les groupes chromophores sont surtout sensibles à cette dernière²⁶. De plus, la température relativement élevée (~40-50°C) qui règne dans ces enceintes de vieillissement par irradiation lumineuse permet sans doute déjà d'accélérer les réactions chimiques secondaires²⁷.

Par ailleurs, deux tests complémentaires ont été choisis dans le but de pouvoir donner des recommandations plus pertinentes : en effet, il ne servirait à rien de recommander un stylo dont le colorant est extrêmement stable mais qui n'est pas du tout agréable à utiliser. Pour cela, un sondage sur l'ergonomie a été mené. Secondement, si la question de l'adhésion à long terme ne sera pas abordée dans ce travail²⁸, celle du séchage à court terme est plus préoccupante : en effet, il arrive que l'équipe de collecte de la fondation doive ranger les équipements collectés dans un sac à dos, par exemple, et ce sans attendre que l'autographe ait eu beaucoup de temps pour sécher – les contraintes de terrain ne le permettant généralement pas.

Toutefois, il ne serait pas pertinent de simplement mesurer la quantité de solvants encore présente après un temps t , par exemple, car le véritable problème est l'effacement du tracé et/ou le dépôt d'encre ailleurs sur le textile plié. Or, cela ne dépend pas que de la dose de solvants restante, mais également de l'absorption – donc de la microstructure et de la tension de surface – ou encore de

²⁵ Les UV en-dessous de 315 nm ne passent pas à travers les vitres normales, et ils sont susceptibles de générer des réactions qui ne démarreraient pas en conditions muséales. Cf : Feller, 1994, p. 78-82.

²⁶ Weyermann, 2019.

²⁷ C'est-à-dire celles qui interviennent suite à la perte de l'énergie absorbée par les molécules photosensibles, qui se traduit en chaleur, en ondes électro-magnétiques (phosphorescence ou fluorescence), par une transformation chimique au sein de la molécule, par une scission de liaisons chimiques (photolyse) ou encore par le transfert direct de l'énergie à une molécule voisine. Cf : Feller, 1994, p. 49-51 et 54-55.

²⁸ D'où le choix des textiles, car ils ne présentent pas de gros problème à ce niveau du fait de leur structure fibreuse, contrairement à un bonnet de bain en silicone, par exemple.

la quantité de matière que dépose le stylo lors du tracé, par exemple. Ainsi, il est apparu que le test le plus approprié pour tenir compte au mieux de ces différents facteurs et refléter la réalité serait un « test de transfert », soit une mesure du ratio entre la quantité d'encre déposée lors d'un tracé et celle imprimée sur un substrat vierge pressé contre le premier après et durant un certain temps.

Finalement, si les résultats croisés des deux tests et du sondage devraient permettre de tirer des conclusions, il manque encore un aspect important : tenir compte, dans l'interprétation des résultats, de la composition des différentes encres. Cela sera fait selon plusieurs axes : premièrement, en utilisant différentes techniques d'analyse afin d'appréhender le type de colorants utilisé. Deuxièmement, l'accès à certaines fiches de sécurité peut confirmer les analyses ou apporter de nouvelles informations. Enfin, les indications « techniques » fournies par les fabricants seront confrontées aux diverses observations afin de tenter d'en extraire des recommandations²⁹.

2.3.2. Sélection des analyses

Initialement, il était prévu d'utiliser la spectrométrie XRF pour détecter les pigments minéraux, et la spectrométrie FTIR pour détecter les colorants organiques. De plus, la chromatographie sur couche mince (TLC) paraissait intéressante pour révéler les encres noires composées de plusieurs colorants de teinte différente. La XRF a pu être utilisée comme prévu, sur les encres blanches et métalliques essentiellement, mais il n'en est pas allé de même pour la FTIR. En effet, le problème est que pour obtenir un spectre lisible, il faut au maximum isoler les différents composants organiques – et une encre peut en contenir beaucoup, entre les solvants, la résine, les colorants, les lubrifiants et autres additifs.

La technique de séparation la plus efficace et abordable à la fois semble être la TLC, mais la phase stationnaire – habituellement en gel de silice – renvoie un spectre FTIR trop fourni pour pouvoir lire correctement les colorants pourtant séparés³⁰. Il est possible de créer des TLC dont la phase stationnaire est invisible aux IR, mais leur réalisation s'est révélée trop complexe dans le cadre de cette étude. En effet, si la première partie aurait été faisable dans le laboratoire de la HKB – synthétiser de l'iodure d'argent à partir d'iodure de potassium et de nitrate d'argent -, la seconde posait problème :

²⁹ Il s'agira d'indications techniques aisément disponibles, par exemple celles fournies sur le site de la marque ou d'un revendeur. Il serait possible de s'enquérir de « preuves » auprès des producteurs, afin de mieux cerner ce que leurs promesses signifient, mais le parti pris ici est de fournir des recommandations selon les informations aisément accessibles, afin de ne pas rendre la tâche décourageante pour les athlètes ou collecteurs chargés d'acquérir des stylos.

³⁰ Un test a été mené avec Dre Brambilla, chercheuse et cheffe de projet de l'Unité de Recherche en C-R de la HE-Arc : en résumé, il n'a été possible (dans le meilleur des cas) de détecter que deux pics différents entre le support en gel de silice et ce dernier imprégné d'une des substances colorantes. Cf : annexe I, FTIR, p. 58-59.

une étude³¹ propose de déposer ce sel sur des plaques de verre plaquées or, et une autre³² de le fixer directement sur le verre à l'aide d'un mordantage à l'acide fluorhydrique – hautement toxique et difficile à se procurer. Le temps et le matériel disponibles n'ont donc pas permis d'opter pour ces solutions pourtant prometteuses. Enfin, une tentative de séparation par centrifugation sur une des encres noires n'a pas donné le moindre résultat, le liquide étant toujours aussi homogène après.

Outre ces essais peu concluants d'identification avec la FTIR, la littérature confirme que cette technique d'analyse n'est pas privilégiée pour l'analyse des colorants – bien qu'elle puisse être utilisée à l'occasion, mais apparemment toujours en combinaison avec d'autres techniques comme la NMR, la Py-GC-MS, etc³³. En revanche, la spectrométrie Raman est plus conseillée dans ce domaine, et il s'est trouvé que le responsable du laboratoire de la HKB, Dr Scherrer, a accepté de mener des analyses sur ces encres. Des spectres lisibles ont pu être obtenus aussi bien avec l'encre simplement déposée sur une plaque d'aluminium que développée sur une TLC au gel de silice³⁴. Enfin, les TLC en elles-mêmes, observées sous lumière visible, ont effectivement pu être utilisées pour tirer diverses conclusions ou corroborer les tests et analyses³⁵.

3. Test de vieillissement à la lumière

3.1. Méthode

3.1.1. Méthode de mesure

Le premier problème à résoudre a été de trouver une technique pour quantifier la différence de couleur entre avant et après le test, la simple appréciation visuelle étant intéressante et pertinente mais pas suffisante, notamment pour quantifier de faibles écarts. On utilise souvent le ΔE pour cela, soit la distance entre deux couleurs dans un espace colorimétrique, le plus commun semblant être *CIE* – $L^*a^*b^*$. L'écart se calcule ainsi :

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

Où : L_1^*, a_1^*, b_1^* sont les coordonnées d'une des deux couleurs à comparer et L_2^*, a_2^*, b_2^* celles de l'autre.

Il existe plusieurs variantes corrigées afin de mieux tenir compte de la perception non-homogène de l'œil humain en fonction des régions de l'espace colorimétrique, mais la variante simple

³¹ Quintero Balbas *et al.*, 2019 [en ligne].

³² F. Wang *et al.*, 2013 [en ligne].

³³ Par exemple, cf : Izzo *et al.*, 2015, Germinario *et al.*, 2017 et Moretti *et al.*, 2018.

³⁴ Annexe I, Spectroscopie Raman, p. 59-66.

³⁵ Annexe I, TLC, p. 66-73.

de cette équation a été jugée largement suffisante pour les besoins de cette étude – puisqu'il n'y aura pas de débat sur les différences très fines, considérées comme faisant parti de l'incertitude lors de la prise de mesures colorimétriques.

Pour ce faire, un premier test a été réalisé avec un spectrophotomètre Spectrolino™ de Gretag Macbeth® sur des traits de stylo effectués sur du textile : les mesures se sont révélées peu aptes, comme prévu, à caractériser une éventuelle décoloration car la luminosité variait énormément en fonction de la diffusion de l'encre dans les fibres et de la largeur du trait – souvent trop mince par rapport à l'ouverture du spectrophotomètre, d'un diamètre de 3mm. De plus, la texture elle-même du substrat semblait problématique car les ombres qu'elle crée et/ou l'inhomogénéité marquée de surface sont susceptibles d'influencer les résultats. Sur conseil de Dre Céline Weyermann, l'option d'un microspectrophotomètre et d'une lecture sur un substrat plus lisse, soit du papier, a été envisagée. Toutefois, l'observation au microscope a révélé que l'imprégnation des fibres par l'encre était trop inégale pour espérer obtenir des valeurs similaires sur un même échantillon, comme me l'a fait remarquer Dre Geneviève Massonnet.

Un test de prise de vue par caméra branchée sur un microscope en réflexion a été mené, dans le but de caractériser ensuite la dégradation en fonction des valeurs de luminosité de l'image. Mais le test s'est révélé peu concluant, car même en sélectionnant à chaque fois les mêmes paramètres d'éclairage, la répétabilité* n'était pas bonne. Comme on peut le voir sur les deux premières images ci-dessous, même lors d'une même séance de prise de vue il pouvait y avoir des variations importantes. En l'occurrence, cela s'est produit après que le logiciel ait planté et qu'il ait été réouvert, en configurant les paramètres de manière identique. Une correction automatique du logiciel qui gère la caméra est peut-être en cause.



Figure 5: N1 sur IB³⁶, 50x, 14.05.2019



Figure 6: N1 sur IB, 50x, 14.05.2019



Figure 7: N1 sur IB, 50x, 16.05.2019

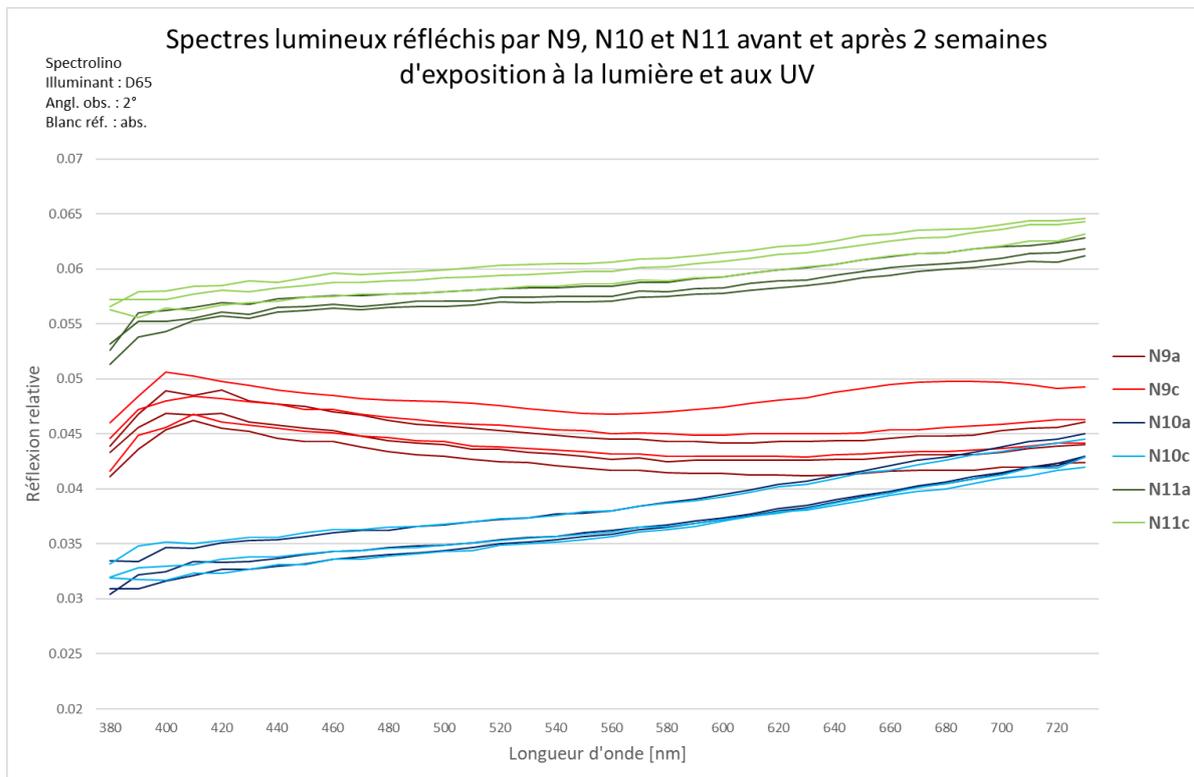


Figure 8: N1 sur IB, 50x, 20.05.2019

Finalement, la technique retenue a été la mesure de spectres par le spectrophotomètre Spectrolino™ sur des carrés réalisés par un va-et-vient du stylo sur du papier. L'inquiétude concernant une mauvaise répétabilité du fait de l'inhomogénéité du tracé, en zigzag et partiellement superposé, s'est révélée infondée. En effet, il était parfois possible de distinguer d'une fois à l'autre le spectre de chaque stylo alors même qu'ils paraissaient visuellement identiques. Toutefois, il restait encore de

³⁶ Soit du papier blanc pour imprimante. Pour les abréviations utilisées pour les stylos, les textiles et les papiers, cf : Acronymes et abréviations, tableau 3, p. 50-51.

nombreuses questions à régler afin d'avoir des échantillons dont les mesures donnent des résultats pertinents à exploiter.



Graphique 1: comparaison des spectres de 3 stylos de la semaine a à la semaine c³⁷ ; on remarque que même les différences infimes (le maximum de l'échelle étant 1, pour un blanc pur, et cf : fig. 9 -11) sont identifiables.



Figure 9: N9 sur WB, après 2 jours d'exposition à la lumière.

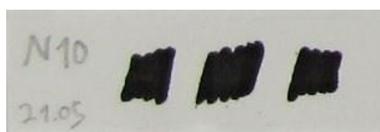


Figure 10: N10 sur WB, après 2 jours d'exposition à la lumière.



Figure 11: N11 sur WB, après 2 jours d'exposition à la lumière.

3.1.2. Choix des échantillons

Des carrés sur du papier ont donc été retenus, plutôt que des simulacres d'autographes sur du textile : on s'éloigne manifestement d'un cas réel. Ce parti pris se justifie car le but est de comparer les différentes encres entre elles du point de vue de leur tenue à la lumière, et ainsi il semble pertinent de supprimer des variables trop peu maîtrisées pour avoir une certaine qualité dans les mesures effectuées³⁸. Par ailleurs, le test est déjà artificiel puisqu'il s'agit d'un test de vieillissement accéléré. De

³⁷ Les semaines d'exposition à la lumière et aux UV ont été nommées par une minuscule, dans l'ordre alphabétique.

³⁸ Un test a montré que les textiles qui auraient pu être utilisés ont effectivement tendance à trop

plus, il paraît assez peu probable que les interactions entre le substrat et l'encre soient, dans ce cas, suffisantes pour induire une différence de décoloration marquante entre un vieillissement sur papier et sur textile. Enfin, il est vrai que l'encre vieillira probablement plus lentement que pour un autographe, du fait de la couche assez épaisse formée par le va-et-vient et une légère superposition des traits, mais cela n'a pas trop d'importance puisque ce qu'on ne cherche pas ici à d'estimer dans combien de temps tel ΔE^* se produira. Néanmoins, pour ne pas passer à côté de réactions inattendues entre l'encre et les substrats réellement impliqués, une série d'échantillons avec des carrés sur textile – mesurés au spectrophotomètre – et avec des simulacres d'autographes sur textile – comparaison visuelle – a été lancée quelques semaines après les autres. Dans tous les cas, des échantillons témoins ont été laissés dans l'obscurité afin de s'assurer que les changements observés soient dus au vieillissement accéléré.

Le papier s'étant imposé, il a fallu déterminer quel type était le plus approprié. Un premier test a été mené lorsque la méthode de mesure par prise de vue via un microscope était évaluée : du papier recyclé pour imprimante NAUTILUS® Super white (IB), deux papiers à étiquettes (EB et EC) et un papier à dessin noir FOLIA® (DN) ont été employés. Les spectres de luminosité obtenus ont révélé que le papier à étiquette blanc (EB) ne permettait pas une bonne répétabilité, en comparaison du IB et du EC³⁹. Cela est probablement dû à un mauvais mouillage de l'encre sur la surface lisse et peu absorbante, ce qui provoque des accumulations et donc un tracé inhomogène. Le papier à étiquette blanc-crème (EC) présentait une répétabilité comparable au IB. Ce dernier, en revanche, a rapidement présenté un problème de jaunissement important dû à l'irradiation de l'enceinte de vieillissement : il a donc été écarté au profit d'un papier de laboratoire Whatman, car ce type est connu pour être d'excellente qualité et sans additifs risquant d'accélérer sa dégradation. Il a été préféré au papier EC car la composition de ce dernier n'est pas connue il n'est pas possible de prévoir si celui-ci va jaunir rapidement ou non. Enfin, le papier à dessin DN a été utilisé par défaut car il n'existe probablement pas de papier de laboratoire ou équivalent en version noire – et il a malheureusement clairement jauni, comme le montrent les photos ci-dessous.



Figure 12: C5 sur DN, avant exposition à la lumière.



Figure 13: C5 sur DN, après la 5e semaine d'exposition.

influencer le spectre par rapport au papier ; mais il ne s'agit pas forcément d'inhomogénéité, l'origine particulière de la forme du spectre n'étant pas déterminée. Cf : annexe II, graphique 16, p.75.

³⁹ Annexe II, graphiques 17-19, p. 76-77.

Tous les stylos noirs ont été testés ainsi que ceux « métalliques » et celui jaune ocre, mais un seul blanc a été testé. Ce choix a été guidé par l'aspect chronophage de la prise de mesure et par le fait que tous les stylos blancs contiennent le même colorant, à savoir du dioxyde de titane. La présence de ce pigment extrêmement stable a été indiquée par les fiches de sécurité des stylos B1, B3 et B5, et confirmée par le spectre de réflexion lumineuse ainsi que par la XRF⁴⁰. Ainsi, seul le B5, soit un de ceux qui était le plus riche en pigment, a été testé.

3.1.3. Conditions de vieillissement

Les enceintes de vieillissement utilisées sont des sortes de caisses en tôle perforée abritant des tubes fluorescents ; elles ont été fournies par la HKB. Un mélange de lumière visible et d'UV a été utilisé en combinant 4 tubes fluorescents Osram Biolux (TC = 6500 K) avec 4 tubes Philips TL-D Blacklight Blue (UV proches). La distance d'environ 30cm entre la source lumineuse et les échantillons n'est, apparemment, pas suffisante pour obtenir une irradiation homogène sur toute la surface de l'enceinte. En effet, des mesures du spectre reçu à 5cm du sol ont montré une nette différence en fonction de l'emplacement de la cellule photosensible : le spectre du tube UV n'est pratiquement pas visible lorsqu'elle est sous un tube « lumière du jour », et vice versa⁴¹. On pourrait alors s'attendre à voir des différences de décoloration importantes uniquement dues à la position des échantillons, puisque ceux-ci ne sont pas mobiles et remis approximativement à la même place après avoir été mesurés. Mais il n'en est rien, les écarts observés potentiellement dus à ce phénomène ne dépassant guère $\Delta E^* = 1$ sur



Figure 14: vue externe de l'enceinte L1.

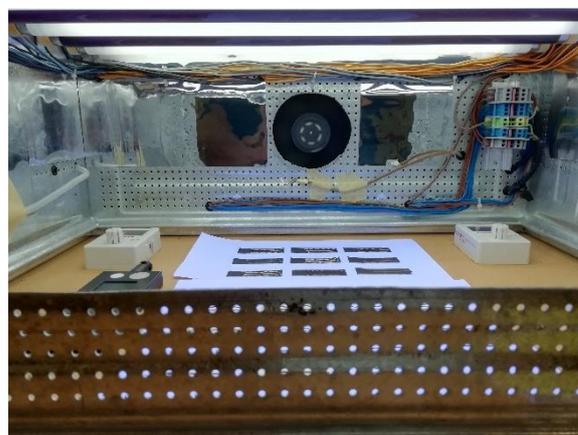


Figure 15: vue interne de l'enceinte L1.

⁴⁰ Annexe I, XRF, tableau 5, p.74, annexe II, graphique 20, p. 77, et annexe III, figure 66, p. 87.

⁴¹ Elles ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-Vis-NIR USB 2000 d'Ocean Optics®. Le spectre mesuré entre deux tubes est non seulement un mélange des deux (Vis + UV), mais il est également moins intense, comme le montre le graphique 23. Le temps d'intégration a été augmenté de 7 à 150 s afin d'obtenir un spectre d'intensité comparable (graphique 24). Cf : annexe III, graphiques 21-24, p. 78-79.

2 semaines, ce qui est en-dessous du seuil perceptible et correspond environ aux ΔE^* sur 1 semaine pour les encres qui se décolorent lentement⁴².

Il se pourrait que la faible différence de décoloration observée soit due à une plus grande homogénéité du spectre au sol qu'à 5cm au-dessus (distance minimale de prise de mesure avec le spectromètre). Mais un test, en déplaçant le luxmètre (mesure à environ 1cm du sol) horizontalement de 1cm toutes les 20min, a permis de mettre en évidence une variation périodique de la quantité relative d'UV dans le spectre qui correspond à la distance encre chaque tube (6cm)⁴³. Et la différence n'est pas infime, puisqu'elle est d'environ 1000 $\mu\text{W}/\text{lm}$. Le faible impact que cela a sur les écarts de ΔE^* en fonction de la position pourrait être dû à d'autres facteurs, comme par exemple des variations dans le flux lumineux émis dues à la température et réparties spatialement de manière inhomogène ou du moins différente de la simple alternance UV – « lumière du jour ».

A ce propos, le climat interne était différent entre les 2 enceintes, disons L1 et L2. En effet, les premiers tests ont été menés dans L1, avec le thermostat – un ventilateur couplé à une sonde thermique – réglé sur 40°C. Des cycles de variations très réguliers en résultaient : sur une période d'environ 2min, l'amplitude de l'éclairement était entre 100 et 200lx et celle de la température en-dessous de 1°C⁴⁴. Le climat avait l'air d'y être stable sur le long terme, mais les variations de l'éclairement paraissaient néanmoins non négligeables et ainsi, les échantillons définitifs ont été placés dans l'enceinte L2 avec un thermostat réglé trop haut pour éviter l'enclenchement du ventilateur.

Malheureusement, le climat s'y est révélé bien moins stable : les cycles, globalement plus longs – typiquement entre 10 et 30min – changent surtout de type pour un autre, comme si le climat se stabilisait un temps selon un certain équilibre, puis changeait pour un autre après quelques jours⁴⁵. La cause de ceci semble être multiple. D'une part, si le flux lumineux émis influence la température, l'inverse est autant vrai, comme le prouve tous les graphiques tirés des enregistrements. De fait, les tubes fluorescents ont une température de performance optimale, généralement proche de la température ambiante (25°C pour les Biolux d'Osram, par exemple)⁴⁶. Ainsi, plus le mercure grimpe dans les enceintes, moins le flux lumineux émis est important ; ce qui permet à l'enceinte de refroidir, et donc aux tubes d'être à nouveau plus performants. Ceci explique que les cycles soient plus longs sans ventilateur, mais pas que différents types d'équilibres varient au cours des jours.

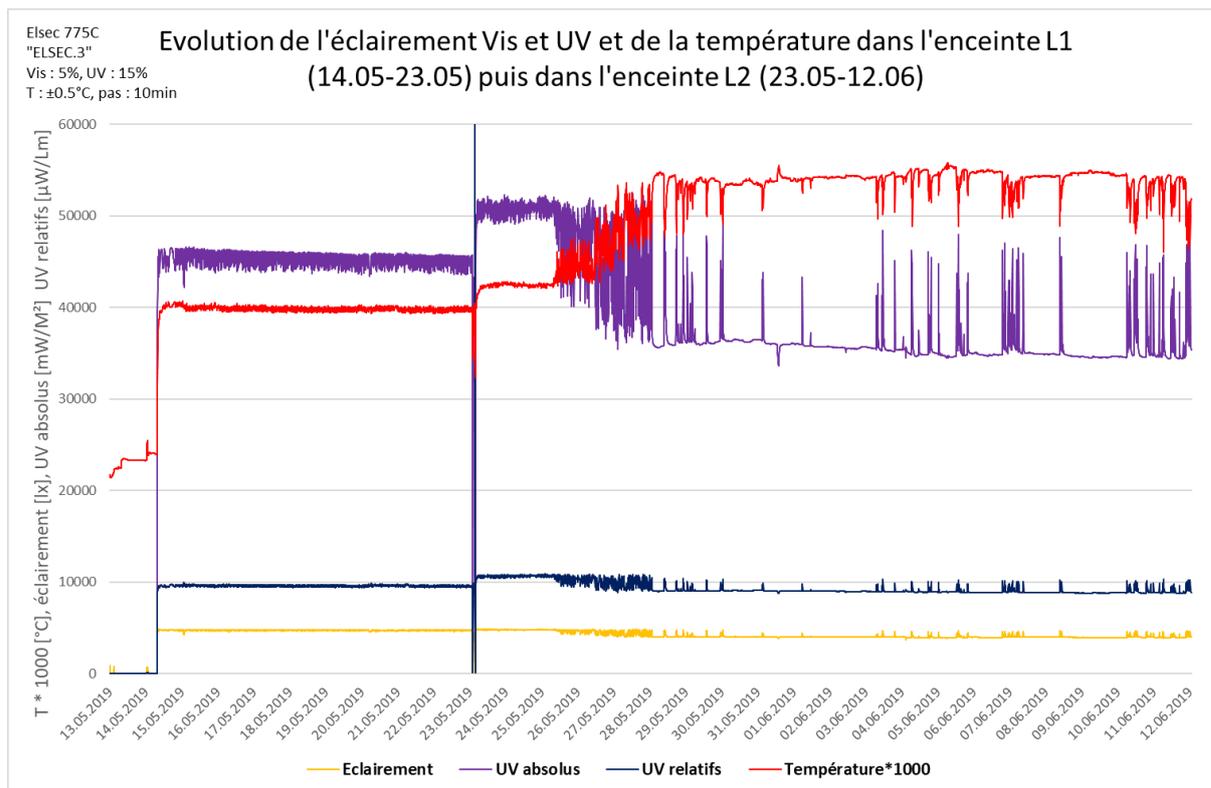
⁴² Annexe III, graphique 25, p. 80.

⁴³ Annexe III, graphique 26, p. 80.

⁴⁴ Annexe III, graphique 27, p. 81.

⁴⁵ Cf : graphique 2, ci-dessous (pas d'enregistrement = 10min), mais aussi et pour plus de détail (pas d'enregistrement = 10s) : annexe III, graphiques 27-30, p. 81-82.

⁴⁶ En général, cf : RPI, 2006 [en ligne], et spécifiquement : Osram, p. 3.



Graphique 2: comparaison des conditions lumineuses et thermiques dans les 2 enceintes. La température a été multipliée par 1000 car cela met en évidence la forte influence réciproque qu'elle a sur l'émission lumineuse.

Les causes de ceux-ci sont sans doute complexes et multiples, et il paraît évident que l'ouverture de l'enceinte pour observer ou extraire les échantillons doit avoir au moins une petite influence.

Mais, il y en a une qui s'est révélée après plusieurs semaines : le ventilateur fonctionnait malgré tout, mais de manière très irrégulière. Le problème venait manifestement de l'emplacement du capteur thermique, trop proche de la ventilation, mais diverses tentatives de le repositionner et d'adapter la température limite du thermostat n'ont pas réussies à créer un climat aussi stable que dans l'enceinte L1⁴⁷. Soit le capteur nécessite un emplacement très précis pour que cela fonctionne, soit il est possible que celui-ci soit légèrement défectueux.

Cependant, le climat instable pose surtout un problème de reproductibilité mais n'est pas négatif pour le vieillissement accéléré, au contraire. La valeur moyenne de lux reçu sera donc utilisée, en sachant que les échantillons définitifs sur papier auront été sujet à des variations plus importantes et irrégulières que les premiers échantillons sur papier et ceux définitifs sur textile, placés également dans l'enceinte L1. Ceux en papier ont été placés à quelques cm d'écart les uns des autres, scotchés sur une feuille de papier pour ne pas s'envoler, alors que ceux en textile ont été fixés sur du carton non-acide à l'aide de punaises en laiton.

⁴⁷ Annexe III, graphique 30, p. 82.

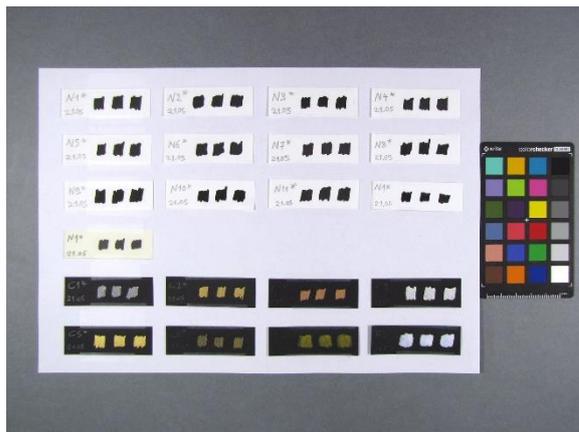


Figure 16: set d'échantillons témoins (laissés dans l'obscurité), N1-N11, N1 sur EB et EC, C1-C7, B5.

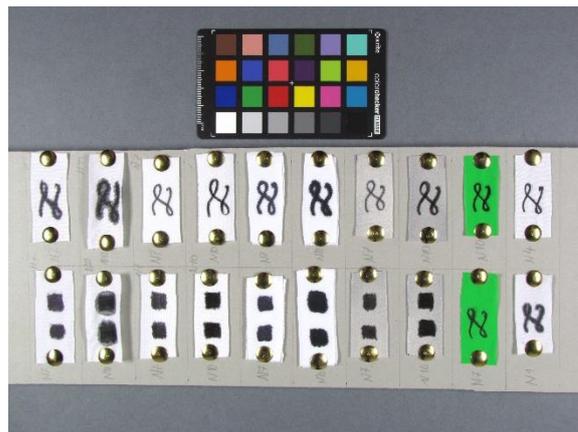


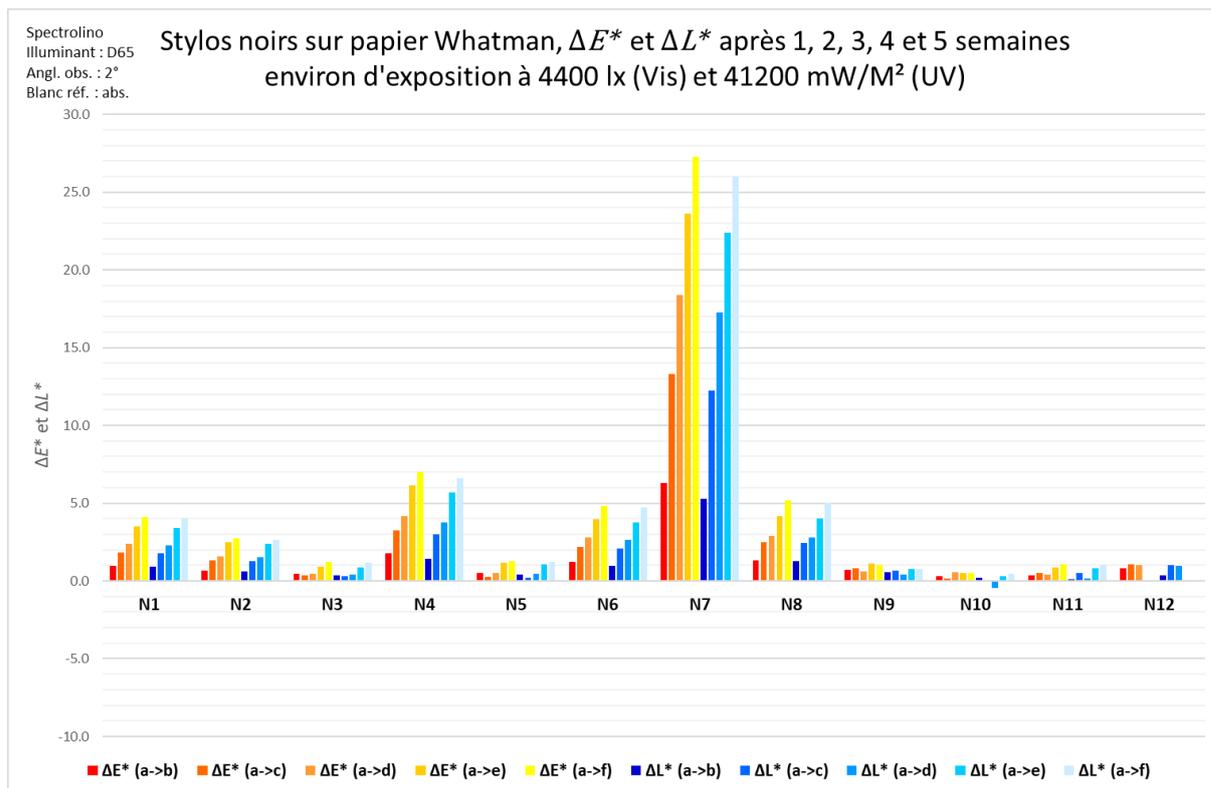
Figure 17: set d'échantillons avant exposition à la lumière, N7 et N10 ; N1 et N4 seulement sur DCB.

3.2. Résultats

Les échantillons sur papier ont subi un éclairage d'environ 4400 lx en moyenne, et ce durant 5 semaines ; cela équivaldrait théoriquement à un peu plus de 10 ans dans l'exposition permanente du Musée Olympique, mais sans prendre en compte un taux d'UV bien plus élevé dans le cadre de ce test⁴⁸. La comparaison de l'évolution des différents stylos s'est faite principalement en utilisant le ΔE^* , selon une prise de mesure hebdomadaire – chaque semaine a été nommée par une lettre de l'alphabet, en commençant par a. Néanmoins le ΔL^* , soit la différence uniquement selon l'axe de la luminosité, a été fréquemment utilisé pour s'assurer du type de changement chromatique intervenu et ainsi mieux interpréter les résultats. En effet, le ΔE^* a le défaut d'être en valeur absolue, ce qui ne permet pas de savoir si la valeur obtenue traduit un éclaircissement ou un assombrissement, par exemple. Pareillement, si un ΔE^* paraît assez important mais qu'il est à moitié dû à un changement dans les axes a^* et b^* , cela peut relativiser sa gravité : une modification de la saturation et surtout de la teinte n'implique pas nécessairement une moins bonne visibilité de l'encre sur son substrat. Dans tous les cas, une vérification visuelle permet de ne pas mal interpréter le ΔE^* . Enfin, les résultats obtenus sur les textiles ne seront pas discutés dans cette étude car il n'y en a pas qui soient surprenant ou remettent en doute les conclusions tirées d'après ceux sur papier⁴⁹.

⁴⁸ En se basant sur les données suivantes, fournies par Mme Reymond : 113 lx (moyenne entre 75 min et 150 max), 9 h par jour et 360 jours ouverts dans l'année. Toutefois, le principal problème d'exposition à la lumière, pour ces artefacts, vient des prêts pour des expositions temporaires, où les conditions sont parfois moins idéales (lumière du jour sans filtres UV, par exemple).

⁴⁹ Pour les photos des résultats sur papier et textile, cf : annexe IV, figures 67-78, p. 88-89. Pour



Graphique 3: évolution de la différence de couleur totale et de la différence de luminosité des stylos noirs ; le N12 n'a pu être testé que durant 3 semaines.

La première constatation, sans appel, est que le stylo N7 est le seul à présenter une réelle mauvaise résistance à la lumière et aux UV (graphique 3 et fig. 18, p. 26). Cela n'est pas étonnant car la TLC a révélé qu'il était composé d'au moins un colorant violet (peut-être le PV 3⁵⁰) et une teinture jaune (non identifiée), et ne contenait aucun pigment noir. En revanche, les revendications du fabricant interpellent : « fade resistant », « resistant against both wet and dry outdoor elements », « UV rays don't stand a chance », etc.⁵¹

Pour les autres, il est plus dur de se prononcer sur leur décoloration totale possible ou non à long terme, mais il est néanmoins possible de distinguer deux catégories : les stylos N1, N2, N4, N6 et N8 présentent une similitude dans l'évolution du ΔE^* qui se retrouve également dans leurs chromatogrammes et dans leurs spectres Raman⁵². Ils doivent donc partager un colorant commun⁵³, probablement le principal mais pas le seul comme le révèlent les TLC : la décoloration assez faible mais

les ΔE^* sur textile, cf : annexe III, graphiques 32-33, p. 83-84.

⁵⁰ Les analyses Raman l'ont identifié comme étant un triarylméthane*, cf : annexe I, Spectroscopie Raman, p. 64-65.

⁵¹ Sharpie [en ligne].

⁵² Annexe I, Raman et TLC, p. 61-63 et 70-71.

⁵³ Il pourrait s'agir du SBk 7, cf : annexe I, Spectroscopie Raman, p. 61-62.

évidente, est peut-être due uniquement à leur altération et pas à celle du colorant principal, qui serait plus stable. Toutefois, il faudrait prolonger le test et observer une stabilisation de la couleur après un certain temps pour confirmer cette hypothèse. Par ailleurs, si ce colorant n'est pas le plus aisé à élué, il semble bien qu'il s'agisse d'une teinture et non d'un pigment : il devrait donc, à terme, se dégrader également.

L'autre catégorie est composée des stylos N3, N5, N9, N10, N11 et N12, soient ceux qui ne présentent pas de réelle décoloration : le ΔE^* n'est certes pas nul, mais il est trop faible (≤ 1.3) pour exclure qu'il ne soit pas dû aux incertitudes de mesure, ou encore à l'influence du séchage de l'encre et de la polymérisation de la résine, par exemple⁵⁴. Ces résultats font sens car les informations obtenues sur internet indiquaient la présence de noir de carbone pour le N3, le N10 et le N11, et un pigment sans précision pour le N12⁵⁵. Les analyses Raman ont permis de confirmer la présence de noir de carbone pour tous les stylos de cette catégorie, sauf le N3, qui semble avoir le même colorant que l'autre série⁵⁶. Ceci est problématique car le résultat de cette analyse va à l'encontre d'une fiche de sécurité – mais la composition peut avoir varié depuis ou ne pas être pareil pour tous les stylos auxquels s'applique la FDS⁵⁷ – et surtout des résultats de ce test : il paraît improbable qu'il ait un comportement à ce point similaire à ceux qui contiennent du noir de carbone et pas à ceux qui ont *a priori* le même colorant. La composition spécifique de son encre de type « peinture » pourrait expliquer la différence par le biais d'une meilleure protection du colorant de la part de la résine, mais cela paraît improbable car le N8 est du même type et s'est plus décoloré.



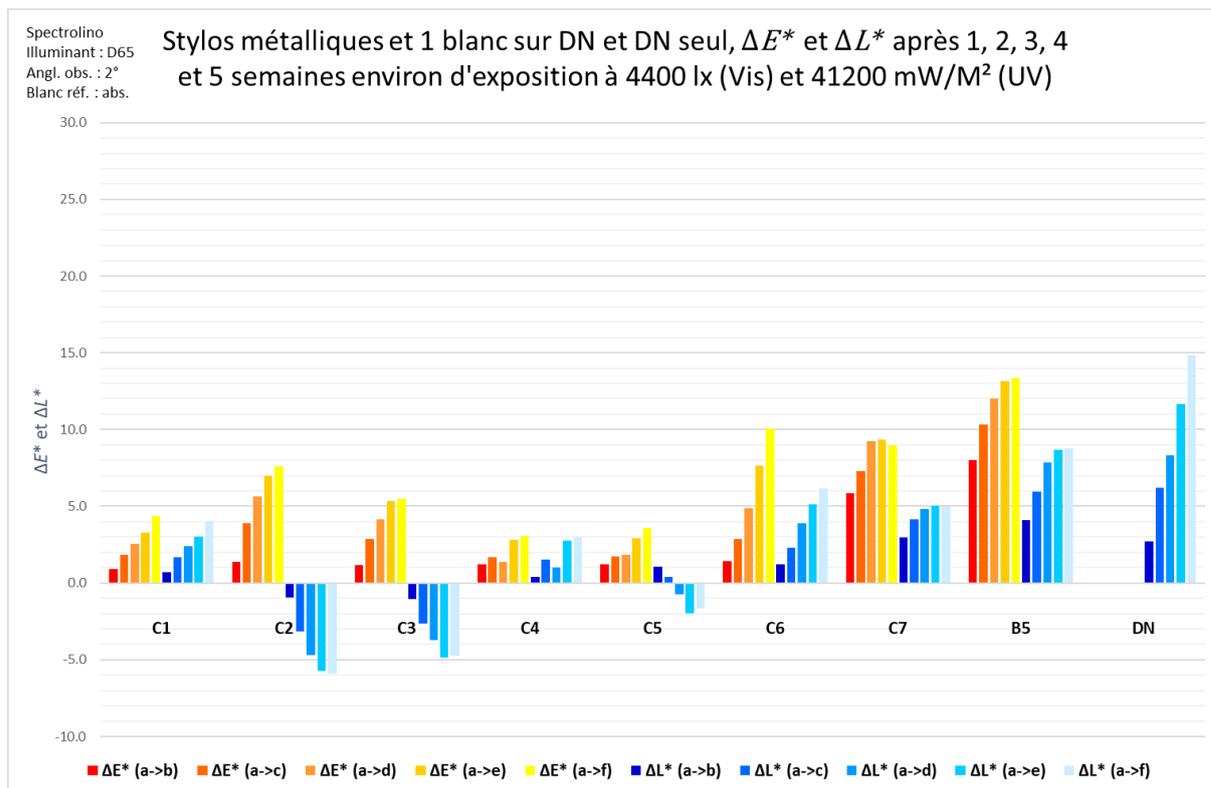
Figure 18: stylos N1-N12 sur WB + N1 sur EC et EB après 5 semaines d'exposition à la lumière.

⁵⁴ S'il faut chercher dans ce sens, ne s'agit probablement pas d'un simple séchage de la résine à l'air libre, puisque les échantillons témoins présentent un ΔE^* encore plus faible, mais bien d'un séchage intense et plus probablement d'une réticulation de la résine. Pour la comparaison entre les échantillons vieillis et les témoins, cf : annexe III, graphique 31, p.83.

⁵⁵ Edding, 2015 (en) [en ligne], Mitsubishi, 2014 [en ligne], ITW, 2018 [en ligne] et Edding (30) [en ligne].

⁵⁶ Annexe I, Spectroscopie Raman, p. 61.

⁵⁷ Edding, 2015 (en) [en ligne], Edding (750), Edding (750 I) et Edding (755).

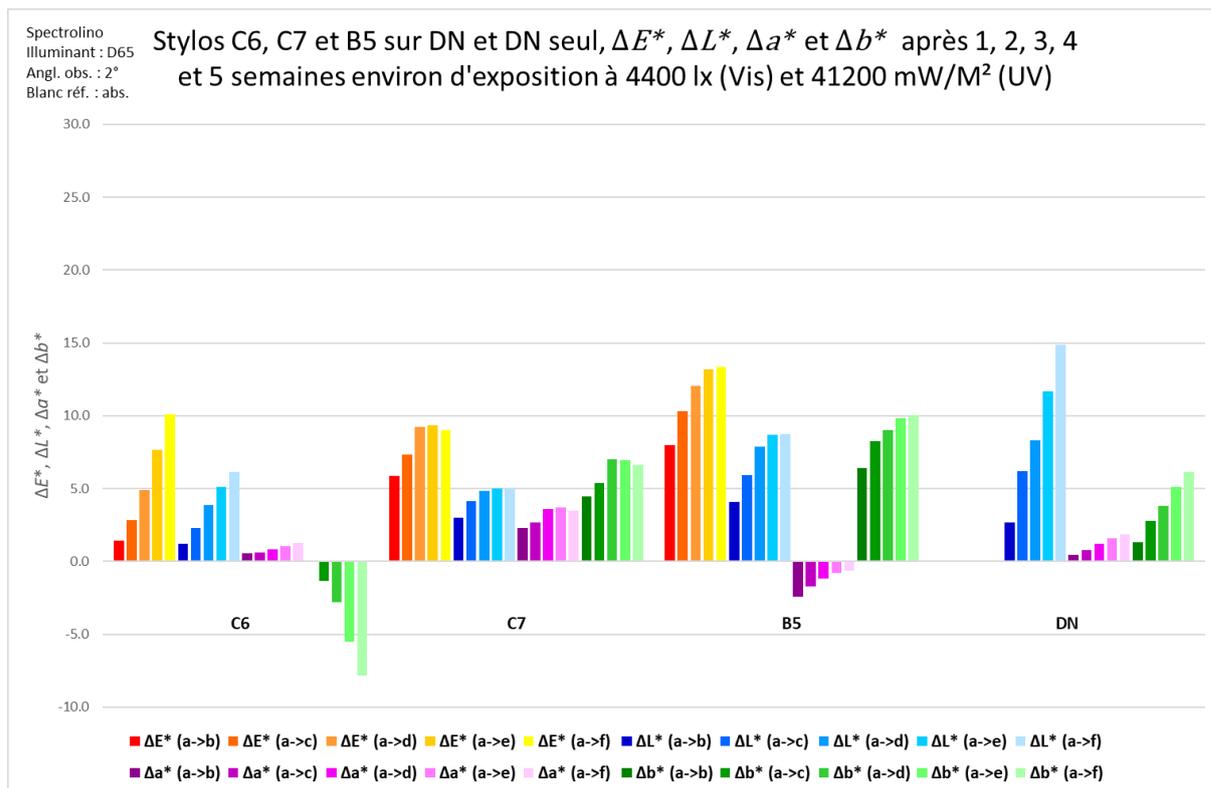


Graphique 4: évolution de la différence de couleur totale et de la différence de luminosité des stylos métalliques et du stylo blanc B5 ; la différence de luminosité du substrat a été ajoutée afin d'évaluer sa possible influence.

L'interprétation des résultats des stylos métalliques, du C7 et du B5 est moins aisée, notamment car il faut cette fois tenir compte du signe du ΔL^* , de l'éclaircissement et du jaunissement du papier (graphiques 19, « DN »), et aussi parce que l'aspect brillant influence certainement de manière complexe le spectre réfléchi. Le résultat le plus surprenant est celui du B5, puisque le dioxyde de titane ne s'altère normalement pas et qu'un changement important est observé. Toutefois, cela ne veut pas nécessairement dire que le pigment s'est dégradé. En effet, la luminosité augmente ce qui signifie qu'il paraît plus blanc, peut-être à cause d'un séchage lent mais aussi sans doute à cause de l'éclaircissement du substrat. L'autre modification notable est un jaunissement (axe b^* , cf : graphique 5, p. 28), peut-être également partiellement dû à celui du papier capté en transparence, mais aussi possiblement à une réticulation de la résine. Dans tous les cas, il ne semble pas y avoir de perte de lisibilité.

Le stylo jaune ocre C7 présente une certaine similarité d'évolution du ΔE^* avec le B5, si ce n'est qu'il a également glissé un peu vers le rouge (axe a^*). Il s'agit peut-être là aussi d'une affirmation de la couleur au fur et à mesure d'un séchage lent puis d'une polymérisation de la résine, puisqu'à nouveau il s'agit d'un pigment non-photosensible (ocre jaune⁵⁸).

⁵⁸ Liquitex [en ligne] et annexe I, XRF, p. 74-75.



Graphique 5: évolution de la différence de couleur totale, de luminosité, et de teinte (divisée selon les axes a^* et b^*) des stylos C6, C7 et B5, ainsi que du substrat.

Le C6, doré, est plus aisément compréhensible : sa luminosité augmente et il évolue vers le bleu (axe b^*). Le premier phénomène peut-être autant dû à l'éclaircissement du substrat qu'à un possible séchage similaire à ce qui s'est produit pour le B5 et le C7. Le second est très probablement dû à une altération du colorant jaune présent dans l'encre : en effet, certaines encres métalliques dorées utilisent une combinaison de microparticules d'aluminium et d'un colorant jaune pour donner l'illusion du doré⁵⁹. Cela semble être le cas ici puisque l'observation au microscope d'un chromatogramme⁶⁰ montre que le spot initial a été altéré et présente notamment une hétérogénéité de teinte puisque certaines zones sont dorées et d'autres argentées : les secondes sont probablement dues à l'aluminium seul, sans le colorant jaune. De plus, les analyses Raman ont confirmé qu'il s'agissait d'un pigment jaune diazoïque*, apparemment le PY 83⁶¹. Mais finalement, s'il semble qu'il s'altère quelque peu à la lumière, il faut considérer que l'autographe restera visible, qu'il soit resté doré ou devenu argenté.

Les cinq stylos restants peuvent se départager en deux catégories : sur la première, celle de C1 et C4, il n'y a pas grand-chose à dire à part que leur encre semble bien stable à la lumière. Cela est

⁵⁹ 赛克斯顿, 2002 [en ligne].

⁶⁰ Annexe I, TLC, figures 57-58, p. 72.

⁶¹ Annexe I, Spectroscopie Raman, p. 65-66.

confirmé par les analyses XRF qui ont identifié de l'aluminium, ce qui fait sens car il s'agit de deux stylos argentés⁶². Les trois autres stylos sont dorés (C2 et C5) et « bronze » (C3), et tous contiennent comme pigment une poudre de laiton, selon ce qu'a révélé la XRF⁶³. Celle-ci devrait être insensible à la lumière, mais la perte de luminosité observée indique peut-être l'oxydation de quelques particules, possiblement provoquée par la chaleur à l'intérieur des enceintes.

3.3. Discussion

Concernant les stylos noirs, il est apparu qu'il n'est malheureusement pas possible de se fier au type de markers pour pouvoir déduire quelque chose en termes de résistance à la lumière et aux UV, ni non plus à la marque qui les produit. Par exemple, le N1, le N2, le N4 et le N6 pourraient indiquer une spécificité – actuelle – d'Edding, soit le recours à ce même colorant apparemment plutôt résistant. Mais cela est contredit par le N8, qui l'a aussi alors qu'il s'agit d'un Sharpie. Qui plus est, ce dernier a une encre plus résistante aux radiations lumineuses que le Extreme (N7) de la même marque, bien que ce dernier soit de type « outdoor » et soit censé être très résistant aux UV. Les résultats de ce stylo, désastreux en comparaison de la publicité qui en est faite, invite à la plus grande prudence par rapport aux « caractéristiques techniques » publiées par les fabricants.

Cependant, il y a un type d'indications qui n'a pas été démenti : « pigmentée », « riche en pigments », etc. Il semblerait que cette revendication soit plutôt fiable, et peut-être étonnamment plus sur le site du producteur que sur la fiche de sécurité : en effet, si cette dernière n'est en principe pas fautive, elle peut omettre, probablement en fonction de la législation à laquelle elle répond⁶⁴. Certes, c'est moins problématique dans ce sens puisque le stylo ne sera simplement pas retenu ; mais l'inverse pourrait arriver, par exemple si la FDS est obsolète et que la composition de l'encre a changé entre temps. Enfin, l'indication assurant la présence de pigment(s) ne précise évidemment pas souvent lesquels, ni s'ils sont accompagnés de teintures en plus.

A propos des stylos blancs et métalliques, il convient de noter que malgré une supposée grande stabilité du fait de la présence de pigments inorganiques, des changements ont été enregistrés. Il ne s'agit pas pour autant forcément de réelle décoloration, et il aurait été intéressant de poursuivre le test pour voir quand le ΔE^* aurait cessé de grandir. En effet, il est possible que le B5 et le C7 aient commencé à se stabiliser. Ce n'est pas le cas du C6, mais cela peut autant provenir d'une certaine transparence laissant le substrat influencer les résultats, que d'une dégradation du pigment jaune, par exemple. Mais

⁶² Annexe I, XRF, p. 74. En revanche, la FDS du C4 mentionne étonnamment un agent colorant ; cf : Newell Rubbermaid, 2012.

⁶³ Annexe I, XRF, p. 74.

⁶⁴ En effet, la version allemande de la FDS applicable au N3, datant de la même année, ne mentionne pas le noir de carbone ; pour comparaison avec la version anglaise, cf : Edding, 2015 (en) et Edding, 2015 (de).

de manière générale, il semble qu'il n'y ait pas de raison de se méfier des stylos métalliques ou blancs, car ils comprennent forcément des pigments très stables. Et si colorant sensible il y a, il ne s'agit que d'un complément mineur qui ne devrait pas compromettre la lisibilité de l'encre lorsqu'il sera complètement altéré.

4. Test de transfert

4.1. Méthode

4.1.1. Tests préliminaires

L'idée générale est de simuler le transfert d'encre qui pourrait se produire lorsque le vêtement avec l'autographe fraîchement écrit est mis plié dans un sac à dos, par exemple, et que les contacts du tissu avec lui-même additionnés de mouvements et de compressions risquent de provoquer un transfert de l'encre. Partant du principe que les résultats obtenus avec les différents stylos doivent être un minimum comparables, il a été décidé d'opter pour une simple pression des deux échantillons de textile ensemble, plutôt que d'essayer d'avoir un mouvement en plus. Il existe certes des *crockmeters*, ou appareil permettant de mesurer la résistance à l'usure due au frottement, qui permettent d'avoir un mouvement de va-et-vient régulier à pression constante ; mais n'en ayant pas à disposition, il est apparu illusoire d'obtenir une bonne répétabilité avec un mouvement d'origine humaine. A l'inverse, un simple dispositif de presse obtenu par une masse constante paraît plus adapté, et pour compenser l'énergie que le mouvement peut avoir en plus, une masse relativement importante a été utilisée – soit 6.8kg.



Figure 19: dispositif de test : 2 marbres dont la surface lisse est face à l'autre, plaque en acier suspendue pour ajouter de la masse rapidement.

Ceci décidé, il a fallu effectuer des essais pour vérifier la répétabilité et la significativité statistique, afin de définir un protocole. La méthode de mesure consiste à prendre en photo les deux échantillons de textile dans des conditions identiques pour chaque paire, puis à évaluer la quantité d'encre présente sur les deux en effectuant une binarisation par seuillage* à l'aide d'un logiciel de traitement d'images. La difficulté de cette étape consiste à trouver un unique seuil qui soit pertinent pour chaque paire, sans risquer de donner trop d'importance aux pixels parasites – dus aux ombres et aux poussières – tout en étant sensible aux faibles quantités de matière transférée.

Une bonne significativité statistique n'a malheureusement pu être assurée, puisqu'un test pour N1 et N3 (*a priori* assez différents) mené sur 5 paires d'échantillons pour chaque stylo a donnée 1 résultat anormal (plus proche de l'autre groupe que du sien) sur 5 pour un des stylos et 0 pour l'autre⁶⁵. Ça ne paraît pas si mal, mais si on accepte qu'il puisse y avoir 1 anomalie au maximum sur un groupe de 5, cela revient à valider ce que le hasard ferait naturellement dans 33% des cas – ce qui est complètement inacceptable. Il faudrait certes plus de paires d'échantillons pour voir si une meilleure significativité peut être obtenue, mais cela n'est pas possible dans le cadre de cette étude par manque de temps – il y a tout de même 24 stylos à tester. Pour compenser, seules les différences réellement importantes seront considérées, notamment en multipliant automatiquement les ratios obtenus par $-\log_{10}$ afin de mettre en valeur les ordres de grandeur. Dans tous les cas, une vérification visuelle des résultats obtenus sera de rigueur afin d'éviter une mauvaise interprétation due aux traitements successifs des données.

Le plus évident était de tester les stylos noirs sur un substrat blanc et les autres sur un substrat noir, mais cela ne permet pas une comparaison très pertinente de tous les stylos entre eux, puisque le seuil ne sera pas le même. Un deuxième test sera donc mené sur un substrat dont la couleur a une luminosité moyenne, et dont la teinte permette une bonne lecture également des stylos dorés ou jaune : il s'agira du textile vert issu d'un des *jammers* de natation.

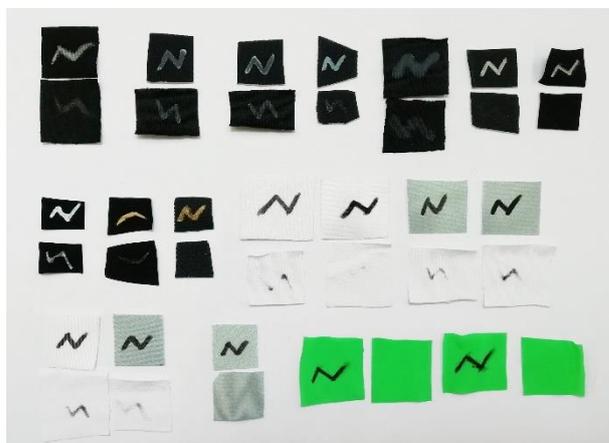


Figure 20: exemples d'échantillons tests utilisés pour mettre au point le protocole de test de transfert.

Le temps de séchage entre l'écriture et l'apposition de l'échantillon de textile vierge par-dessus a été choisi volontairement assez court, probablement plus que le temps réellement attendu pour mettre l'équipement dans le sac à dos – le but étant d'avoir des résultats plus lisibles. Mais il a été adapté en fonction du substrat. Ceux noirs et blancs ont été choisi pour avoir comme support initial un textile peu absorbant (la combinaison de ski), alors que le tissu apposé par après est très absorbant (le débardeur de course) : le

transfert étant favorisé, le temps d'attente optimal s'est trouvé être 15s. A l'inverse, le substrat vert (*jammer* de natation) est très peu absorbant et a une faible tension superficielle : le transfert n'étant pas particulièrement favorisé, le délai optimal avant apposition s'est révélé être nul – soit immédiatement après l'écriture.

⁶⁵ Annexe III, graphique 34, p. 84.

4.1.2. Modes opératoires retenus

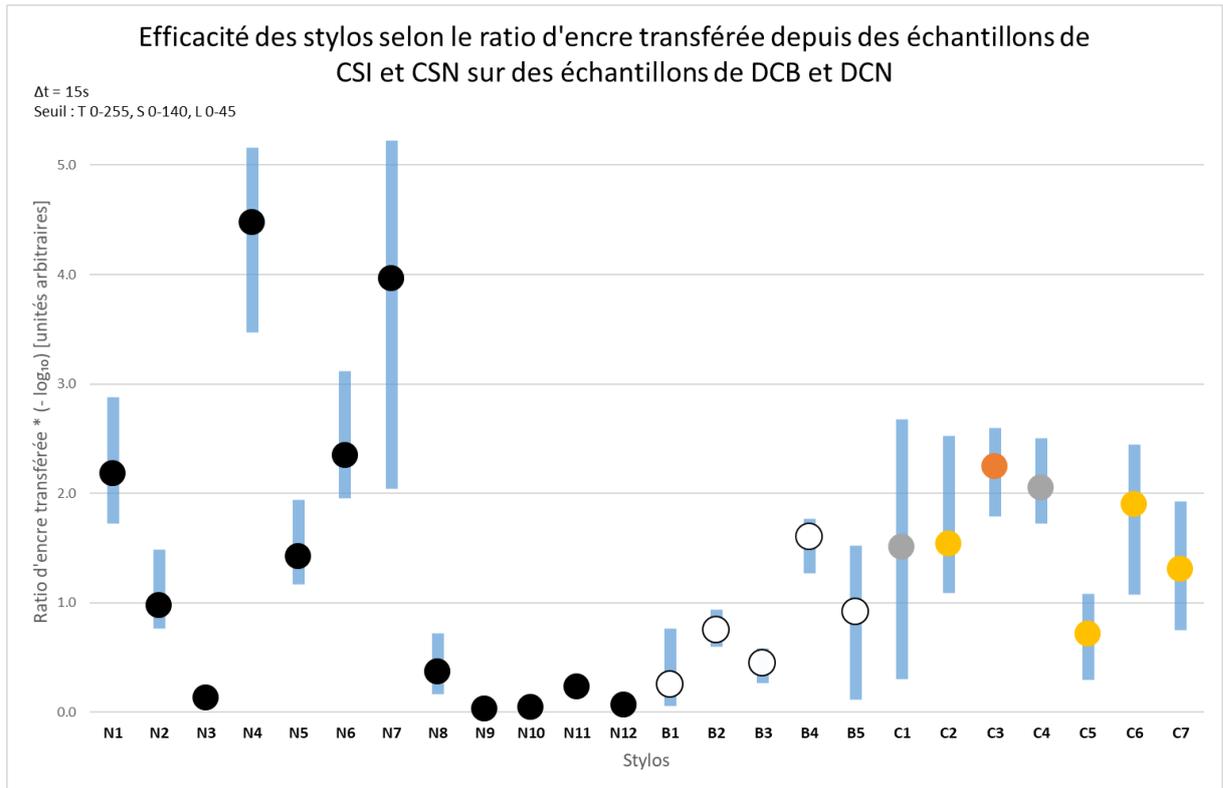
Etapas	Stylos N / B+C	Tous les stylos
Génération aléatoire de l'ordre des tests ⁶⁶	x	x
Ecrire un N au tracé bien visible ⁶⁷ sur :	CSI / CSN	JNV
Déposer l'échantillon sur le marbre inférieur :	x	x
Après poser dessus :	15s DCB / DCN	Immédiatement JNN
Poser par-dessus immédiatement après le marbre supérieur et la plaque métallique (6.8kg au total)	x	x
1 min après enlever le marbre supérieur et la plaque métallique	La pose de DCB / DCN x	L'étape précédente x
Prises de vue avec éclairage constant sur le banc de reproduction	x	x
Binarisation par seuillage	T 0-255, S 0-140, L 0-45	T 40-135, S var, L var

4.2. Résultats

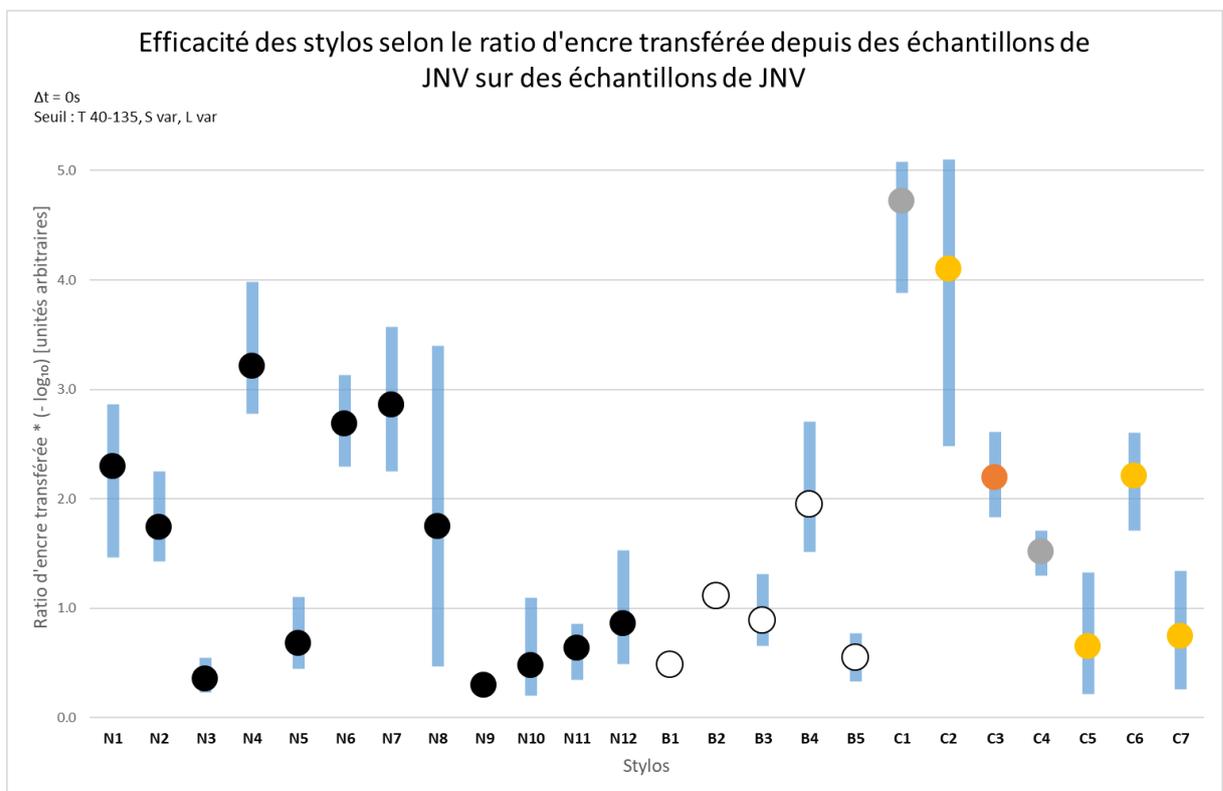
La première série de tests, menée sur des substrats noirs et blancs, devrait être plus pertinente dans la comparaison des stylos noirs ou des stylos blancs et de couleur entre eux, alors que la deuxième – menée sur un substrat vert – devrait permettre une meilleure comparaison globale. Mais comme chacune de leur méthode a des points faibles et que de manière générale il manque de la puissance statistique, les deux graphiques seront surtout analysés ensemble. Il convient de noter qu'étant multiplié par $-\log_{10}$, le ratio d'encre transférée se lit inversement : plus le chiffre est grand, plus l'échantillon de textile apposé est resté vierge et plus le stylo est efficace.

⁶⁶ Afin d'éviter l'influence de variables non désirées, comme par exemple une différence dans la quantité de solvant présent en fonction d'une utilisation répétée ou espacée, ou des variations dans les conditions climatiques.

⁶⁷ Le stylo était passé entre 1 et 3 fois, selon le type, pour que le trait soit dense et lisible.



Graphique 6: capacité des encres à ne pas être transférées d'un substrat peu absorbant à un substrat très absorbant.



Graphique 7: capacité des encres à ne pas être transférées d'un substrat peu absorbant à ce même substrat.

On remarque assez rapidement que malgré quelques différences, les tendances sont globalement identiques dans les deux graphiques – ce qui est rassurant. Il convient cependant de noter que si la conversion logarithmique permet de mieux se faire une idée des ordres de grandeur, la méthode du traitement de l'image puis de calcul est trop sensible pour les stylos les plus efficaces : l'effet parasite des poussières, des ombres ou des reflets y est logiquement bien plus important. Ceci explique en partie qu'on retrouve plus facilement des similitudes dans le bas des graphiques, mais aussi que les écarts entre max et min soient plus importants dans la partie haute.

Une des catégories qui émerge le plus clairement est celle des markers dits « paint », élargie par rapport au classement présenté plus haut dans ce travail : sont inclus dedans tous ceux qui nécessitent d'être secoués avant utilisation et dont l'encre peut être pompée en appuyant sur la pointe. Il s'agit des stylos N3, N5, N8, N9, N10 et N11 pour les noirs – on remarque l'exception que constitue le N12 – et B1, B2, B3, B4, B5, C4, C5 et C7 pour les autres. Dans ce groupe qui sèche sans surprise plus lentement, on peut distinguer quelques particularités : par exemple, les stylos « Oiled based Paint » de Sharpie – N8, B4, C4 et C5 semblent être plutôt dans le haut, ou du moins pas les pires de cette catégorie.

A l'inverse, les markers à encre plus « classique », soit moins pâteuse et contenant généralement des solvants s'évaporant très rapidement, se sont montrés plutôt efficaces. Il convient néanmoins de noter que la vitesse de séchage n'intervient peut-être pas tant que la quantité de matière déposée : en effet, les stylos de type « paint » en déposent davantage. De plus, le stylo N2 a de moins bons résultats que le N1 alors qu'a priori, sa seule différence avec lui est sa taille : sa pointe étant plus épaisse, il est probable que non seulement le trait soit plus large, mais que ce dernier soit aussi plus épais en son centre. Enfin, le fait que le champion des noirs (le N4) soit aussi celui qui délivre le moins d'encre et qui crée les traits les plus clairs n'est visiblement pas un hasard.



Figure 21: N4, type « laundry ».

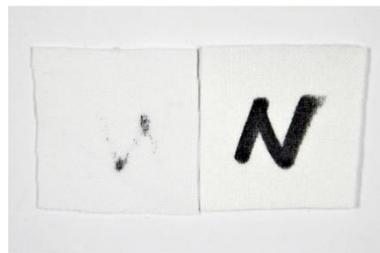


Figure 22: N2, type « permanent ».



Figure 23: N9, type « paint ».



Figure 24: B1, type « paint ».



Figure 25: C2, type "permanent".



Figure 26: C5, type "paint".

Concernant les stylos métalliques et le C7, le problème a été de trouver un seuil de saturation qui permette de compenser leur manque de luminosité par rapport aux stylos blancs⁶⁸, afin que la binarisation soit plus représentative de ce qui est observé ; mais sans basculer dans l'opposé, où des teintes certes colorées mais trop sombres pour être perçues sont captées et péjorent les résultats. Cette sensibilité explique peut-être la différence de score des markers C1 et C2 entre les deux graphiques.

4.3. Discussion

Les résultats montrent que les stylos de type « paint » ne sont pas recommandables dans une perspective où attendre que l'encre sèche est un luxe lorsqu'on doit collecter des équipements aux JO. Au contraire, les markers dit simplement « permanents », assez courants, semblent largement satisfaisants. Le problème est qu'il n'existe apparemment pas de stylos blancs qui soient de ce type, probablement car les pigments blancs exigent d'être maintenu par un liant assez épais et solide. Ainsi, si le substrat est foncé, il faudrait plutôt recommander des markers permanents de teinte métallique.

Concernant les autres catégories, les stylos de type « laundry » peuvent sans doute être prescrit de manière générale. Il n'en va pas de même pour ceux de type « industry » ou « outdoor » : dans leur cas, il faudrait d'abord s'assurer qu'il ne s'agit pas d'une version « paint », soit qu'ils ne nécessitent pas d'être agités. Enfin, l'exemple de la catégorie « art » invite à la prudence avec toutes les recommandations proposées jusque-là : bien que les résultats bien moins brillants du N12 par rapport au C6 puissent être sans doute en partie expliqués par la différence de matière déposée, il paraît très probable que la composition de leur encre soit très différente. Il est ainsi impossible de donner un conseil pertinent pour ce type de stylos, sinon de les tester d'abord pour évaluer intuitivement leur aptitude à ne pas être transféré involontairement.

5. Sondage sur l'ergonomie

5.1. Méthode

L'idée de ce sondage est de prendre en compte le ressenti complet des utilisateurs lors de l'écriture avec ces différents stylos : ainsi, aucun critère n'a été demandé spécifiquement, chacun étant libre de juger en fonction de ses goûts si la lisibilité, l'aisance d'usage ou encore l'esthétique était satisfaisante ou non à ses yeux. Les participants avaient le choix, pour chaque stylo, entre 3 appréciations (😊, 😐 et 😞) et avaient la possibilité de laisser une remarque en plus – la recommandation étant d'en laisser une surtout lorsque le stylo était déprécié. Le but avoué est plus de pouvoir éliminer les pires stylos que de recommander les meilleurs. En effet, il s'agit beaucoup de

⁶⁸ Ou inversement leur trop grande luminosité par rapport aux noirs, lorsque le JNV était utilisé.

sensibilités personnelles, et il y a plus de chance que ceux qui posent vraiment problème à tout le monde ressortent, plutôt que certains soient considérés comme parfaits par tous.

L'échantillon prévu était de 30 personnes environ, mais la durée du test – soit environ 30 min – étant quelque peu rébarbative, une quinzaine seulement a pu être interrogée. Il n'y avait pas de raison pour sélectionner des profils particuliers, puisque les sportifs peuvent être des femmes autant que des hommes, et issus de milieux et cultures très différents. Le seul critère exclusif était l'âge, pour éviter des personnes n'étant pas encore à l'aise avec l'écriture ou dont la main tremblerait, mais il n'y a jamais eu à l'appliquer. Si jamais cela peut avoir un impact quelconque, il convient néanmoins de signaler que les étudiants et le monde de la conservation-restauration sont sur-représentés, mais les avis ont été tellement divers au sein de ces groupes que cela semble insignifiant.

Tous les stylos ont été choisis pour ce sondage, à l'exception des C2, C3 et C5 car il a été présumé qu'ils seraient jugés de manière identique respectivement au C1 et au C4, leur seule différence étant la teinte dorée ou bronze au lieu d'argenté. Les substrats retenus ont été le débardeur de course et la combinaison de ski, pour avoir un exemple très absorbant et un autre beaucoup moins. Le *jammer* de natation et le maillot de water-polo ont été testés par une seule personne par curiosité, car il y avait moins de matière disponible pour cette enquête.



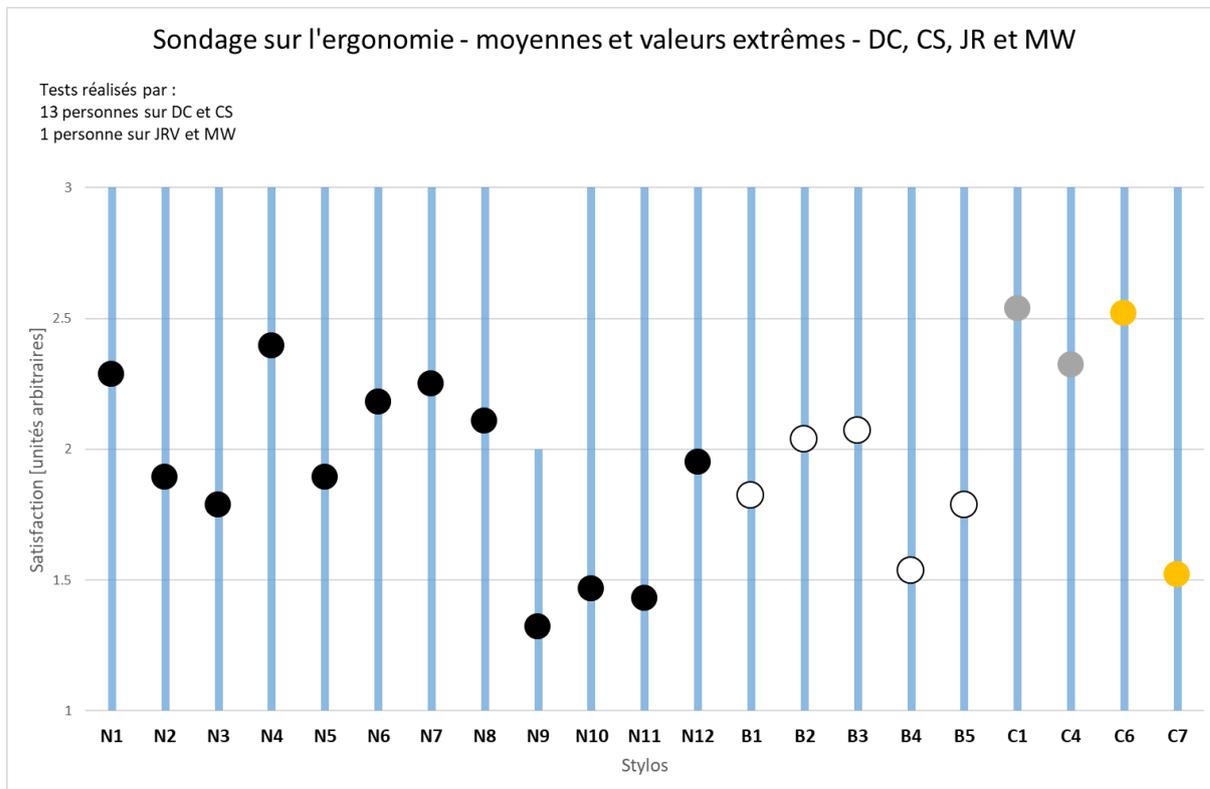
Figure 27: détail de la combinaison de ski après quelques tests pour appréhender l'ergonomie des stylos.

5.2. Résultats

Les séries obtenues par le report des scores de 1 à 3 pour chaque stylo seront analysées selon leur moyenne et leurs valeurs extrêmes. Ces dernières sont utiles car si un des stylos n'a eu aucune évaluation positive (3), par exemple, il est évident qu'il faut chercher à en comprendre la raison et probablement ne pas le recommander.

Il convient de prendre ces résultats avec beaucoup de circonspections, car un test complémentaire mené avec 2 participants a révélé que l'appréciation d'une même personne peut varier énormément d'une fois à l'autre. Réalisées à quelques semaines d'intervalle, les 2 évaluations effectuées

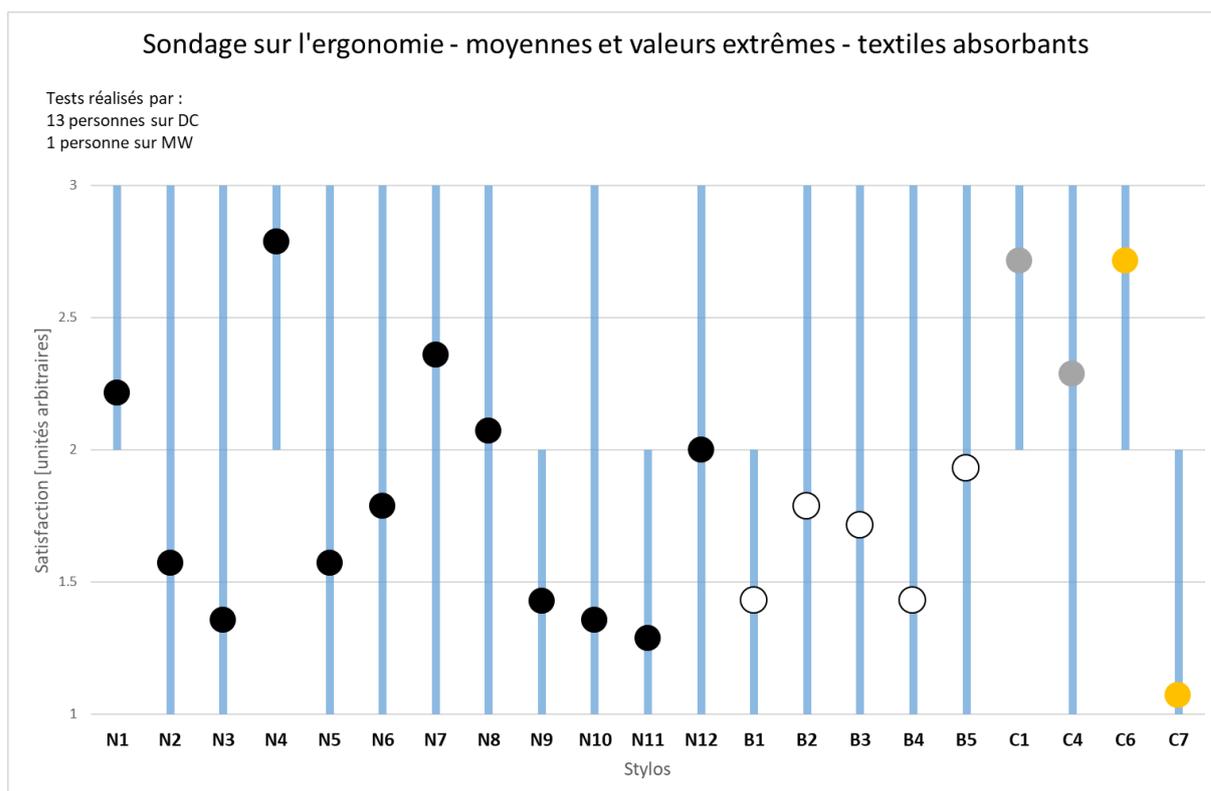
par chacun n'avaient respectivement que 50% de réponses similaires environ ; un peu plus rassurant, seul 1 à 2 réponses étaient « extrêmement » différentes – soit 2 points d'écart au lieu de 1. Cela n'est probablement pas dû uniquement à une appréciation fluctuante ou peu objective, mais aussi à des facteurs externes comme des conditions lumineuses différentes ou encore à l'usure des stylos.



Graphique 8: satisfaction, notamment en termes d'aisance à l'écriture et de lisibilité, d'un échantillon de 13 personnes.

La seule affirmation sensée qui peut être avancée d'après ce graphique est que le N9 présente un réel problème. Les commentaires les plus récurrents à son sujet disent en substance qu'il s'accroche au tissu et qu'il délivre trop de liquide – donc soit se diffuse dans le DCB absorbant, soit ne sèche pas sur la CSG. Il semble également qu'il ne permette pas un tracé homogène sur cette dernière, probablement du fait d'une (très faible) mouillabilité entre eux. Les stylos N10 et N11 semblent assez peu appréciés pour des raisons très similaires, alors que le B4 et le C7 sont plutôt critiqués pour leur illisibilité.

A l'inverse, les markers métalliques C1 et C6 seraient plutôt estimés – mais cela dépend probablement beaucoup de la couleur du substrat – en comparaison des blancs. Il convient de noter que les stylos C2, C3 et C5 ont été beaucoup demandés à être testés alors qu'ils ne le devaient pas : ceux qui se le sont permis ont été généralement conquis par eux, au moins autant que par leur variante argentée sinon plus. Pour le reste des stylos, il est difficile de tirer quelque chose de leurs résultats – du moins sans séparer ces derniers par type de substrat.



Graphique 9: satisfaction, uniquement pour les textiles absorbants.

Le graphique des textiles peu absorbants⁶⁹ ne révèle pas grand-chose de plus : les évaluations sont globalement meilleures et les moyennes moins écartées, mais il y a toujours des valeurs « extrêmes » pour chaque stylo, excepté le N9. En revanche, celui des textiles absorbants (graphique 9) révèle une meilleure définition et, logiquement, des moyennes plus disparates. Ces différences s'expliquent sans doute en grande partie par ce que permet un substrat absorbant : la diffusion. Ainsi, il paraît normal que ceux qui délivrent plus d'encre parce qu'ils sont plus épais (N2 par rapport à N1) ou parce qu'ils sont de type « paint » (N3, N5) soient moins appréciés dans ce cas. A l'inverse, le N4 dont l'encre est délivrée chichement⁷⁰, se retrouve sans surprise parmi les préférés. Enfin, les stylos blancs s'en sortent probablement moins bien car le problème du manque de visibilité que certains ont est largement accentué par le phénomène de diffusion.

5.3. Discussion

Si, encore une fois, ce sondage est à prendre avec beaucoup de circonspection du fait de la faible taille de l'échantillon, il permet néanmoins de dégager quelques hypothèses et ce notamment

⁶⁹ Annexe III, graphique 35, p. 85.

⁷⁰ Plusieurs personnes ont d'ailleurs pensé qu'il était bientôt vide et qu'il fallait le remplacer, alors qu'il n'en était rien.

grâce aux remarques. Ainsi, il semble que les stylos délivrant relativement peu d'encre tout en ayant une visibilité acceptable soient préférés. Cela a tendance à exclure ceux de type « paint », qui présentent d'ailleurs un problème non-négligeable : il faut bien les agiter, puis, pomper en appuyant sur la pointe et éventuellement attendre un peu et/ou travailler un peu l'encre en gribouillant pour réaliser un trait optimal. Ceci peut donner de très bons résultats, mais la plupart des gens n'ont pas le réflexe ou la patience de le faire assez, même lorsque cela leur est suggérée – et on comprend l'agacement que pourrait avoir un athlète s'il doit d'abord « préparer » son stylo, idéalement sur une autre surface, avant de pouvoir l'utiliser pour faire son autographe.

Finalement, à propos des markers adaptés aux substrats sombres, il semblerait que ceux à teinte métallique l'emportent, et de préférence les dorés. Apparemment, leur encre est plus à même de rester compacte et opaque, alors que les blancs, parfois par manque de pigments mais aussi visiblement par une diffusion trop importante, sont souvent illisibles ; le C7 souffre d'un problème similaire.

6. Synthèse

6.1. Croisement des résultats des différents tests

Le test de transfert et le sondage sur l'ergonomie présentent beaucoup de similitudes dans leurs résultats, notamment car les phénomènes de capillarité et de mouillage ont un impact sur la diffusion – observée par les sondés – et donc le transfert. Ainsi, il ressort des deux que les markers de type « paint » ne sont pas idéaux, alors que ceux dits « permanent » ou « laundry » sont préférables. Il est également question de finesse de la pointe (N4, C6), à mettre en relation avec la quantité d'encre délivrée. L'autre grande tendance qui ressort des deux tests est la supériorité des markers métalliques par rapport aux blancs, dont la composition semble moins homogène et/ou trop liquide.

La confrontation au test principal, soit celui concernant la résistance à la lumière et aux UV, est plus problématique – surtout pour les stylos noirs. En effet, les résultats sont à peu près inverses puisque les encres les plus robustes, soit celles qui contiennent du noir de carbone, sont toutes de type « paint » - sauf pour le N12, mais il n'a pas non plus fait un bon score au test de transfert. Les stylos dont la pointe est de taille « moyenne » et dont l'encre contient le colorant noir (solvent black ??) pourraient constituer un bon compromis entre ces différents critères, mais il faudrait peut-être d'abord tester plus longuement le comportement à la lumière de ce colorant afin d'évaluer une espérance raisonnable de conservation.

Concernant les stylos adaptés aux substrats foncés, le choix revient pour ainsi dire aux deux derniers tests puisqu'ils contiennent tous des pigments. Ainsi, les markers métalliques sont préférables aux blancs, bien qu'il faille être attentif au fait qu'une encre dorée puisse virer à l'argenté avec le temps. De plus, malgré le fait que le doré puisse être préféré pour des questions de lisibilité, il faut se rappeler que si les pigments finissent par s'oxyder – par exemple sous l'influence de polluants atmosphériques -

, ils deviendront bien plus ternes que ceux des stylos argentés⁷¹. Enfin, malgré l'extrême stabilité d'un pigment tel que l'ocre jaune, le stylo C7 semble n'être pas du tout adapté dans ce contexte, pour des raisons similaires aux blancs. Mais étant apparemment unique sur le marché, il n'est guère possible d'en tirer une recommandation générale.

6.2. Recommandations

La composition de l'encre d'un stylo pouvant varier n'importe quand et ce sans que la marque concernée en fasse part, il est compliqué de donner des recommandations valables sur la durée. Mais malgré cela, il est possible de tracer quelques lignes directrices dans l'acquisition d'un stylo.

- Si le substrat est plutôt sombre, choisir des markers permanents métalliques.
 - o Si l'atmosphère de conservation est un souci, privilégier les stylos argentés.

- Si le substrat est clair, il faut choisir selon ses priorités et possibilités :
 - o S'il est possible de prendre du temps pour écrire et pour laisser sécher l'encre ensuite, privilégier les encres pigmentées.
 - o S'il n'est pas possible de prendre un peu de temps, il est possible de choisir un marker permanent classique, mais il serait préférable de se renseigner auprès du fabricant ou dans la littérature pour s'assurer qu'il tienne un minimum dans le temps.
 - o Dans l'idéal, pour le cas ci-dessus, il faudrait effectuer soi-même un test relativement simple : une chromatographie sur papier, avec quelques solvants différents, devrait être à même de mettre en évidence une encre très peu stable.

- Dans tous les cas, éviter :
 - o Les stylos blancs.
 - o Les stylos pour le textile (mais pas les « laundry »), car ils sont souvent inadaptés pour les matières synthétiques⁷² et demandent un temps de séchage bien trop long voire une « cuisson ».

⁷¹ La couche d'oxyde (protectrice) qui se forme naturellement sur l'aluminium est translucide, et le pire qui puisse arriver est une perte de brillance et un éclaircissement du gris, alors que les produits de corrosions du cuivre peuvent aller du brun-rouge foncé au vert en passant par le bleu – par exemple, cf : annexe I, XRF, figures 50-54, p. 72.

⁷² D'après les conseils des vendeurs dans les magasins spécialisés, mais aussi d'après les fiches techniques.

Conclusion générale

Comme attendu, les problématiques soulevées par ce sujet sont nombreuses et il est difficile de toutes les embrasser afin d'en sortir des recommandations cohérentes. De plus, il faudrait aller plus loin dans chaque direction pour pouvoir tirer des conclusions plus solides. Par exemple, le sondage sur l'ergonomie et le test de transfert auraient bénéficié d'un échantillon plus large. Ou encore, la nécessité de reproductibilité en vue de comparaisons futures impliquerait de prendre le temps de s'assurer que les conditions de vieillissement sont suffisamment maîtrisées.

Pourtant, les doutes que pouvaient soulever le choix de faire des tests aussi légers en complément au vieillissement artificiel ont été levés : bien que ne permettant pas de comparaisons fines, la tendance générale d'opposition entre stabilité et commodité d'usage qu'ils ont révélé est cruciale. En effet, s'il se trouve qu'elle persiste et que l'absorption et/ou évaporation des encres pigmentées n'est jamais aussi bonne que celle des encres composées uniquement de teintures, il faudrait peut-être envisager une autre stratégie – comme par exemple favoriser le développement d'un contexte de collecte qui permette aux encres séchant plus lentement d'être correctement utilisées.

Dans tous les cas, il serait souhaitable que de nombreuses études viennent examiner ce sujet encore peu exploré, notamment en testant d'autres stylos, en élargissant l'investigation aux autres types de substrats et surtout à leur interaction avec les encres.

Bibliographie

Références littéraires

Adams, 1965 :

Adams, J. M. *Optical Measurements in the Printing Industry*. Pergamon Press, London, 1965.

Aginsky, 2000 :

Aginsky, V. N. « Writing media and documents ». In *Handbook of analytical separations – volume 2 – Forensic Science*, édité par Bogusz, Maciej J., Elsevier, Amsterdam, 2000.

Appelbaum, 2007 :

Appelbaum, B. *Conservation Treatment Methodology*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2007.

Berrie et Quillen Lomax, 1997 :

Berrie, Barbara H. et Quillen Lomax, Suzanne. Azo Pigments: Their History, Synthesis, Properties, and Use in Artists' Materials. In *Studies in the History of Art*, vol. 57 : Conservation Research 1996-1997, National Gallery of Art, Washington, 1997. In *ResearchGate* [en ligne], [consulté le 10.07.2019].

https://www.researchgate.net/publication/298827389_Azo_pigments_Their_history_synthesis_properties_and_use_in_artists'_materials

Caggiani, et al., 2016 :

Caggiani, M. C., et al. Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists : A free online Raman spectra database. In *Microchemical Journal*, Elsevier, vol. 129, 2016, p. 123-132. In *ScienceDirect* [en ligne], 2016 [consulté le 09.07.2019].

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X16301011>

Doherty et al., 2014 :

Doherty, B. et al. « A vibrational spectroscopic and principal component analysis of triarylmethane dyes by comparative laboratory and portable instrumentation ». In *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, vol. 121, 2014, p. 292–305. In *Academia.edu* [en ligne], 2019 [consulté le 07.07.2019].

https://www.academia.edu/34854611/A_vibrational_spectroscopic_and_principal_component_analysis_of_triarylmethane_dyes_by_comparative_laboratory_and_portable_instrumentation

Feller, 1994 :

Feller, Robert L. *Accelerated Aging - Photochemical and Thermal Aspects*. The J. Paul Getty Trust, USA, 1994. In *The Getty* [en ligne], [consulté le 06.04.2019].

http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/aging.pdf

Germinario et al., 2017 :

Germinario, Giulia *et al.* « Chemical composition of felt-tip pen inks ». In *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Springer, vol. 410, 2018, p.1079–1094. In *ResearchGate* [en ligne], 2017 [consulté le 07.07.2019].

https://www.researchgate.net/publication/320444924_Chemical_composition_of_felt-tip_pen_inks

Gregory, 1996 :

Gregory, P. « Dyes Versus Pigments : The Truth ». In *Recent Progress in Ink Jet Technologies*, Ivan Rezanka and Reiner Eschbach, The Society for Imaging Science and Technology, Springfield, 1996, p. 276-278. In *imaging.org* [en ligne], 2015 [consulté le 06.07.2019].

<https://www.imaging.org/site/PDFS/Papers/1996/RP-0-66/2178.pdf>

Herbst et Hunger, 2004 :

Herbst, Willy et Hunger, Klaus. *Industrial Organic Pigments – Production, properties, applications*. WILEY-VCH, Weinheim, 2004.

Izzo et al., 2015 :

Izzo, Francesca Caterina, *et al.* « Multi-analytical investigation on felt-tip pen inks : Formulation and preliminary photo-degradation study ». In *Microchemical Journal*, Elsevier, vol. 124, 2016, p. 919-928. In *ScienceDirect* [en ligne], 2015 [consulté le 07.07.2019].

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X1500209X>

Miyabayashi et Kato, 1999 :

Miyabayashi, Toshiyuki et Kato, Shinichi. *Ink composition providing image excellent in light stability – U.S. Patent US6972303B1*. In *Google Patents* [en ligne], 1999 [consulté le 06.07.2019].

<https://patents.google.com/patent/US6972303B1/en>

Moretti et al., 2018 :

Moretti, Patrizia *et al.* « Disclosing the composition of historical commercial felt-tip pens used in art by integrated vibrational spectroscopy and pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry ». In *Journal of Cultural Heritage*, Elsevier, vol. 35, 2019, p. 242–253. In *ScienceDirect* [en ligne], 2018 [consulté le 07.07.2019].

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S129620741730780X>

Muehlethaler *et al.*, 2016 :

Muehlethaler, Cyril *et al.* Raman and SERS characterization of solvent dyes : An example of shoe polish analysis. In *Dyes and Pigments*, Elsevier, vol. 137, 2017, p. 539-552. In *ScienceDirect* [en ligne], 2016 [consulté le 10.07.2019].

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720816305915>

Musée Olympique, 2013 :

Le Musée Olympique. *Politique de collections des artefacts*. In *Olympic* [en ligne], actualisé en 2013 [consulté le 06.07.2019].

https://stillmed.olympic.org/media/Document%20Library/Museum/Collaborate/Collections/Politique-de-collections-des-artefacts.pdf#_ga=2.72780694.402416677.1562345131-1607364459.1561150188

Olympic solidarity, 2012 :

Olympic solidarity. *The Villa Mon-Repos and the Olympic Movement*. In *Olympic* [en ligne], 2012 [consulté le 05.07.2019].

https://stillmed.olympic.org/Documents/Olympic_solidarity/The_Villa_Mon-Repos_and_the_Olympic_Movement_leaflet.pdf

Quintero Balbas *et al.*, 2019 :

Quintero Balbas, Diego *et al.* Thin-Layer Chromatography / Metal Underlayer-ATR FTIR methodology for the study of synthetic dyes extracted from degraded wool fibres. In *New Journal of Chemistry*, vol. 43, n° 24, 2019, p. 9411-9419. In *Royal Society of Chemistry* [en ligne], 2019 [consulté le 07.07.2019].

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/nj/c9nj01872g#!divAbstract>

RPI, 2006 :

Rensselaer Polytechnic Institute. « High-wattage Compact fluorescent Lamps - How is performance affected by ambient temperature ? ». In *National Lighting Product Information Program*, vol. 9, n° 2, 2006. In *Lighting Research Center - Rensselaer Polytechnic Institute* [en ligne], 2006 [consulté le 12.07.2019]

<https://www.lrc.rpi.edu/programs/nlpiplightingAnswers/HWCFL/HWCFL-thermal-performance1.asp>

SDC, 2013 :

Society of Dyers and Colourists. Introduction to the Colour Index™: Classification System and Terminology. In *Colour Index™ Online* [en ligne], 2013 [consulté le 14.07.2019].

<https://colour-index.com/introduction-to-the-colour-index>

Terret, 2012 :

Terret, Thierry. « 'Beyond Sport Heroes' Celebration : On the Use of Sportswear for Sport History ». In *Representing the Sporting Past in Museums and Halls of Fame*, Murray G. Phillips, Routledge, New York, 2012, p. 49 – 65.

Van der Werf *et al.*, 2011 :

Van der Werf, Inez D *et al.* « Characterisation of permanent markers by pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry ». In *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 399, n° 10, 2011, p. 3483-3490. In *ResearchGate* [en ligne], 2011 [consulté le 06.07.2019].

Van Dyk, 2012 :

Van Dyk, Deirdre. *Get in Gear : How to Compete (Or At Least Dress) Like an Olympian - Water Polo : Women's Suits*. In *Time* [en ligne], 7 septembre 2012 [consulté le 05.07.2019].

<http://olympics.time.com/2012/09/10/get-in-gear-how-to-compete-or-at-least-dress-like-an-olympian/slide/water-polo-womens-suits/>

F. Wang *et al.*, 2013 :

Wang, Fang *et al.* Development of narrow-band TLC plates for TLC / FTIR analysis. In *Analytical Methods*, vol. 5, n° 16, 2013, p. 4138-4144. In *ResearchGate* [en ligne], 2013 [consulté le 07.07.2019].

https://www.researchgate.net/publication/255769404_Development_of_narrow-band_TLC_plates_for_TLCFTIR_analysis

X. Wang, 2008 :

Wang, Xiaomang. *Permanent ink compositions and writing instruments containing same - U.S. Patent US20080196620A1*. In *Google Patents* [en ligne], 2008 [consulté le 06.07.2019].

<https://patents.google.com/patent/US20080196620A1/en>

Weyermann, 2005 :

Weyermann, Céline. *Mass Spectrometric Investigation of the Aging Processes of Ballpoint Ink for the Examination of Questioned Documents*. Inaugural Dissertation for the degree of Doktor rer. nat. submitted to Justus-Liebig-University Giessen, Giessen, septembre 2005.

White, 1990 :

White, Robert. *Chromatography / Fourier Transform Infrared Spectroscopy and its Applications*. Marcel Dekker, New York, 1990.

赛克斯顿, 2002 :

赛克斯顿, M. N. *Metallic ink and capillary marker – Chinese Patent CN1288216C*. In *Google Patents* [en ligne], 2002 [consulté le 10.07.2019].

<https://patents.google.com/patent/CN1288216C/en?q=metallic+ink+marker>

Références orales

Reymond, 2019 :

Mme Patricia Reymond (*collection manager*), Fondation Olympique pour la Culture et le Patrimoine, Lausanne, communications orales lors de divers entretiens entre avril et juillet 2019.

Scherrer, 2019 :

Dr Nadim Scherrer (responsable de laboratoire et professeur, spécialiste des techniques d'analyse par imagerie), HKB, communication orale du 18 juin 2019.

Weyermann, 2019 :

Dre Céline Weyermann (professeure en sciences forensiques et spécialiste de la datation des encres), Université de Lausanne, communications orales lors de divers entretiens entre avril et mai 2019.

Zumbuehl, 2019 :

Dr Stefan Zumbühl (chercheur et professeur, spécialiste des solvants), HKB, communication orale du 25 juin 2019.

Caractéristiques techniques référencées

Edding (750) [en ligne], edding 750 Marqueur peinture – la solution privilégiée pour les marques mêmes visibles sur des supports foncés, [consulté le 12.07.2019].

<https://www.edding.com/fr-fr/produits/edding-750-marqueur-peinture/>

Edding (750 I) [en ligne], edding 750 Marqueur peinture à encre laquée – pour des décorations étincelantes, [consulté le 10.07.2019].

<https://www.edding.com/fr-fr/produits/edding-750-marqueur-brillante/>

Edding (755) [en ligne], edding 755 Marqueur peinture à encre brillante, à pointe calligraphique – pour de magnifiques chefs-d'œuvre, [consulté le 10.07.2019].

<https://www.edding.com/fr-fr/produits/edding-755-marqueur-peinture-brillante-calligraphie/>

Edding (30) [en ligne], edding 30 Marqueur papier à encre brillante – le plus brillant, [consulté le 10.07.2019]

<https://www.edding.com/fr-fr/produits/edding-30-marqueur-papier-a-encre-brillante/>

Epsilon [en ligne], Pigment Yellow 83, [consulté le 10.07.2019].

<http://www.epsilonpigments.com/organic-pigments/Pigment-Yellow-83-ECY08370.html>

Kremer [en ligne], Pigment Yellow 83, [consulté le 10.07.2019].

<https://www.kremer-pigmente.com/en/pigments/pigments-of-modern-age/organic-pigments/7559/pigment-yellow-83>

Liquitex [en ligne], Acrylic Marker, [consulté le 12.07.2019].

<https://www.liquitex.com/us/products/professional/colors/acrylic-marker/>

Mabéo-direct [en ligne], Stylos de peinture à valve BRITE MARK Dykem, [consulté le 10.07.2019].

<https://www.mabeo-direct.com/A-261447-dykem-stylos-de-peinture-a-valve-brite-mark>

Osram, L BIOLUX 18 W/965, 2013. In *ProfLamps*, [en ligne], [consulté le 12.07.2019].

<https://www.proflamps.ch/datasheets/BioLux-18W.pdf>

Posca [en ligne], PC-5M, [consulté le 10.07.2019].

<https://www.posca.com/fr/product/pc-5m/>

Sharpie [en ligne], Extreme, [consulté le 12.07.2019].

<https://www.sharpie.com/markers/specialty/extreme/SHExtremeBlackFine>

Fiches de sécurité référencées

Edding, 2015 (en) :

Edding, Paint Marker-Ink (black) contained in: edding 750, edding 751, edding 755, edding 780, 2015. In *Bricoman* [en ligne], [consulté le 10.07.2019].

https://www.bricoman.it/media/allegati_articoli/2015/11/sc_sicurezza_nv_10032273_2015%20ss.pdf

Edding, 2015 (de) :

Edding, edding Lackmarker-Tinte (schwarz) enthalten in: edding 750, edding 751, edding 755, edding 780, 2015. In *ivo haas* [en ligne], [consulté le 12.07.2019].

https://media.ivohaas.com/files/sdb_51070.pdf

ITW, 2018 :

ITW Pro Brands, Dykem® Brite-Mark® - All Colors, 2018. In *ITW Professional Brands* [en ligne], [consulté le 10.07.2019].

http://itwprofessionalbrands.com/msds/42_0.pdf

Mitsubishi, 2014 :

Mitsubishi, PC-5M (POSCA), 2014. In *SchoolArtSupplies* [en ligne], [consulté le 10.07.2019].

https://www.schoolartsupplies.com.au/assets/files/Posca%20PC-5M_Aus.pdf

Newell Rubbermaid, 2012 :

Newell Rubbermaid, Sharpie Oil-Based Paint Markers: Extra Fine, Fine, Medium, Bold, 2012. In *MSCdirect* [en ligne], [consulté le 12.07.2019].

<http://www1.mscdirect.com/MSDS/MSDS00055/77382380-20140309.PDF>

Glossaire

Binarisation par seuillage : traitement d'une image qui consiste à diviser les pixels en deux catégories, selon un seuil, la transformant alors en image en noir et blanc – par exemple. Habituellement, le seuil est défini sur une échelle de 0 – 255 pour une image en niveaux de gris, ce qui revient à définir une limite de luminosité. Dans le cadre de cette étude, la saturation et la teinte ont été jugée également intéressantes pour définir le seuil : l'opération a donc été réalisée directement sur des images en couleur.

Colorant azoïque : composé chimique dont la structure de base comprend deux cycles benzéniques reliés par deux atomes d'azote, eux-mêmes assemblés par une double liaison (groupe azo).

Colorant diazoïque : composé chimique dont la structure de base comprend deux composés analogues aux colorants azoïques, liés ensemble de diverses manières.

Colorant de triarylméthane : composé chimique dont la structure de base comprend trois cycles benzéniques relié par un atome central de carbone.

Jammer : terme anglais qui désigne un short de bain moulant et couvrant entièrement les cuisses.

Répétabilité : capacité d'une expérience à obtenir des résultats comparables avec la même instrumentation (appareils de tests, de mesure, etc.) utilisée par la même personne. En comparaison, la reproductibilité est la capacité d'une expérience à obtenir des résultats comparables avec une instrumentation similaire utilisée par une autre personne.

Acronymes et abréviations

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

HKB : Haute école des arts de Berne

NIR : rayonnement infrarouge proche, soit environ 750 – 2500 nm.

PA : polyamide.

PBT : polybutylène téréphtalate.

PE : polyéthylène.

TC : température de couleur ; exprimée en kelvins, elle exprime à quel point une lumière est « chaude » (rouge – jaune) ou froide (bleue).

TLC : chromatographie sur couche mince.

UNIL : Université de Lausanne

UNINE : Université de Neuchâtel

XRF : spectrométrie de fluorescence des rayons X.

Tableau 3: désignations courtes attribuée au matériel.

Stylos (<i>lettre correspondant au type de couleur + chiffre</i>)	
N1	Edding 3000 noir
N2	Edding 550 noir
N3	Edding 750 noir
N4	Edding 8040 noir
N5	Edding 8055 noir
N6	Edding 8300 noir
N7	Sharpie extreme noir
N8	Sharpie paint noir
N9	Pebeo 7A opaque noir
N10	Posca PC-5M noir
N11	Brite Mark medium noir
N12	Edding 300 noir
B1	Edding 750 blanc
B2	Edding 8055 blanc
B3	Edding 8750 blanc
B4	Sharpie paint blanc

B5	Posca PC-5M blanc
C1	Sharpie metallic argenté
C2	Sharpie metallic doré
C3	Sharpie metallic bronze
C4	Sharpie paint argenté
C5	Sharpie paint doré
C6	Faber-Castell Pitt artist doré
C7	Liquitex acrylic marker jaune ocre
Textile (2 lettres correspondant au nom et 1 à la couleur)	
DCB	Débardeur de course (à pied) blanc
DCN	Débardeur de course (à pied) noir
CSB	Combinaison de ski zone blanche extérieure
CSG	Combinaison de ski zone gris-clair
CSN	Combinaison de ski zone noire
CSI	Combinaison de ski zone blanche intérieure
JNR	Jammer de natation zone rose
JNV	Jammer de natation zone verte
JNN	Jammer de natation zone noire
MWB	Maillot (de bain) de water-polo blanc
MWN	Maillot (de bain) de water-polo noir
Papier (1 lettre correspondant au type et 1 à la couleur)	
WB	Papier Whatman (blanc)
IB	Papier pour impression blanc
EB	Papier pour étiquettes adhésives blanc
EC	Papier pour étiquettes adhésives blanc crème
DN	Papier à dessin noir Folia®, 130g

Tableau 4: nomenclature des colorants du Colour Index^{TM73}, dont sont issues les abréviations PY 83, par exemple.

« Application » (non exhaustif)	Abréviation	Couleur	Abréviation
Acid	A	Black	Bk
Basic	B	Blue	B
Direct	D	Brown	Br
Mordant	M	Green	G
Pigment	P	Orange	O
Reactive	R	Red	R
Solvent	S	Violet	V
Sulfur	(?)	White	W
Vat	V	Yellow	Y

⁷³ SDC, 2013 [en ligne].

Liste des figures et crédits photographiques

Figure 1 : exemple de vêtement sportif portant un autographe, exposition permanente du Musée Olympique.....	7
Figure 2 : exemple d'autographe ayant passablement perdu en lisibilité, exposition permanente du Musée Olympique.	8
Figure 3: maillot de triathlon dédié par Yuka Sato, JO de la Jeunesse de Singapour 2010.....	10
Figure 4: exemple de label certifiant la conformité.....	13
Figure 5: N1 sur IB, 50x, 14.05.2019	18
Figure 6: N1 sur IB, 50x, 14.05.2019	18
Figure 7: N1 sur IB, 50x, 16.05.2019	18
Figure 8: N1 sur IB, 50x, 20.05.2019	18
Figure 9: N9 sur WB, après 2 jours d'exposition à la lumière.	19
Figure 10: N10 sur WB, après 2 jours d'exposition à la lumière.....	19
Figure 11: N11 sur WB, après 2 jours d'exposition à la lumière.....	19
Figure 12: C5 sur DN, avant exposition à la lumière.	20
Figure 13: C5 sur DN, après la 5e semaine d'exposition.	20
Figure 14: vue externe de l'enceinte L1.....	21
Figure 15: vue interne de l'enceinte L1.	21
Figure 16: set d'échantillons témoins (laissés dans l'obscurité), N1-N11, N1 sur EB et EC, C1-C7, B5.24	
Figure 17: set d'échantillons avant exposition à la lumière, N7 et N10 ; N1 et N4 seulement sur DCB.	24
Figure 18: stylos N1-N12 sur WB + N1 sur EC et	26
Figure 19: dispositif de test : 2 marbres dont la surface lisse est face à l'autre, plaque en acier suspendue pour ajouter de la masse rapidement.	30
Figure 20: exemples d'échantillons tests utilisés pour mettre au point le protocole de test de transfert.	31
Figure 21: N4, type « laundry ».....	34
Figure 22: N2, type « permanent ».....	34
Figure 23: N9, type « paint ».	34
Figure 24: B1, type « paint ».....	34
Figure 25: C2, type "permanent".	34
Figure 26: C5, type "paint".....	34
Figure 27: détail de la combinaison de ski après quelques tests pour appréhender l'ergonomie des stylos.	36
Figure 28: chromatogramme du N1, N7 et N2, : n-BuOH:H ₂ O:HAc 60:24:16 (v/v)	58

Figure 29: spectre Raman du colorant SBk 7, obtenu avec un laser 488 nm par Muehlethaler et al., 2016.....	62
Figure 30: spots analysés sur le chromatogramme du 7, n-BuOH:H ₂ O:HAc 60:24:16 (v/v).....	65
Figure 31: chromatogrammes sur papier d'un stylo noir pour tableau blanc (effaçable) et des N1 et N2.	67
Figure 32: chromatogramme de N1-N6, n-BuOH:H ₂ O:HAc 60:24:16	68
Figure 33: chromatogramme de N7-N12, n-BuOH:H ₂ O:HAc 60:24:16.....	68
Figure 34 : chromatogramme de C1-C7, n-BuOH:H ₂ O:HAc 60:24:16	68
Figure 35: idem que figure 32, vue sous UV (254 nm).	68
Figure 36: : idem que figure 32, vue sous UV (254 nm).	68
Figure 37: idem que figure 34, vue sous UV (254 nm).	68
Figure 38: chromatogramme du N10, N8 et C4, toluène pur.....	69
Figure 39: 2e développement du précédent chromatogramme, n-hexane:iPrOH:HAc 30:20:2.....	69
Figure 40: chromatogramme de N1, N3, N5, N9, N10 et N12, acide sulfurique concentré.....	70
Figure 41: idem que figure 40, vu aux UV (254 nm) qui révèlent la destruction de l'indicateur.	70
Figure 42: chromatogramme de N7 et N8, n-BuOH:H ₂ O:HAc 60:24:16.....	71
Figure 43: chromatogramme de N1 et N2, n-BuOH:H ₂ O:HAc 60:24:16.....	71
Figure 44: chromatogramme de N1, N6 et N8, dichlorométhane:acétone 3:1	71
Figure 45: chromatogramme de N8, toluène puis n-hexane:iPrOH:HAc 30:20:2.....	71
Figure 46: chromatogramme de C7, N9 et N12, dichlorométhane	71
Figure 47: chromatogramme de N3, N11, C6, toluène:n-Butanol:HAc 3:1:1	71
Figure 48: chromatogramme de N3, N11, C6, toluène puis n-hexane:iPrOH:HAc 30:20:2.....	71
Figure 49: chromatogramme de C2 et C3, n-BuOH:H ₂ O:HAc 60:24:16	71
Figure 50: C2, non altéré, 50x.....	72
Figure 51: C2, altéré, 50x.....	72
Figure 52: C2, altéré, 100x.....	72
Figure 53: C3, non altéré, 50x.....	72
Figure 54: C3, altéré, 50x.....	72
Figure 55: C5, altéré, 50x.....	72
Figure 56: C6, non altéré, 50x.....	72
Figure 57: C6, altéré, 50x.....	72
Figure 58: C6, altéré, 100x.....	72
Figure 59: débardeur de course homme Run dry+ Kalenji, blanc, de Decathlon.....	86
Figure 60: débardeur de course homme Run dry+ Kalenji, noir, de Decathlon.....	86
Figure 61: combinaison de ski Alpha GS Speed Suit, asphalt, d'Arctica.	86
Figure 62: maillot de water-polo féminin "New Zealand" de Delfina.	86
Figure 63: jammer de natation LZR Racer Elite 2, vert et noir de Speedo.	86

Figure 64: jammer de natation LZR Racer Elite 2, rose et noir, de Speedo (vu de derrière).	86
Figure 65: ensemble des stylos testés dans cette étude.	87
Figure 66: spectre de réflexion du dioxyde de titane, tiré de : Adams, 1965.	87
Figure 67: stylos noirs, avant vieillissement.	88
Figure 68: stylos noirs, après 5 semaines à la lumière.	88
Figure 69: C1-C7 et B5, avant vieillissement.	88
Figure 70: C1-C7 et B5, après 5 semaines à la lumière.	88
Figure 71: échantillons témoins, t0.	88
Figure 72: témoins, après 5 semaines dans l'obscurité.	88
Figure 73 : N7, N10, N1 et N4, avant vieillissement.	89
Figure 74: N7, N10, N1 et N4, après 2 semaines à la lumière.	89
Figure 75: B5, C4 et C6, avant vieillissement.	89
Figure 76: B5, C4 et C6, après 2 semaines à la lumière.	89
Figure 77: N7, N10, N1, N4, B5, C4 et C6 avant vieillissement.	89
Figure 78: N7, N10, N1, N4, B5, C4 et C6 après 5 semaines dans l'obscurité.	89

©2019 HE-Arc, Joane Latty : Figures 1-2, 5-28, 30-58, 65, 67-78

©2010 / RUPP, Nora : Figure 3

©2019 Arctica : Figures 4 et 61

©2016, Muehlethaler *et al.* : Figure 29

©2019 Decathlon : Figures 59-60

©2019, Delfina : Figure 62

©2019 Ly Sports : Figures 63-64

©1965, Adams : Figure 66

Liste des graphiques

Graphique 1: comparaison des spectres de 3 stylos de la semaine a à la semaine c ; on remarque que même les différences infimes (le maximum de l'échelle étant 1, pour un blanc pur, et cf : fig. 9 - 11) sont identifiables.	19
Graphique 2: comparaison des conditions lumineuses et thermiques dans les 2 enceintes. La température a été multipliée par 1000 car cela met en évidence la forte influence réciproque qu'elle a sur l'émission lumineuse.	23
Graphique 3: évolution de la différence de couleur totale et de la différence de luminosité des stylos noirs ; le N12 n'a pu être testé que durant 3 semaines.	25
Graphique 4: évolution de la différence de couleur totale et de la différence de luminosité des stylos métalliques et du stylo blanc B5 ; la différence de luminosité du substrat a été ajoutée afin d'évaluer sa possible influence.	27
Graphique 5: évolution de la différence de couleur totale, de luminosité, et de teinte (divisée selon les axes a* et b*) des stylos C6, C7 et B5, ainsi que du substrat.	28

Graphique 6: capacité des encres à ne pas être transférées d'un substrat peu absorbant à un substrat très absorbant.	33
Graphique 7: capacité des encres à ne pas être transférées d'un substrat peu absorbant à ce même substrat.	33
Graphique 8: satisfaction, notamment en termes d'aisance à l'écriture et de lisibilité, d'un échantillon de 13 personnes.	37
Graphique 9: satisfaction, uniquement pour les textiles absorbants.....	38
Graphique 10 : spectres Raman des stylos N1 à N12, obtenus avec le laser 514 nm sur tôle d'aluminium.	61
Graphique 11: spectre Raman du stylo N1 sur tôle d'aluminium, obtenu avec le laser 514 nm.	62
Graphique 12: spectre Raman du stylo N9 sur tôle d'aluminium, obtenu avec le laser 514 nm et sur une microbulle.	64
Graphique 13: spectre Raman du stylo N9 sur tôle d'aluminium, obtenu avec le laser 514 nm et entre les microbulles ; les 2 grandes bandes à gauche sont dues au noir de carbone, alors que les 2 petites à droite sont dues à la (faible) présence de dioxyde de titane rutile.	64
Graphique 14: au-dessus, spectre Raman du composé violet du stylo N7, obtenu par le laser 514 nm sur TLC au gel de silice, après soustraction de la ligne de base ; dessous, en violet, spectre de référence du colorant PV3, obtenu avec un laser 514 nm.	65
Graphique 15: au-dessus et au milieu, spectre Raman du stylo C6, obtenu avec le laser 514 nm sur tôle d'aluminium ; dessous, en jaune, spectre de référence du colorant PY 83, obtenu avec un laser 514 nm.	66
Graphique 16: comparaison des spectres du même stylo sur 1 papier et 2 textiles ; on remarque que les courbes moins planes des textiles ont une influence sur les spectres obtenus sur l'encre. ...	75
Graphique 17 : vérification de la répétabilité de la méthode au microscope sur papier IB.	76
Graphique 18: vérification de la répétabilité de la méthode au microscope sur papier EB.	76
Graphique 19: vérification de la répétabilité de la méthode au microscope sur papier EC.	77
Graphique 20: réflexion de l'encre de B1 - B5 ; la pente raide vers 400 nm est typique du dioxyde de titane.....	77
Graphique 21: mesure du spectre émis sous un tube fluorescent Osram Biolux.	78
Graphique 22: mesure du spectre émis sous un tube fluorescent Philips TL-D BLB.....	78
Graphique 23: mesure du spectre émis sous le vide entre un tube Osram Biolux et un tube Philips TL-D BLB.....	79
Graphique 24: mesure du spectre émis sous le vide entre un tube Osram Biolux et un tube Philips TL-D BLB ; le temps d'intégration a été augmenté, par rapport aux précédentes mesures.....	79
Graphique 25: influence de la position au sol sur la décoloration du papier noir.....	80
Graphique 26: mise en évidence de la variation du taux d'UV dans le spectre "total" (UV + Vis) ; la température reste très influente sur les variations de celui-ci.....	80

Graphique 27: comparaison fine (pas 10s) entre les cycles d'éclairement et de température des 2 enceintes ; il est évident que les cycles de L2 sont extrêmement irréguliers dans leur durée. ...	81
Graphique 28: détail (début) du graphique précédent. L'évolution des UV absolus et relatifs ayant un profil très similaire à celui de l'éclairement, ce dernier suffit à illustrer l'influence réciproque entre émission lumineuse et temp.	81
Graphique 29: exemple de changements d'équilibre cyclique dans L2 ; on remarque que la fréquence et l'amplitude peuvent beaucoup varier. On pourrait penser que l'enclenchement du ventilateur a provoqué les deux équilibres de faible amplitude (milieu et fin), mais le graphique suivant prouve que ce n'est pas forcément le cas.	82
Graphique 30: exemple de changement d'équilibre cyclique dans L2. Cette fois, il est sciemment provoqué en déplaçant légèrement le capteur pour qu'il soit à l'abri du souffle du ventilateur : la baisse de température est l'effet désiré, mais pas la grande amplitude des cycles.....	82
Graphique 31: comparaison du changement de couleur après 5 semaines entre les échantillons soumis à la lumière et aux UV et ceux laissés dans l'obscurité.	83
Graphique 32: changement de couleur et de luminosité des encres N7 et N10 sur textile, ainsi que de ces textiles en eux-mêmes.	83
Graphique 33: changement de couleur et de luminosité des encres B5, C4 et C6 sur textile, ainsi que de ces textiles en eux-mêmes.	84
Graphique 34: test de transfert sur 5 échantillons, vérification de la pertinence en termes de significativité statistique : le N1_d prouve qu'elle n'est clairement pas idéale.....	84
Graphique 35: satisfaction, uniquement pour les textiles peu absorbants.	85

©2019 HE-Arc, Joane Latty : Graphiques 1-9, 16-35

©2019 HKB, Nadim Scherrer : Graphiques 10-15

Liste des tableaux

Tableau 1: récapitulatif des stylos et de leurs caractéristiques.	12
Tableau 2: récapitulatif des vêtements/équipements utilisés et de leur caractéristiques.	14
Tableau 3: désignations courtes attribuée au matériel.	50
Tableau 4: nomenclature des colorants du Colour Index™, dont sont issues les abréviations PY 83, par exemple.....	52
Tableau 5: récapitulatif des résultats de la XRF.	74
Tableau 6: récapitulatif complet des caractéristiques des stylos utilisés.	90

©2019 HE-Arc, Joane Latty : Tableaux 1-6

Annexes

I. Analyses

a. FTIR

i. Conditions expérimentales

Instrument : Thermo Fisher Scientific®, Nicolet™ iN 10 MX, en ATR, résolution 4 cm⁻¹.

Echantillon : chromatogramme des stylos N7 et N2 ; TLC au gel de silice avec indicateur fluorescent sur feuille d'aluminium, éluant : n-BuOH:H₂O:HAc 60:24:16 (v/v), préparé environ 20h avant l'analyse FTIR (séchage à l'aire libre)

ii. Tests et discussion

Les analyses ont été effectuées par Dre Laura Brambilla, chercheuse et cheffe de projet dans l'Unité de Recherche en Conservation et Restauration de la HE-Arc.

7 spots différents ont été analysés :

- le substrat seul (gel de silice) ;
- 3 zones violettes successives du N7, de teinte similaire mais de luminosité croissante ;
- 1 zone jaune du N7 ;
- 2 zones noires du N2, soit le début et la fin de la ligne de cette couleur.

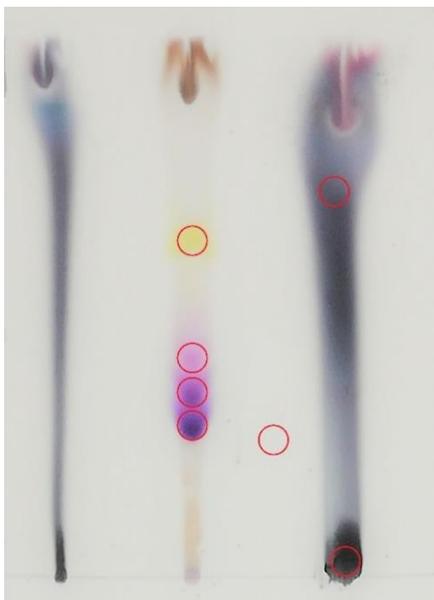


Figure 28: chromatogramme du N1, N7 et N2, : n-BuOH:H₂O:HAc 60:24:16 (v/v)

La comparaison des 3 spectres des zones violettes entre eux ainsi que celle des 2 spectres des zones noires a permis de s'assurer qu'il s'agissait bien, dans les deux cas, du même colorant mais a des concentrations différentes. Pour le noir, il n'a pas été possible de tirer d'informations supplémentaires. En revanche, les spectres du colorant violet ont deux pics différents du substrat, à 1588 et 1368 cm⁻¹. Il n'est pas aisé d'en déduire quelque chose, sinon que cela correspond plutôt bien aux colorants de triarylméthane, confirmant l'hypothèse obtenue par spectroscopie Raman⁷⁴.

Concernant le spot jaune, un seul pic différent a pu être identifié, à 1419 cm⁻¹. Il aurait pu s'agir d'un indice en faveur du

⁷⁴ Doherty *et al.*, 2014, p. 297 et annexe I, Spectroscopie Raman, p. 64-65.

colorant AY 23 (tartrazine)⁷⁵, mais le spectre Raman invalide cette hypothèse ; aucune autre piste n'a été trouvée pour l'instant. Ces maigres résultats confirment que la FTIR n'est pas la technique d'analyse à privilégier pour identifier des colorants directement sur le chromatogramme au gel de silice.

Le spectre du substrat est probablement dû à la silice, mais pas uniquement car la large bande entre 2700 et 3800 cm^{-1} est due aux liaisons O-H, par exemple. Apparemment, cela est normal et le spectre correspond plus ou moins à ce qu'on peut trouver dans la littérature lorsqu'on analyse du gel de silice en poudre. Cependant, le décalage entre la bande qui culmine à 1299 cm^{-1} et celle qui devrait normalement résulter des liaisons Si-O-Si, soit plutôt entre 1000 et 1200 cm^{-1} est plutôt curieux. S'il y a une piste à explorer, ce serait plutôt celle des solvants utilisés et/ou des substances incolores qu'ils ont pu véhiculer de manière large sur le substrat. En tous cas, l'indicateur fluorescent ne devrait pas être en cause⁷⁶.

b. Spectroscopie Raman

i. Conditions expérimentales

Les analyses ont été effectuées par Dr Nadim Scherrer, chercheur et responsable du laboratoire des technologies du domaine des arts de la HKB.

Instrument : Renishaw® inVia™ Raman Microscope, laser 514 nm sur aluminium et 785 nm sur TLC.

Echantillons :

- 1) N1 à N12 + C6 : simple tracé sur une tôle d'aluminium dégraissée à l'éthanol puis à l'acétone, au moins 1 jour de séchage ;
- 2) chromatogramme des stylos N1 et N6 ; TLC au gel de silice avec indicateur fluorescent sur feuille d'aluminium, éluant : dichlorométhane:acétone 3:1 (v/v), plusieurs jours avant l'analyse ;
- 3) chromatogramme du stylo N7 ; TLC au gel de silice avec indicateur fluorescent sur plaque de verre, éluant : n-BuOH:H₂O:HAc 60:24:16 (v/v), plusieurs jours avant l'analyse.

⁷⁵ Germinario *et al.*, 2018, p. 1087.

⁷⁶ White, 1990, p. 141-142.

ii. Méthode d'analyse

En se basant sur la littérature⁷⁷, les premiers tests ont été menés avec le laser 514 nm sur les plaques d'aluminium. Contrairement aux habitudes dans le domaine de la conservation-restauration, il a été possible de commencer directement avec une puissance relativement forte, bien que pour les analyses finales il faille éviter de brûler de la matière – sous peine de risquer un faux positif pour le noir de carbone, par exemple. Mais en l'occurrence, il fallait la limiter surtout pour éviter d'avoir une saturation du signal. Pour la plupart des prises de mesure, une puissance de 0.6 mW a été utilisée, durant 10 s. Le nombre d'acquisitions a été adapté afin d'obtenir une courbe suffisamment lisse et lisible, soit entre 1 et 20 suivant les cas.

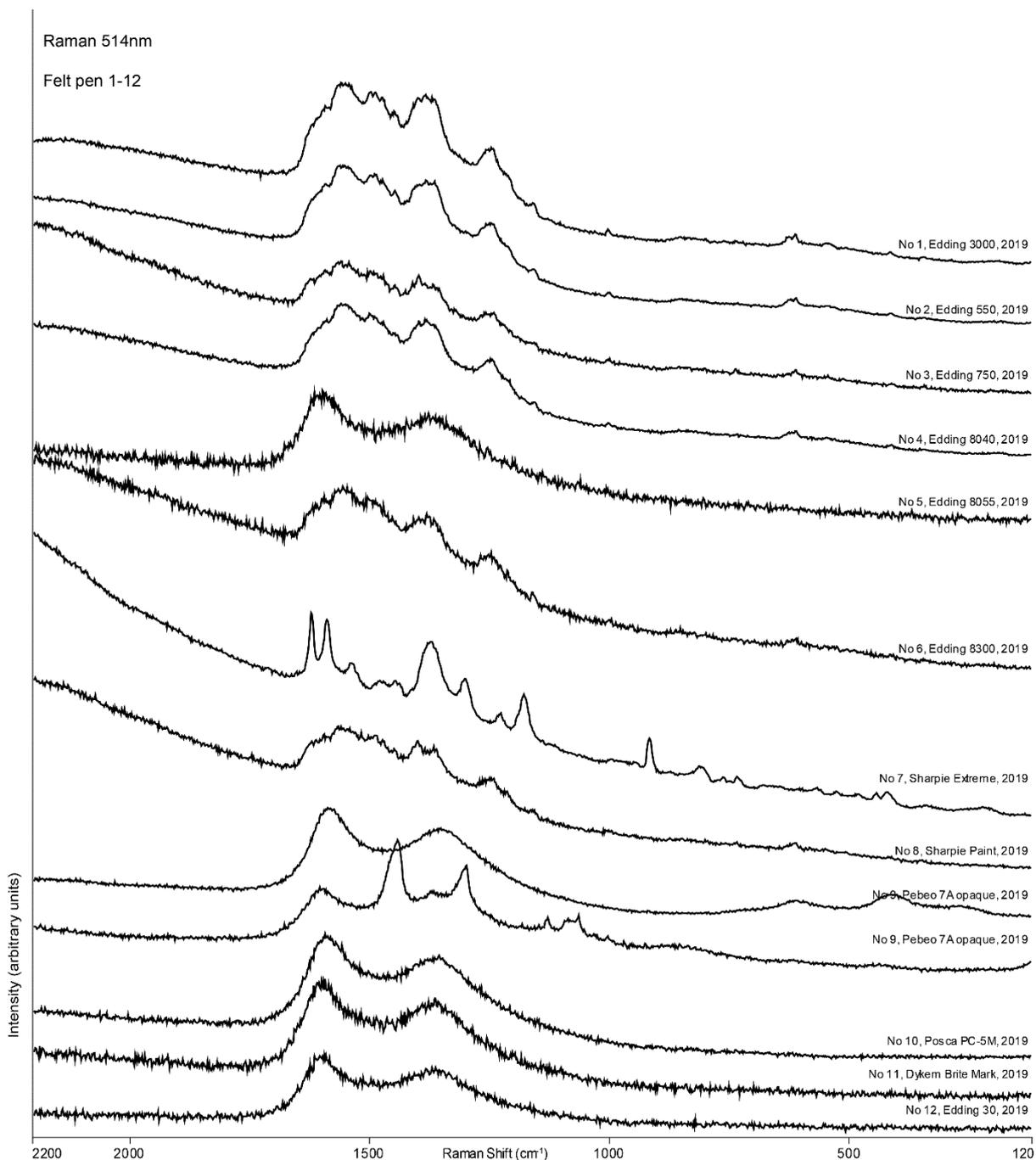
Concernant les échantillons sur TLC, quelques mesures ont été tentées avec le laser 785 nm car il a souvent été utilisé dans ce cas. Mais apparemment, le laser 514 nm permet d'obtenir des résultats au moins autant satisfaisants. L'intérêt de l'un ou de l'autre dépend évidemment aussi des spectres existants dans les bases de données, afin de pouvoir faire des comparaisons les plus pertinentes possible.

La lecture de ces encres sans séparation préalable et directement sur l'aluminium s'est révélée plutôt efficace, car les spectres semblaient toujours être presque uniquement formés par la réponse du colorant – principal s'il s'agissait d'un mélange. En effet, le noir de carbone était aisément lisible (peut-être à l'exception du N9), le colorant jaune du C6 a probablement pu être identifié, le spectre global du N7 est très similaire à celui de son spot violet sur TLC, et il ne semble pas que les spectres des spots noirs sur TLC des N1 et N6 soient plus précis, alors qu'il y a visiblement des colorants en moins, et peut-être également d'autres substances incolores.

Enfin, il convient de signaler que pour pouvoir effectuer des comparaisons plus aisées, une soustraction de la ligne de base a été effectuée par Dr Nadim Scherrer dans certains cas.

⁷⁷ Moretti *et al.*, 2018, p. 243-244.

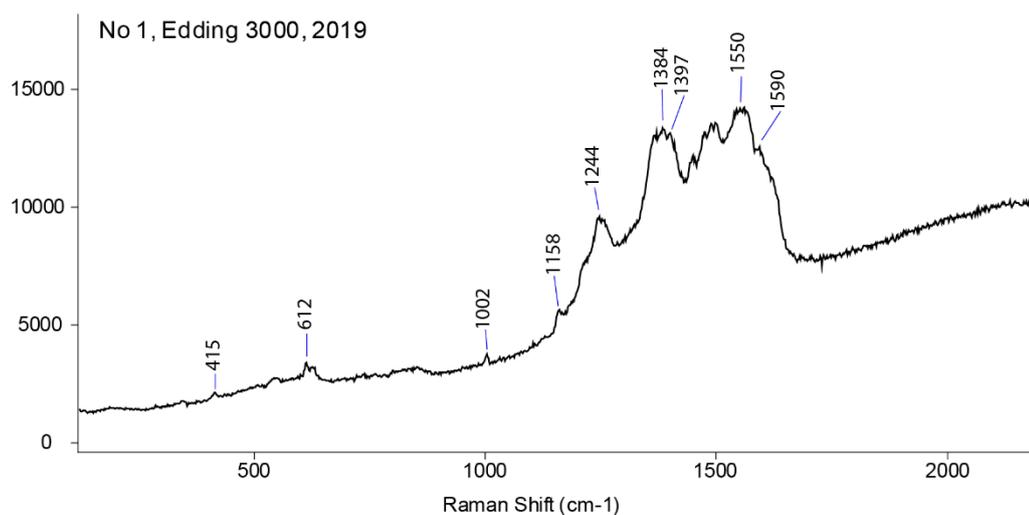
iii. Résultats et discussion



Graphique 10 : spectres Raman des stylos N1 à N12, obtenus avec le laser 514 nm sur tôle d'aluminium.

Des spectres similaires ont été trouvés pour N1, N2, N3, N4, N6 et N8, indiquant probablement un même colorant principal ; il pourrait éventuellement s'agir du SB 7⁷⁸, mais de plus amples recherches sont nécessaires à une quelconque affirmation.

⁷⁸ Il y a de nombreuses correspondances avec un spectre obtenu par un laser 488 nm. Pour la source du graphique proposé en comparaison et pour le nombre d'onde des pics de ce dernier,



Graphique 11: spectre Raman du stylo N1 sur tôle d'aluminium, obtenu avec le laser 514 nm.

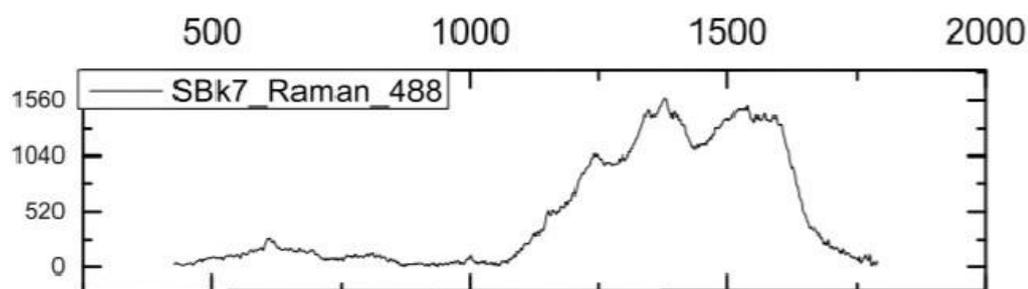


Figure 29: spectre Raman du colorant SBk 7, obtenu avec un laser 488 nm par Muehlethaler et al., 2016.

Cette similitude pour ces différents stylos est corroborée par les TLC, à l'exception du N3 : il fait partie des stylos dont aucun colorant n'a réussi à être élué, et une FDS datant de 2015⁷⁹ confirmerait l'hypothèse qu'il pourrait s'agir de noir de carbone. C'est donc le résultat le plus étonnant, et il n'est pour l'instant pas possible de trancher clairement dans un sens ou un autre. Concernant les colorants secondaires observés chez les autres lors des TLC, aucun spectre lisible n'a pu en être extrait, faute d'une concentration suffisante.

L'autre série est formée par les N5, N9, N10, N11 et N12 qui ont tous un spectre typique du noir de carbone⁸⁰ ; cette information est confirmée par le fabricant et les FDS pour les N10 et N11, et

cf : Muehlethaler *et al.*, 2016, p. 542, 546.

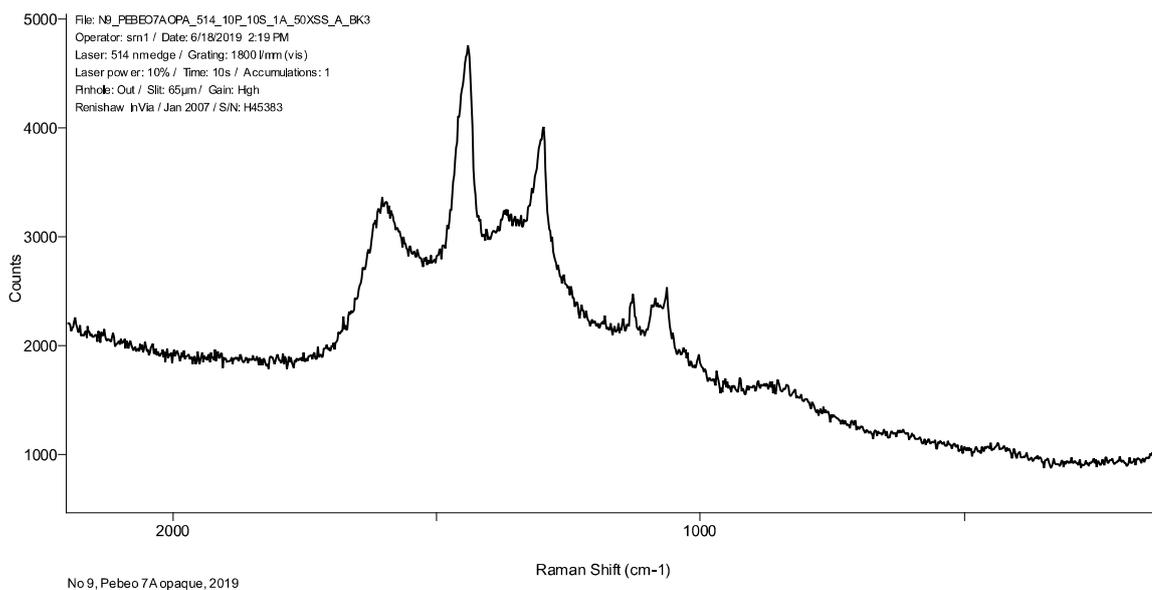
⁷⁹ Edding, 2015 (en) [en ligne]. Ceci pourrait toutefois s'appliquer à l'encre du 750 à encre laquée ou encore au 755, car Edding prétend qu'ils sont pigmentés et pas le 750 (N3) : Edding (750) [en ligne], Edding (750 I) [en ligne] et Edding (755) [en ligne].

⁸⁰ Scherrer, 2019.

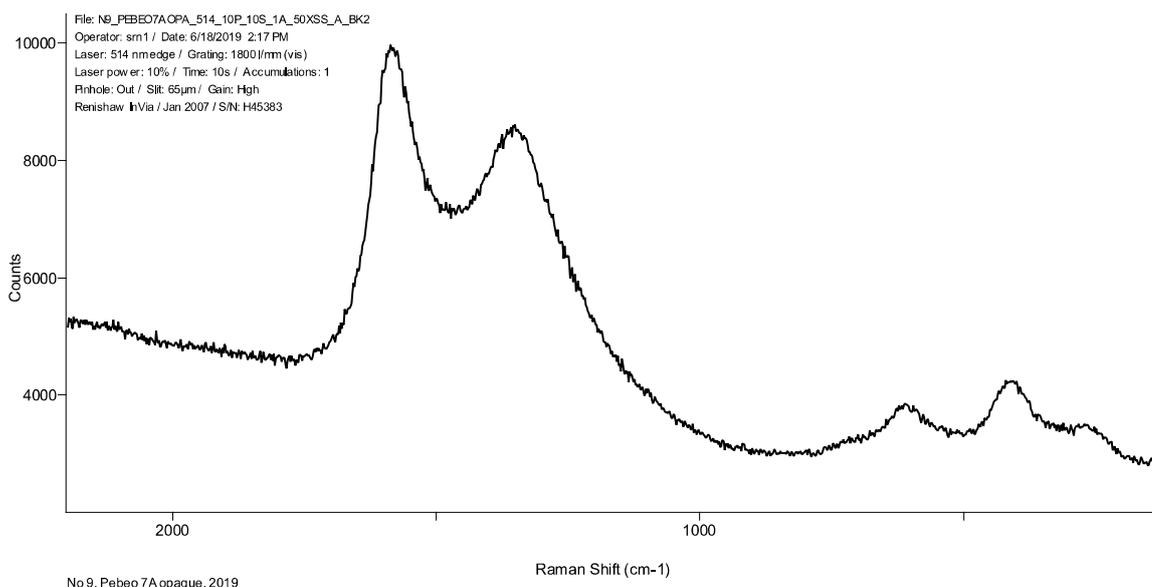
s'accorde avec la simple mention « pigment » pour le N12⁸¹. Cependant, le N9 (graphiques 12 et 13, p. suivante) présente une particularité : observée au microscope, sa surface semble être parsemée de microbulles, et les spectres diffèrent si la mesure est prise sur celles-ci ou entre elles. Dans le 2^e cas, le spectre est similaire à celui du noir de carbone, alors que dans le 1^{er} des pics supplémentaires s'ajoutent à la forme de base : ceux-ci correspondent bien à ceux de la cire d'abeille, il s'agit donc probablement d'une cirée ajoutée pour augmenter la matité et/ou la tenue sur le textile (on notera que l'application correcte de ce stylo comprend une chauffe au fer à repasser). Mais il faudrait effectuer une analyse FTIR pour en savoir plus. Par ailleurs, les 2 pics situés aux alentours de 600 et 400 nm indiquent que le dioxyde de titane, dont la présence est supposée notamment d'après l'analyse XRF, est sous la forme rutile⁸².

⁸¹ Edding, Mabéo-direct, Posca ; pour les FDS, cf : ITW 2018 et Mitsubishi, 2014.

⁸² Scherrer, 2019 et Caggiani, *et al.*, 2016, p. 129.



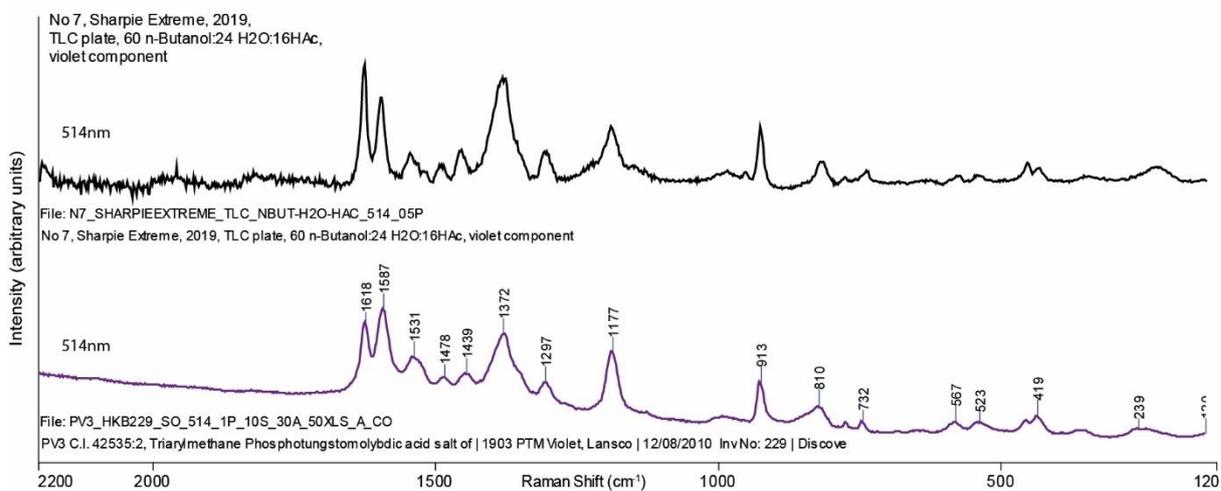
Graphique 12: spectre Raman du stylo N9 sur tôle d'aluminium, obtenu avec le laser 514 nm et sur une microbulle.



Graphique 13: spectre Raman du stylo N9 sur tôle d'aluminium, obtenu avec le laser 514 nm et entre les microbulles ; les 2 grandes bandes à gauche sont dues au noir de carbone, alors que les 2 petites à droite sont dues à la (faible) présence de dioxyde de titane rutile.

Le stylo N7 est un cas à part, puisque comme le révèlent les TLC il ne contient aucun colorant noir, mais est composé au moins d'un colorant violet et un jaune. L'analyse du spot violet sur TLC révèle un spectre proche de celui obtenu sur aluminium, et correspond bien à un colorant de la famille des triarylméthanés ; le plus proche est le PV 3. En revanche, le jaune n'a pas donné de résultat concluant ;

sont exclus les AY suivant : 3, 5, 17, 17-1, 23, 25, 36, 42, 49, 61, 73, 104, 137, 145, 151, 155, 159, 160, 219 et 245.



Graphique 14: au-dessus, spectre Raman du composé violet du stylo N7, obtenu par le laser 514 nm sur TLC au gel de silice, après soustraction de la ligne de base ; dessous, en violet, spectre de référence du colorant PV3, obtenu avec un laser 514 nm.

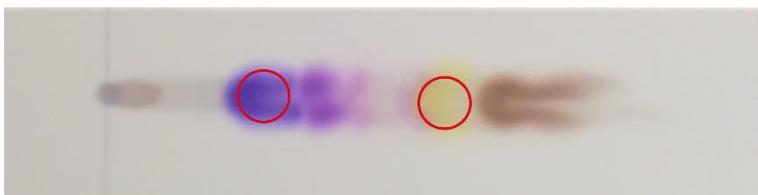


Figure 30: spots analysés sur le chromatogramme du 7, n-BuOH:H₂O:HAc 60:24:16 (v/v).

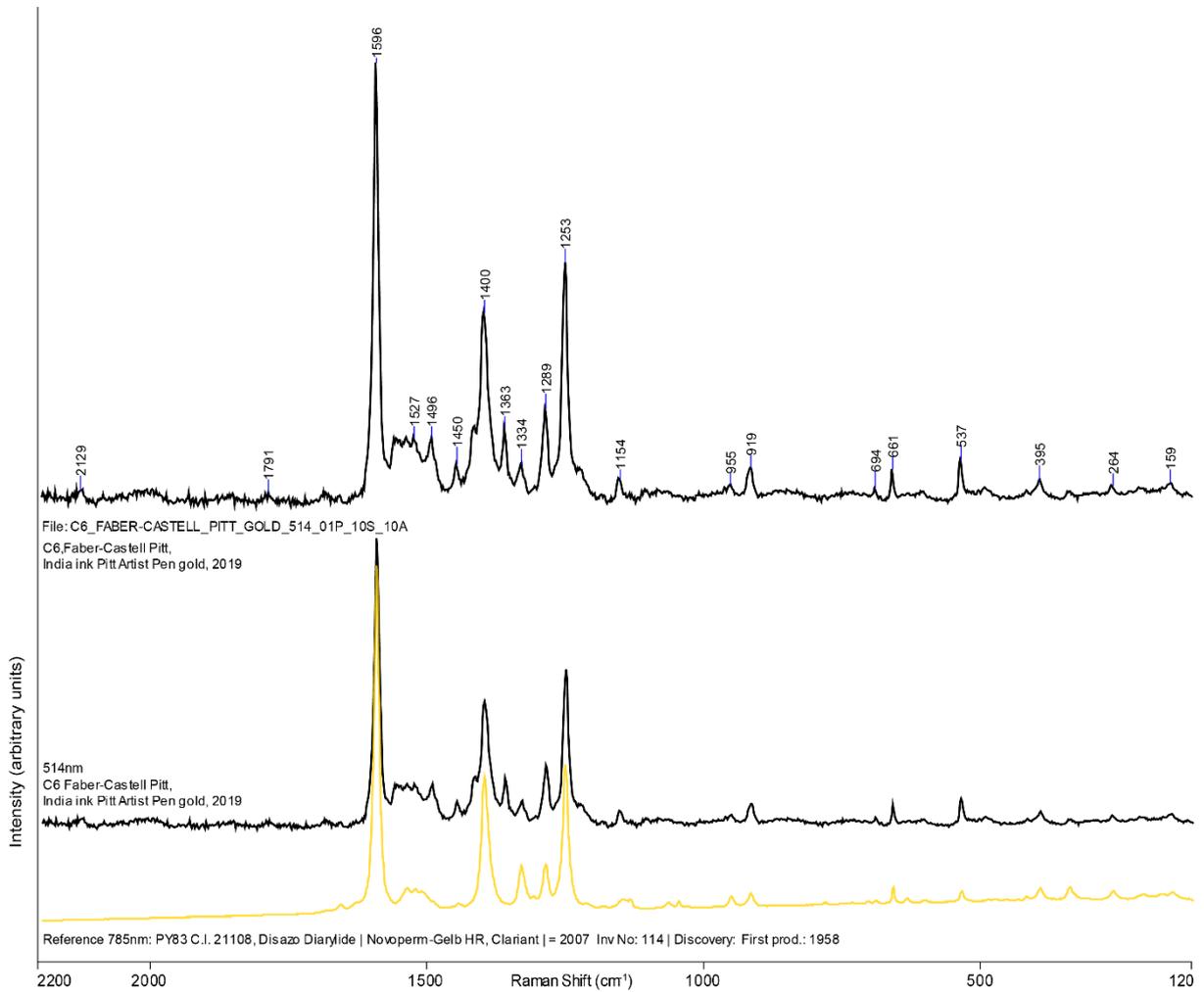
Enfin, le C6 mesuré non-séparé confirme l'hypothèse d'un colorant jaune utilisé en addition d'un pigment à base d'aluminium, pour obtenir du doré. Il semblerait qu'il s'agisse d'un pigment diazoïque/diarylide, soit le PY 83. Cela correspondrait bien à l'analyse XRF, qui a détecté du chlore. En revanche, il est difficile de se prononcer sur une possible corrélation avec une supposée résistance ou non à la lumière : en effet, on trouve des arguments allant dans les deux sens. Par exemple, le test de résistance à la lumière effectué dans cette étude montre un glissement de la teinte du C6 vers le bleu⁸³, et il semble admis que les pigments jaunes diazoïques soient plus sensibles à la lumière que les monoazoïques⁸⁴. Mais les fiches des commerçants de colorants indiquent fréquemment une très bonne tenue à la lumière⁸⁵, et cette gamme de stylos à la réputation d'utiliser des pigments résistants à la

⁸³ Chapitre 3.2. « Résultats », graphique 5 p. 28.

⁸⁴ Berrie et Quillen Lomax, 1997, p. 16, 22. Mais il semble qu'au sein de cette famille, le PY 83 s'en sort mieux : Ibidem, p. 23.

⁸⁵ Entre 7 et 8 sur une échelle (Blue Wool Scale) dont le maximum est 8. Cf : Epsilon [en ligne],

lumière⁸⁶. Dans tous les cas il est certain que ce colorant, quel qu'il soit, se dégradera avant le pigment à base d'aluminium.



Graphique 15: au-dessus et au milieu, spectre Raman du stylo C6, obtenu avec le laser 514 nm sur tôle d'aluminium ; dessous, en jaune, spectre de référence du colorant PY 83, obtenu avec un laser 514 nm.

c. TLC

i. Conditions expérimentales

Matériel général :

- Camag®, cuves à double bac
- Camag®, papier filtre pour saturation en gaz

Kremer [en ligne].

⁸⁶ Germinario *et al.*, 2017, p. 1092.

Supports :

- 1) Merck®, HPTLC, gel de silice 60 avec indicateur fluorescent F₂₅₄ sur plaque de verre
- 2) Merck, TLC, gel de silice 60 avec indicateur fluorescent F₂₅₄ sur feuille d'aluminium

Solvants utilisés : divers, cf. « Méthode de test ». L'eau utilisée est déionisée.

ii. Méthode de test

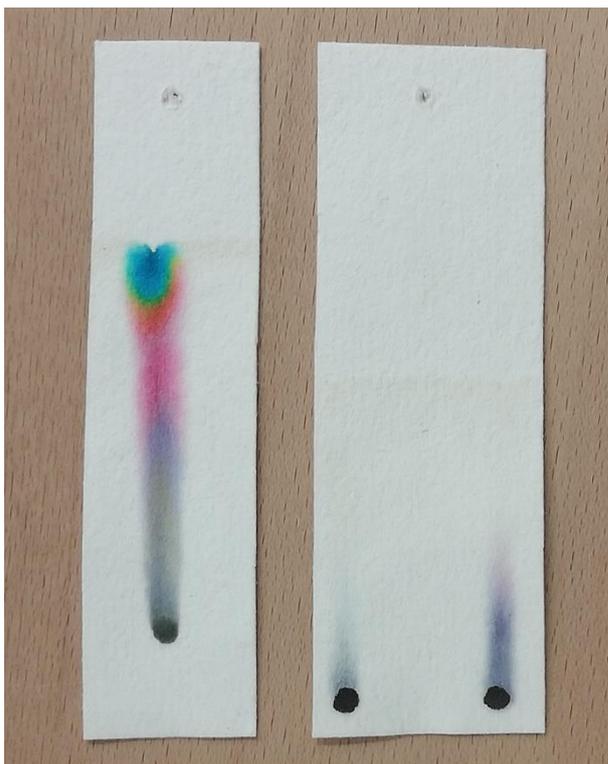


Figure 31: chromatogrammes sur papier d'un stylo noir pour tableau blanc (effaçable) et des N1 et N2.

Tout d'abord, divers tests ont été effectués avec du matériel extrêmement simple, comme du papier buvard et un simple bécher. Menées essentiellement sur les stylos N1 et N3, ces différentes expérimentations avaient pour but d'appréhender l'efficacité de divers éluants en variant la polarité ou le pH. S'il semblait que les mélanges plutôt polaires et acides marchaient le mieux, le constat le plus important a été le suivant : ces stylos ne permettraient pas d'obtenir aisément des chromatogrammes avec une séparation bien distinctes des divers colorants – en comparaison avec les stylos noirs non permanents. L'exception a été le N7, le seul à ne pas avoir une base de colorant noir.

Puis, lorsqu'il s'est agi de réaliser de meilleures TLC, avec le matériel décrit en début de chapitre, Mme Brigitte Lienert – collaboratrice au laboratoire des technologies du domaine des

arts à la HKB – a lancé les deux premières. Une avait un éluant basique (BuOH:EtOH:NH₃ 60:20:20 v/v), l'autre acide (BuOH:H₂O:HAc 5:2:1 v/v), et les stylos N1 à N4 ont été testés. Les résultats, bien que plus nets qu'avec le papier, n'étaient pas sensiblement différents. Il est alors apparu pertinent de réaliser un set de TLC (fig. 32-37, page suivante) comprenant tous les stylos noirs et tous les stylos de couleurs (les blancs n'étant pas susceptibles de contenir plusieurs colorants), dans les mêmes conditions et avec un éluant régulièrement utilisé pour ce type d'encre. Après le recensement d'une dizaine d'entre eux dans la littérature, le mélange suivant a été retenu : n-BuOH:H₂O:HAc 60:24:16 (v/v).

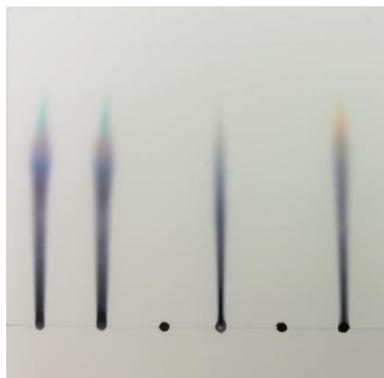


Figure 32: chromatogramme de N1-N6, n-BuOH:H₂O:HAc 60:24:16



Figure 33: chromatogramme de N7-N12, n-BuOH:H₂O:HAc 60:24:16



Figure 34 : chromatogramme de C1-C7, n-BuOH:H₂O:HAc 60:24:16

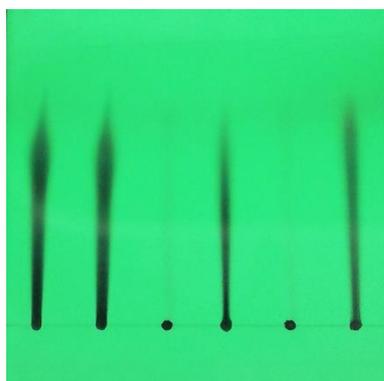


Figure 35: idem que figure 32, vue sous UV (254 nm).

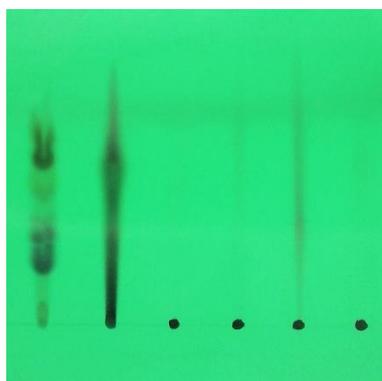


Figure 36: : idem que figure 32, vue sous UV (254 nm).

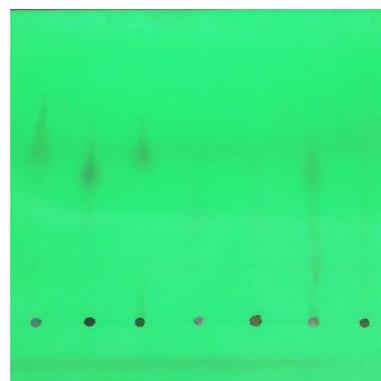


Figure 37: idem que figure 34, vue sous UV (254 nm).

Cet éluant n'a pas fonctionné sur les stylos de type « paint », à l'exception de ceux dits « oil based » de Sharpie. Plusieurs tests ont alors été menés avec des mélanges moins polaires, notamment à base de toluène, mais les mêmes stylos n'ont pas pu être élués. En revanche, le stylo « oil based » N8 a obtenu une bien meilleure résolution (fig. 38-39, page suivante) qu'auparavant grâce à la combinaison de deux développements successifs, le premier avec du toluène pur et le second avec : n-hexane:iPrOH:HAc 30:20:2 (v/v).

Il a alors été décidé de tenter les solvants chlorés, car ils ont des propriétés particulières qui ne relèvent pas directement de la polarité ou du pH. Par exemple, ils sont spécifiquement aptes à dissoudre les résines acryliques⁸⁷, et il semble que certains colorants ne puissent être élués qu'avec du chloroforme pur⁸⁸. Mais ne disposant pas de ce dernier, seul le dichlorométhane a été testé, seul ou en combinaison, avec de l'acétone notamment. Ce dernier mélange (3:1 v/v) a permis d'obtenir une meilleure séparation pour les encres ayant comme base le colorant supposé SBk 9⁸⁹, à l'exception du N3.

⁸⁷ Zumbuehl, 2019.

⁸⁸ Germinario *et al.*, 2017, p. 1081.

⁸⁹ Annexe I, Spectroscopie Raman, p. 61-62.

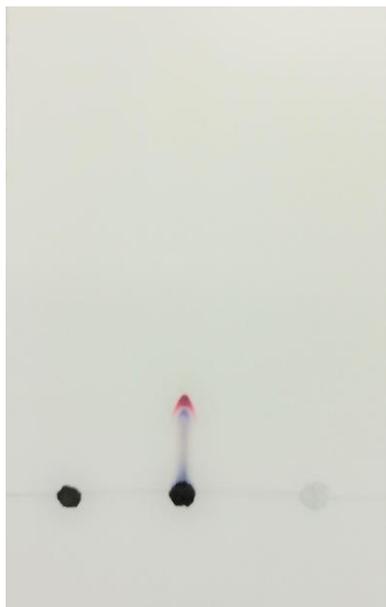


Figure 38: chromatogramme du N10, N8 et C4, toluène pur.

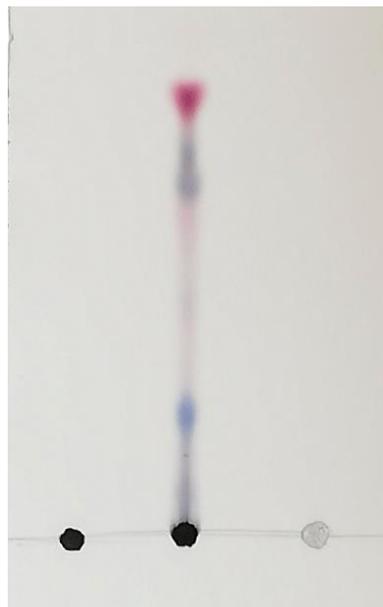


Figure 39: 2e développement du précédent chromatogramme, n-hexane:iPrOH:HAc 30:20:2

Aucune réelle élution de colorant n'ayant pu être obtenue⁹⁰ pour les N3, N5, N9, N10, N11 et N12, un dernier essai a été tenté avec de l'acide sulfurique concentré à environ 20%. Normalement, cette recette⁹¹ pour les colorants les plus récalcitrants comprend deux développements préalables : un avec du chloroforme pur et un avec le mélange éthyleAc:iPrOH:H₂O:HAc. Ne disposant pas du premier, seul le second a pu être utilisé avant l'acide concentré. Le seul résultat tangible a été l'altération complète de l'indicateur fluorescent par l'acide. Les essais ont été arrêtés après cela, et, il est peut-être possible de conclure que les encres n'ayant présenté aucune élution de substance colorée contiennent uniquement des pigments⁹².

⁹⁰ Seul un départ, très court et d'un noir homogène, a été observé : il s'agit probablement d'un surplus de matière emmené un court instant par le liant.

⁹¹ Aginsky, 2000, p. 681.

⁹² Il reste certes encore le chloroforme à tester, mais il est peu probable que cela apporte des résultats réellement nouveaux : en effet, à l'exception du N3, tous les autres résultats obtenus sont relativement cohérents avec ce qui est supposé grâce aux analyses ou aux informations tirées des FDS ou sites des fabricants/revendeurs. Toutefois, bien que paraissant assez logique, la non-élution supposée d'un pigment n'a pas pu être établie autrement que par des sous-entendus dans la littérature ; par exemple, cf : Izzo *et al.*, 2015, p. 923. Il ne s'agit probablement pas d'une règle absolue, tout comme ne l'est pas la définition d'un pigment par rapport à une teinture.



Figure 40: chromatogramme de N1, N3, N5, N9, N10 et N12, acide sulfurique concentré.



Figure 41: idem que figure 40, vu aux UV (254 nm) qui révèlent la destruction de l'indicateur.

Enfin, les chromatogrammes obtenus ont été observés sous lumière visible et sous UV ; seule l'exposition aux UV de courte longueur d'onde (254 nm) a été prise en photo, celle aux UV proches ne révélant rien de plus. Bien qu'il soit intéressant d'observer que le liant (ou un autre composé) a pu être élué dans certains cas, les éventuelles conclusions à cet égard ont été utilisées uniquement lors des essais afin d'aider, éventuellement, au choix des éluants.

La distance parcourue ne sera pas ici utilisée pour déterminer le facteur de rétention, c'est pourquoi le front de solvant n'a pas été systématiquement tracé. De fait, le but de ces chromatographies était avant tout de séparer les colorants afin de pouvoir mieux les analyser par spectroscopie FTIR ou Raman, et aussi simplement pour observer s'il y en avait un ou plusieurs.

iii. Résultats et discussion

La seule encre composée uniquement d'un mélange de couleurs est celle du N7 : il y a manifestement un colorant violet, un colorant jaune, et peut-être un colorant brun-rouge. A l'inverse, celles qui ne sont composées apparemment que d'un pigment noir sont celles des : N3, N5, N9 – N12. Tous les autres stylos noirs semblent avoir une teinte issue majoritairement d'un colorant noir (SBk 7⁹³), avec l'ajout de quelques autres teintures. Toutes semblent avoir également en commun un colorant bleu foncé, visible dans le tiers supérieur du développement au n-BuOH:H₂O:HAc 60:24:16 (fig. 32) et dans le tiers inférieur avec les éluants dichlorométhane:acétone 3:1 et toluène puis n-hexane:iPrOH:HAc 30:20:2. En revanche, une substance bleu claire n'est commune qu'aux N1, N2 et peut-être N4 ; on l'observe toujours tout en haut du chromatogramme. De plus, le N6 a au moins une substance jaune et une autre rouge-orange (fig. 44), alors que le N8 en a clairement une violacée (fig. 39 et 45). Enfin, les N1, N2 et N4 ont peut-être également une substance violette tirant sur le brun-rouge, mais elle n'a jamais été révélée de manière très claire (haut du chromatogramme, fig. 32 et 43).

⁹³ Cf : Annexe I, Spectroscopie Raman, p. 61-62.

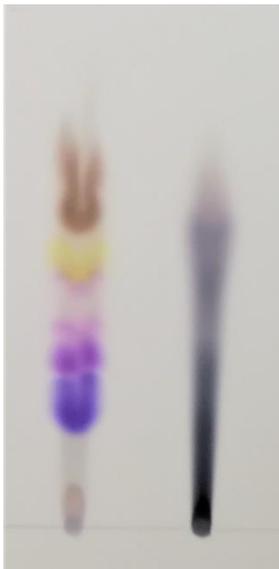


Figure 42:
chromatogramme de N7
et N8, n-BuOH:H₂O:HAc
60:24:16

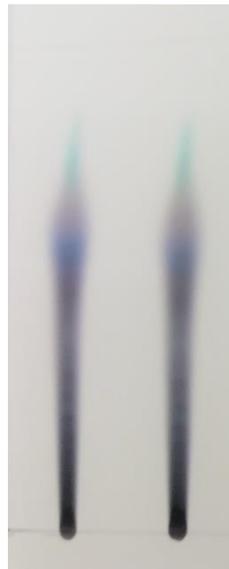


Figure 43:
chromatogramme de N1
et N2, n-BuOH:H₂O:HAc
60:24:16



Figure 44:
chromatogramme de N1,
N6 et N8,
dichlorométhane:acétone
3:1



Figure 45:
chromatogramme de
N8, toluène puis n-
hexane:iPrOH:HAc
30:20:2



Figure 46:
chromatogramme de C7,
N9 et N12,
toluène puis n-
dichlorométhane

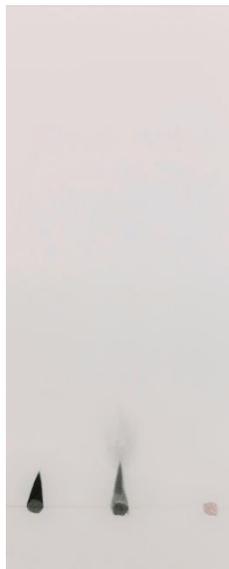


Figure 47:
chromatogramme de
N3, N11, C6, toluène:n-
Butanol:HAc 3:1:1

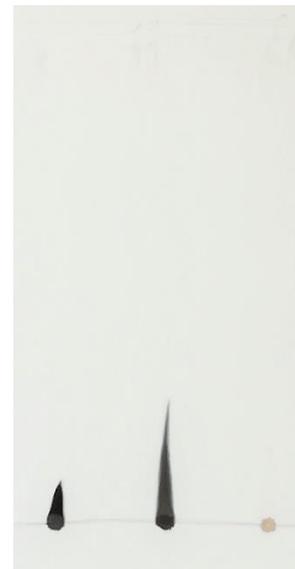


Figure 48:
chromatogramme de N3,
N11, C6, toluène puis n-
hexane:iPrOH:HAc 30:20:2



Figure 49:
chromatogramme de
C2 et C3, n-
BuOH:H₂O:HAc
60:24:16

Alors que les encres noires contenant du noir de carbone ont pu être parfois partiellement étirée, probablement à cause du liant et de la finesse du pigment, celles dites « métalliques » n'ont pas bougé d'un millimètre. Cependant, il y en a qui se sont plus ou moins altérées, probablement du fait de l'acide

acétique : l'encre dorée du C2 a tourné au rouge cuivre teinté de noir et celle du C3, cuivrée, a viré au noir verdâtre. Sachant que les pigments sont à base d'alliages cuivreux, probablement des laitons⁹⁴, la transformation observée est assez compréhensible. Il est probable que la teinte dorée corresponde au métal sain, la teinte cuivrée à un oxyde (I) et la teinte verte à un oxyde (II). Toutefois, il ne faut pas tirer de conclusion trop vite, car la couleur peut également être influencée par les autres composés de l'encre, altérés ou non. L'encre dorée du C5 semble avoir également quelque peu noirci, mais uniquement en bordure, comme si le liant avait bien mieux protégé le pigment dans ce cas. Les encres argentées n'ont visiblement pas changé de teinte, ce qui est attendu de la part de l'aluminium, et il en va de même pour la goethite⁹⁵ du C7.

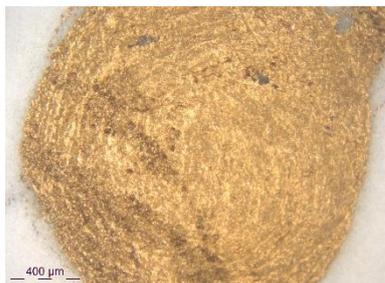


Figure 50: C2, non altéré, 50x.



Figure 51: C2, altéré, 50x.

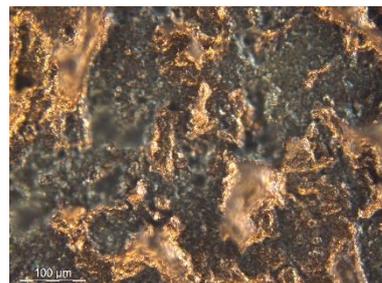


Figure 52: C2, altéré, 100x.

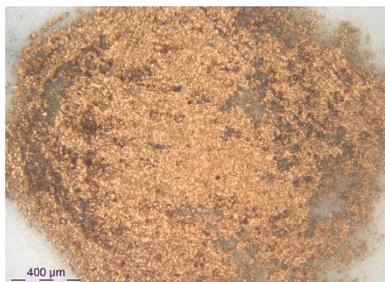


Figure 53: C3, non altéré, 50x.

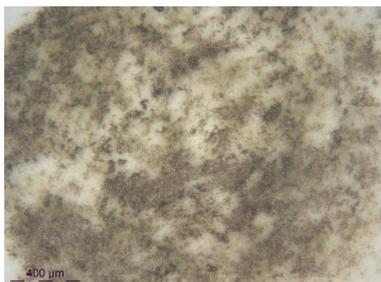


Figure 54: C3, altéré, 50x.

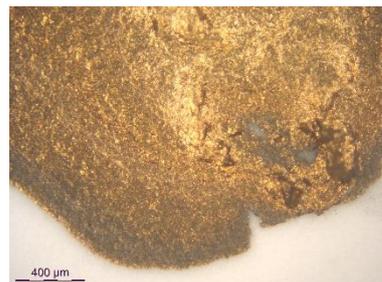


Figure 55: C5, altéré, 50x.



Figure 56: C6, non altéré, 50x.



Figure 57: C6, altéré, 50x.



Figure 58: C6, altéré, 100x.

Il reste la question de l'encre du stylo C6 : l'idée était de prouver qu'un colorant jaune était mêlé au pigment à base d'aluminium, mais aucun développement n'a pu le prouver de manière certaine – les très vagues trainées jaunes parfois observées pouvant également être dues au liant. Mais l'observation

⁹⁴ Annexe I, XRF, p. 74.

⁹⁵ Annexe I, XRF, p. 74-75.

au microscope d'un spot de départ, apparemment altéré par l'éluant, a révélé une hétérogénéité de teinte : certaines parties sont dorées, d'autres argentées. Que le colorant ait été élué ou qu'il ait été simplement altéré, cela prouve, en sus de l'analyse Raman, qu'il y en a bel et bien un.

d. XRF

i. Conditions expérimentales

Les analyses ont été effectuées par M. Tobias Schenkel, enseignant à la HE-Arc.

Instruments : Thermo Fischer Scientific® Niton™ XL3t GOLDD+, spectromètre portable, limite de détection : Mg

Echantillons : encre des stylos B1 – B5, C1 – C7 et N9 déposée sur du papier à dessin noir (DN), ainsi que des carrés des textiles CSI et DCB.

ii. Méthode d'analyse

L'appareil a été utilisé dans un but qualitatif, et en mode « mining Cu/Zn » pendant 40 s, réparties par tranche de 10 entre les 4 différents niveaux d'énergie analysés. C'est une approche qui ne vise pas à détecter un métal en particulier et à le quantifier, mais au contraire à repérer n'importe quel élément détectable.

Il a d'abord fallu faire quelques tests pour trouver un fond qui soit le plus neutre possible, soit composé d'éléments situés au-dessus du magnésium : un couvercle de bac gerbable en polystyrène gris semblait tout indiqué, puisqu'il est en matière organique. Cependant, il y avait quand même des traces de silicium, calcium, et titane, peut-être utilisés comme charge et/ou pour la teinte, par exemple. De même, le papier noir contenait apparemment du soufre, du calcium et du silicium. Ainsi, sachant que la matière située en-dessous de celle à analyser peut interférer dans les résultats, il a fallu en tenir compte dans leur interprétation. De plus, bien que des chiffres soient donnés par le spectromètre, cette approche qualitative ne doit pas trop les considérer pour rester cohérente. En somme, seuls les ordres de grandeur seront observés, et pour ne pas donner une trop grande influence à la « pollution » naturelle, seules les valeurs ≥ 0.1 seront retenues⁹⁶.

iii. Résultats et discussion

Voici le tableau des résultats : une croix indique une valeur entre ≥ 0.1 et < 1 , deux croix entre ≥ 1 et < 10 et trois croix ≥ 10 . Les colonnes du calcium et du soufre ont été grisées car aucune analyse des encres n'a montré de valeur, pour ces éléments, significativement supérieure à celles du substrat DN. Il n'y a donc pas lieu de considérer ces résultats comme positifs.

⁹⁶ C'est une valeur totalement arbitraire, mais il en faut bien une et elle paraît assez cohérente et pratique, car elle a permis de sélectionner entre 0 et 6 et valeurs au maximum pour un échantillon – ce qui est raisonnable.

Tableau 5: récapitulatif des résultats de la XRF.

	Ti	Ca	Al	Cu	Zn	Fe	S	Cl	P	Si	K
PP gris (Rako)	x	x								x	
DN		xx					xx			x	
B1	xxx	x	x				x				
B2	xxx	x	x				x				
B3	xxx	x					x		x		
B4	xx	xx	x				x				
B5	xx	x	x				x			xx	
C1		xx	xx				xx				
C2		xx		xx	x		x				
C3		xx		xx	x		x				
C4		xx	xxx				x				
C5		x		xx	x						
C6		xx	xx				xx	xx			
C7		xx				xx	x				
N9	xx	xx	x				xx			xx	x
DCB	x										
CSI											

Comme attendu, tous les stylos blancs contiennent visiblement du titane, ce qui confirme l'utilisation récurrente – sinon exclusive – du dioxyde de titane pour les encres blanches. En revanche, la présence d'aluminium dans la majorité d'entre elles n'a pas d'explication évidente, semblerait-il.

Les stylos argentés (C1 et C4) ont les plus hauts taux d'aluminium, alors que les stylos dorés (C2 et C5) ou « bronze » (C3) contiennent tous du cuivre et un peu de zinc : leur pigment doré doit être une sorte de laiton. L'exception est le C6, car il a une apparence dorée – quoiqu'un peu plus froide que les deux autres – alors qu'il contient de l'aluminium et pas de cuivre. Cela correspond à une pratique qui vise à reproduire une teinte dorée en mélangeant un pigment à base d'aluminium avec un colorant jaune⁹⁷. De plus, la présence de chlore coïncide bien avec le pigment probablement identifié grâce aux analyses Raman⁹⁸ : le PY 83 contient effectivement cet élément.

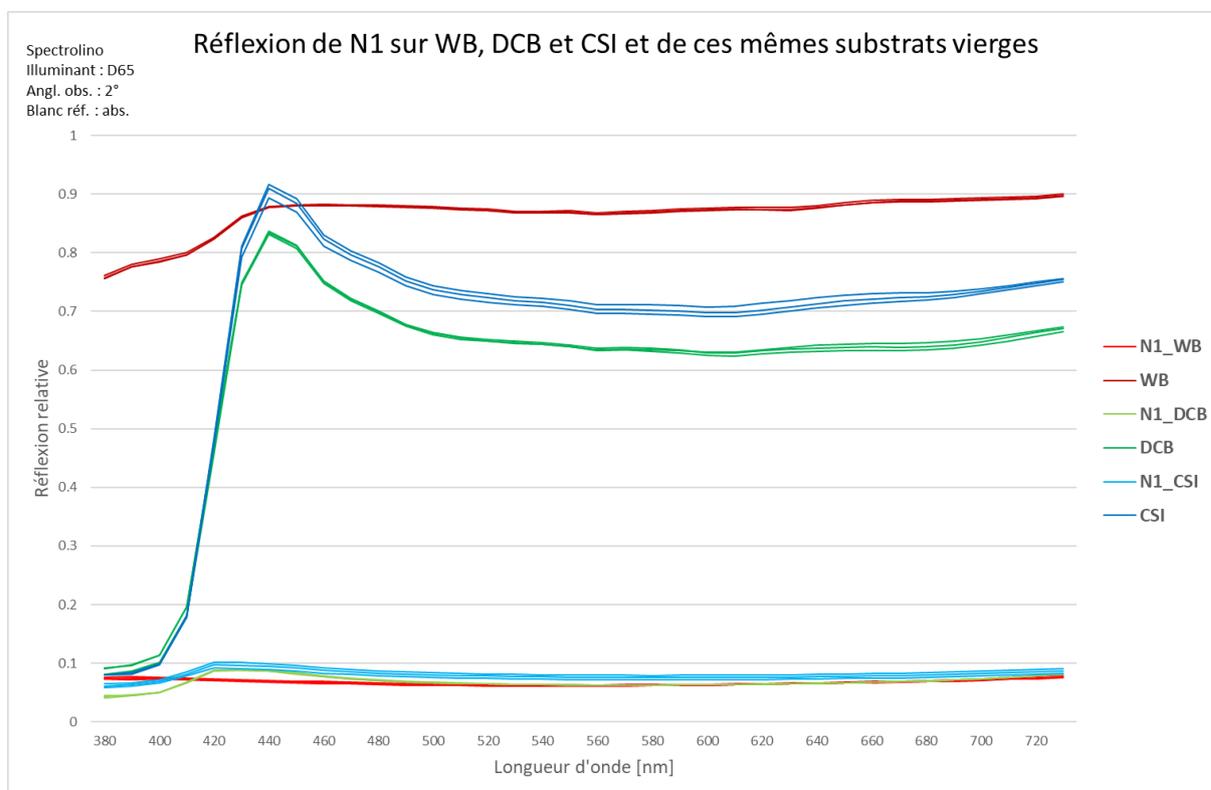
L'analyse du C7 a révélé la présence de fer, ce qui confirme ce que proclamait son fabricant, à savoir qu'il s'agit bel et bien d'« oxyde jaune » - ou plus exactement d'oxyhydroxyde de fer (III), appelé

⁹⁷ 赛克斯顿, 2002 [en ligne].

⁹⁸ Annexe I, Spectroscopie Raman, p. 65-66.

« goethite »⁹⁹. Le N9 a été suspecté de contenir un pigment blanc, car son encre était d'un noir moins profond que les autres : la XRF a validé cette hypothèse puisque du titane a été détecté. Mais du silicium, de l'aluminium et du potassium ont également été trouvés, sans qu'une explication n'ait pu être proposée pour l'instant. Enfin, les textiles blancs ont été analysés car il paraissait possible qu'ils soient légèrement imprégnés de dioxyde titane¹⁰⁰ : seul le DCB s'est révélé positif.

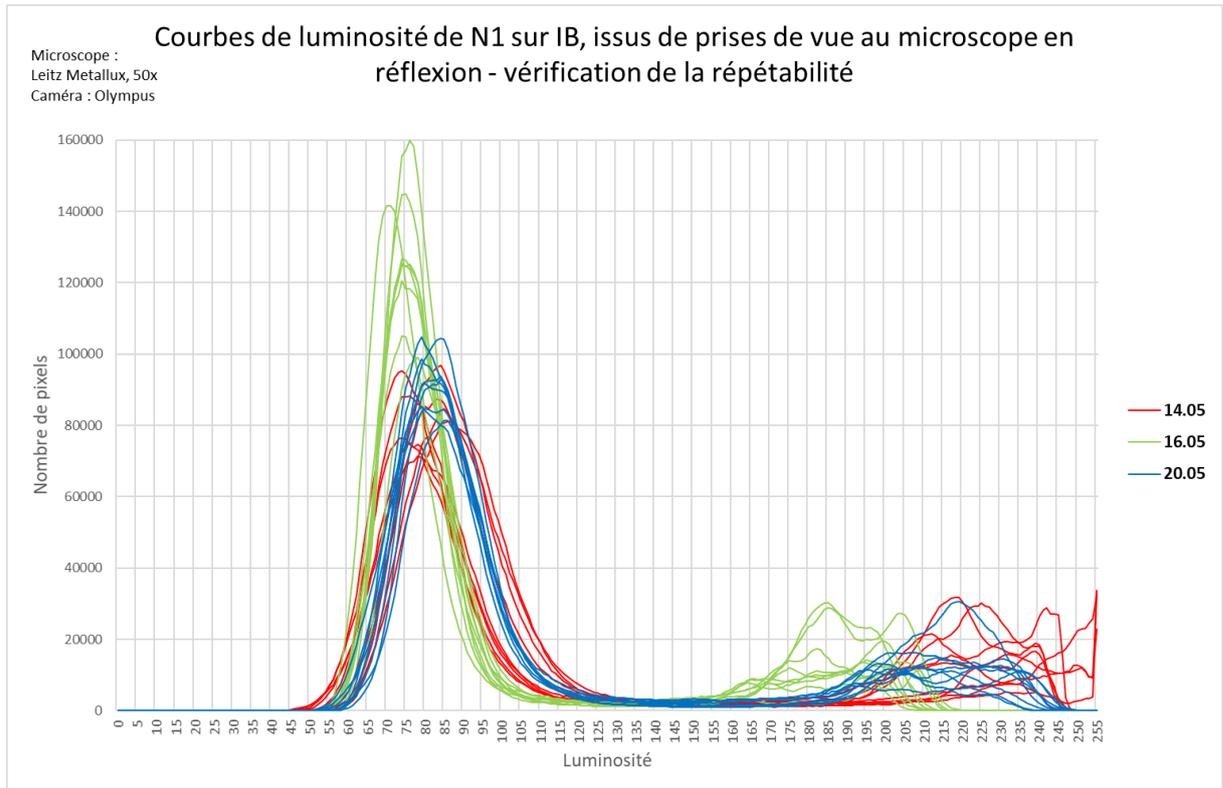
II. Graphiques



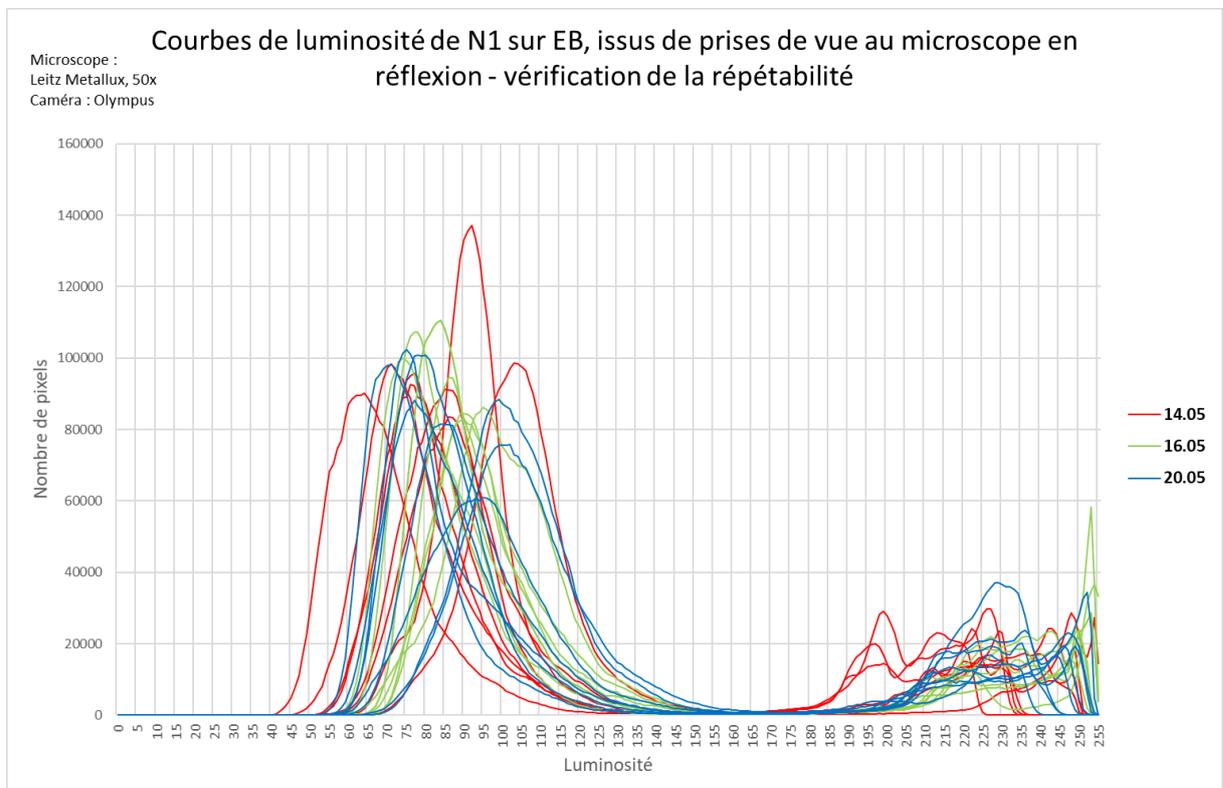
Graphique 16: comparaison des spectres du même stylo sur 1 papier et 2 textiles ; on remarque que les courbes moins planes des textiles ont une influence sur les spectres obtenus sur l'encre.

⁹⁹ Il ne s'agit toutefois probablement pas de cet oxyde pur mais lié à de l'argile – car c'est la composition du pigment appelé « ocre jaune ».

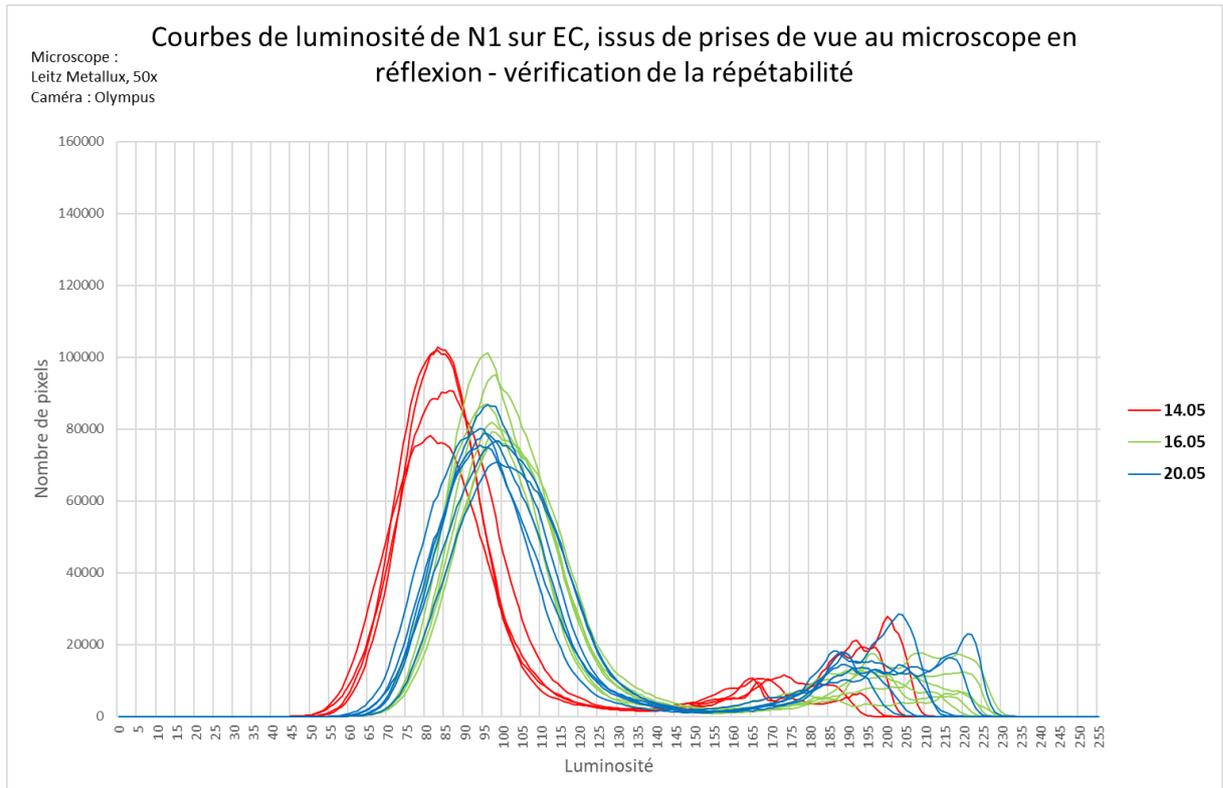
¹⁰⁰ Comparer : annexe III, graphique 16, p. 75 et graphique 20, p.77.



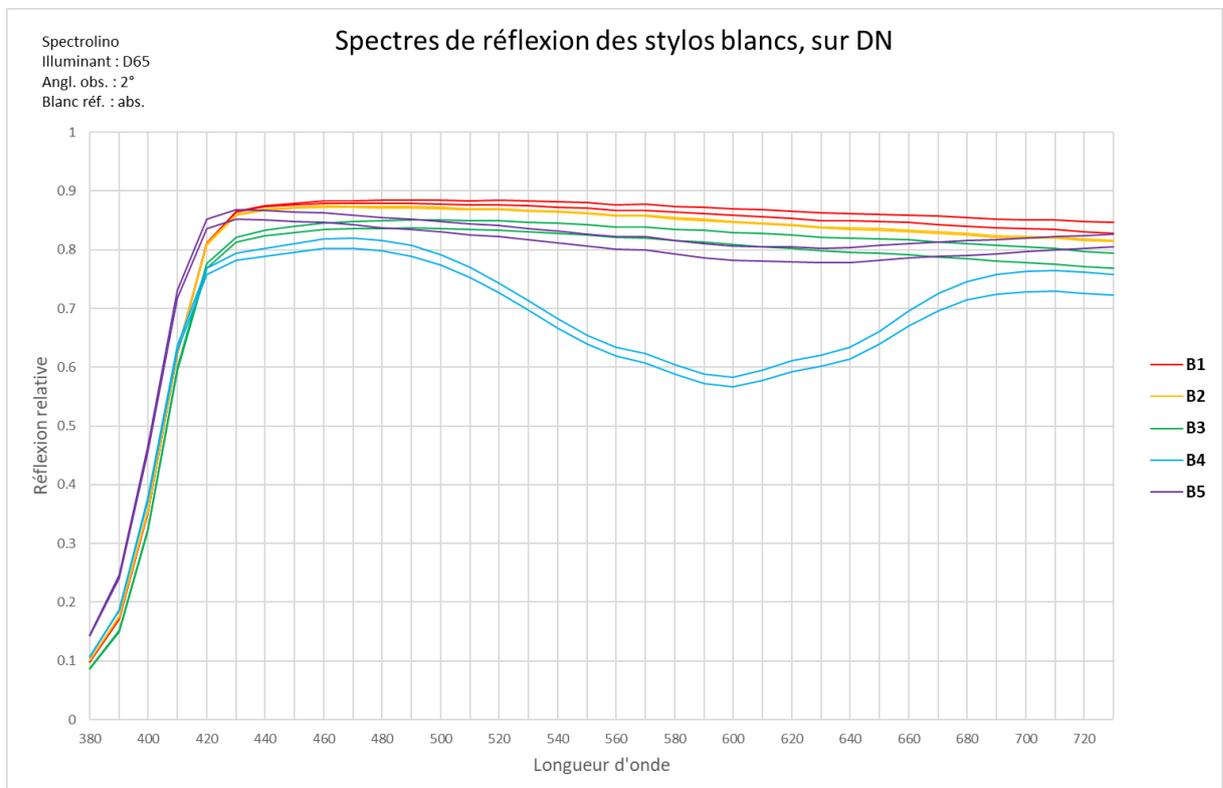
Graphique 17 : vérification de la répétabilité de la méthode au microscope sur papier IB.



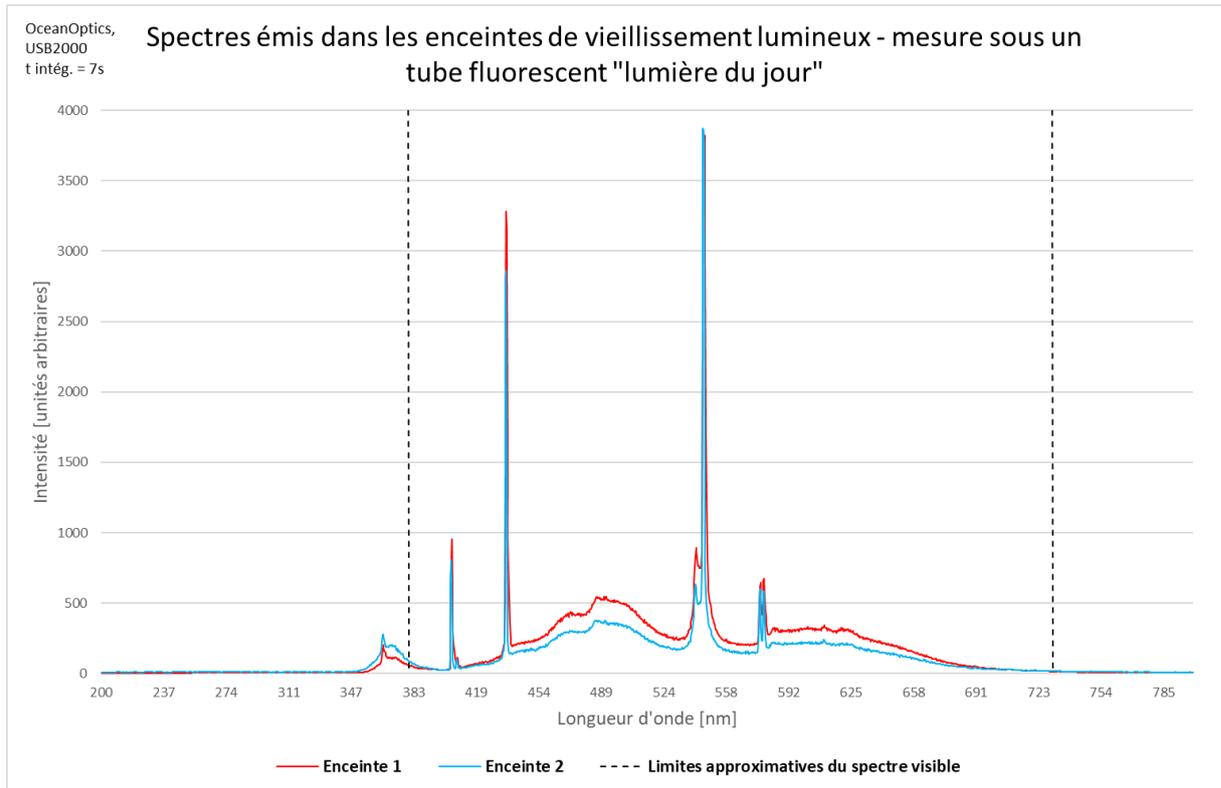
Graphique 18: vérification de la répétabilité de la méthode au microscope sur papier EB.



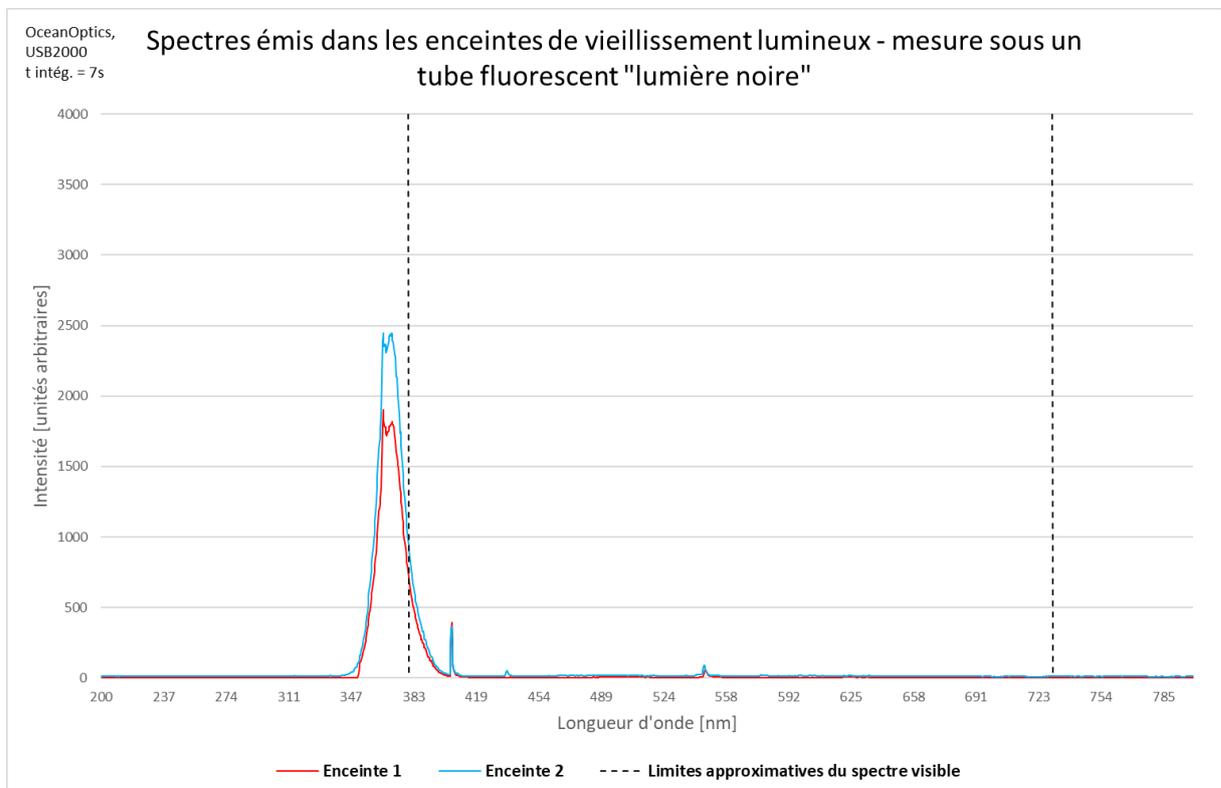
Graphique 19: vérification de la répétabilité de la méthode au microscope sur papier EC.



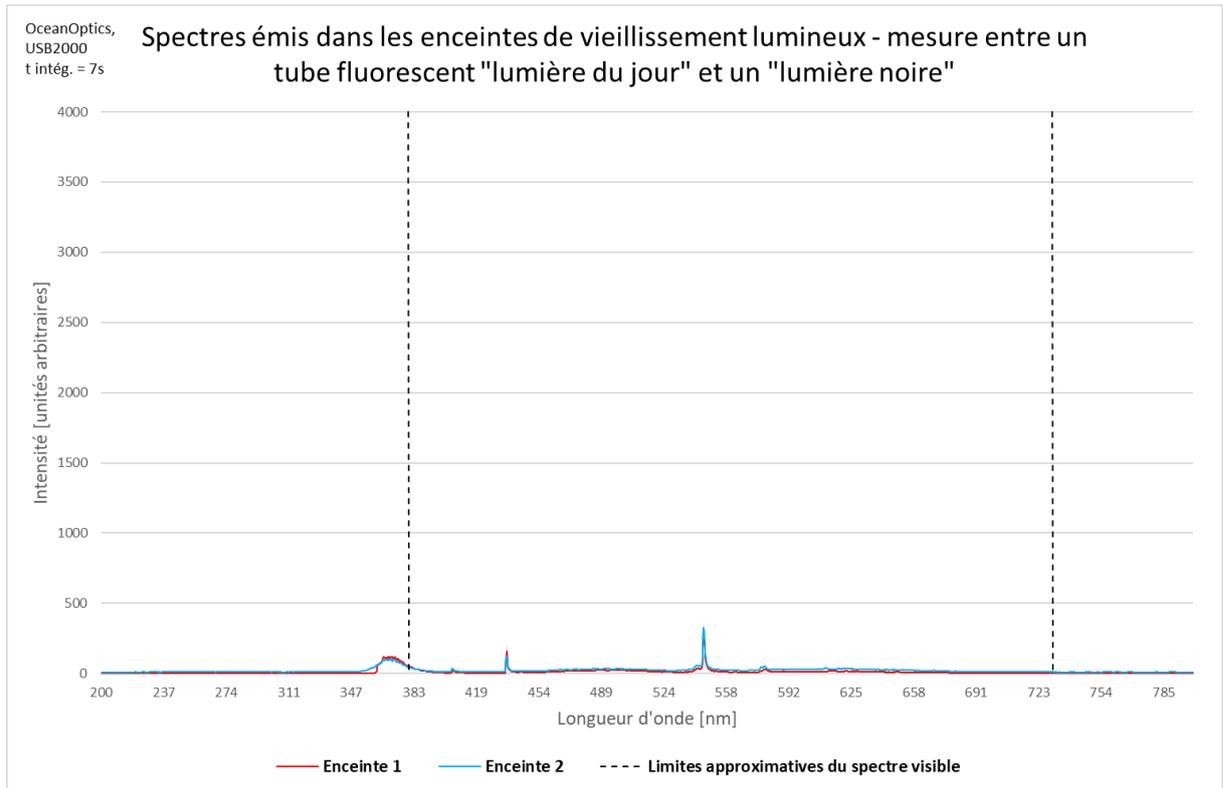
Graphique 20: réflexion de l'encre de B1 - B5 ; la pente raide vers 400 nm est typique du dioxyde de titane.



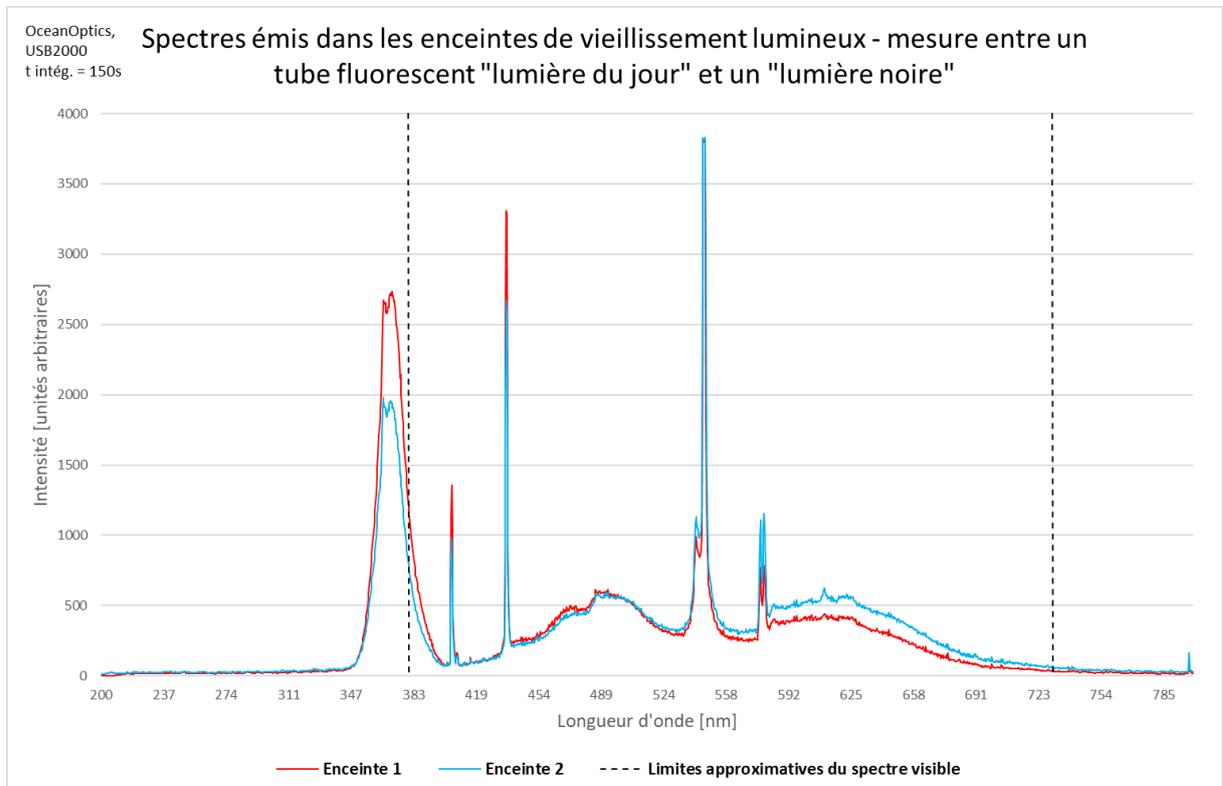
Graphique 21: mesure du spectre émis sous un tube fluorescent Osram Biolux.



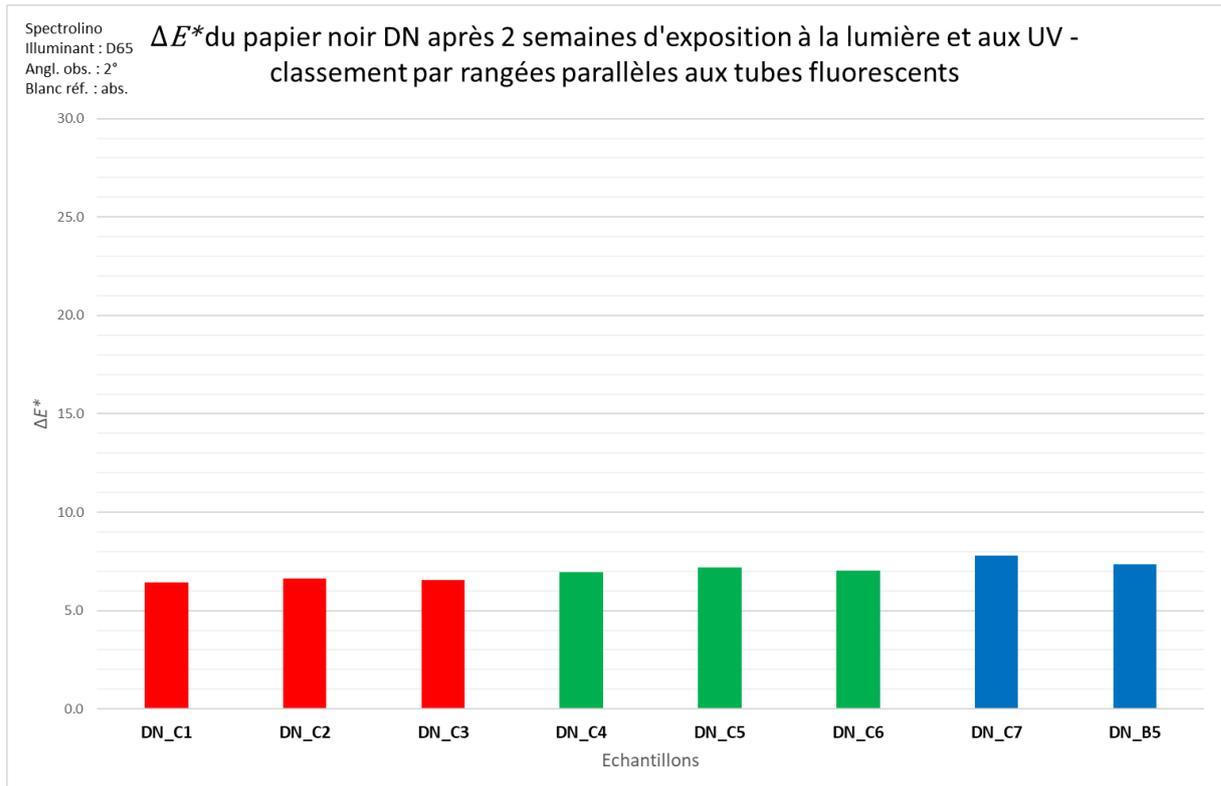
Graphique 22: mesure du spectre émis sous un tube fluorescent Philips TL-D BLB.



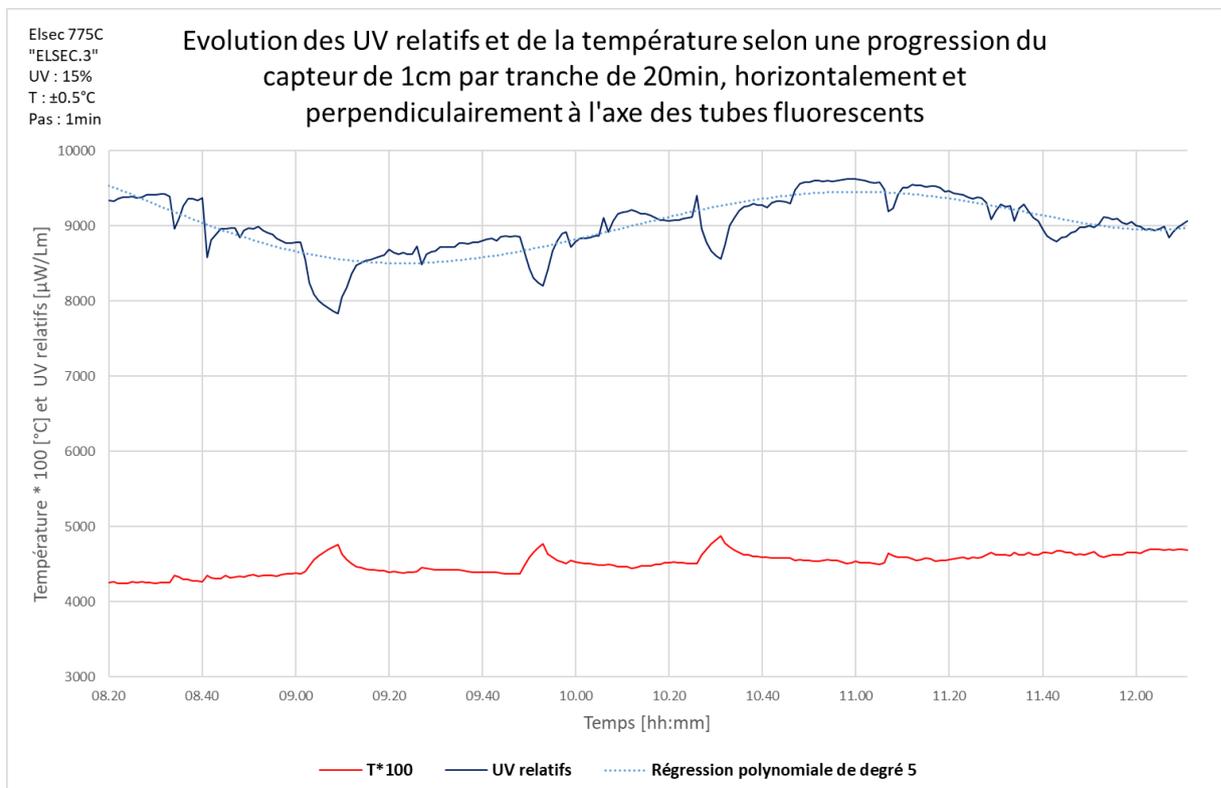
Graphique 23: mesure du spectre émis sous le vide entre un tube Osram Biolux et un tube Philips TL-D BLB.



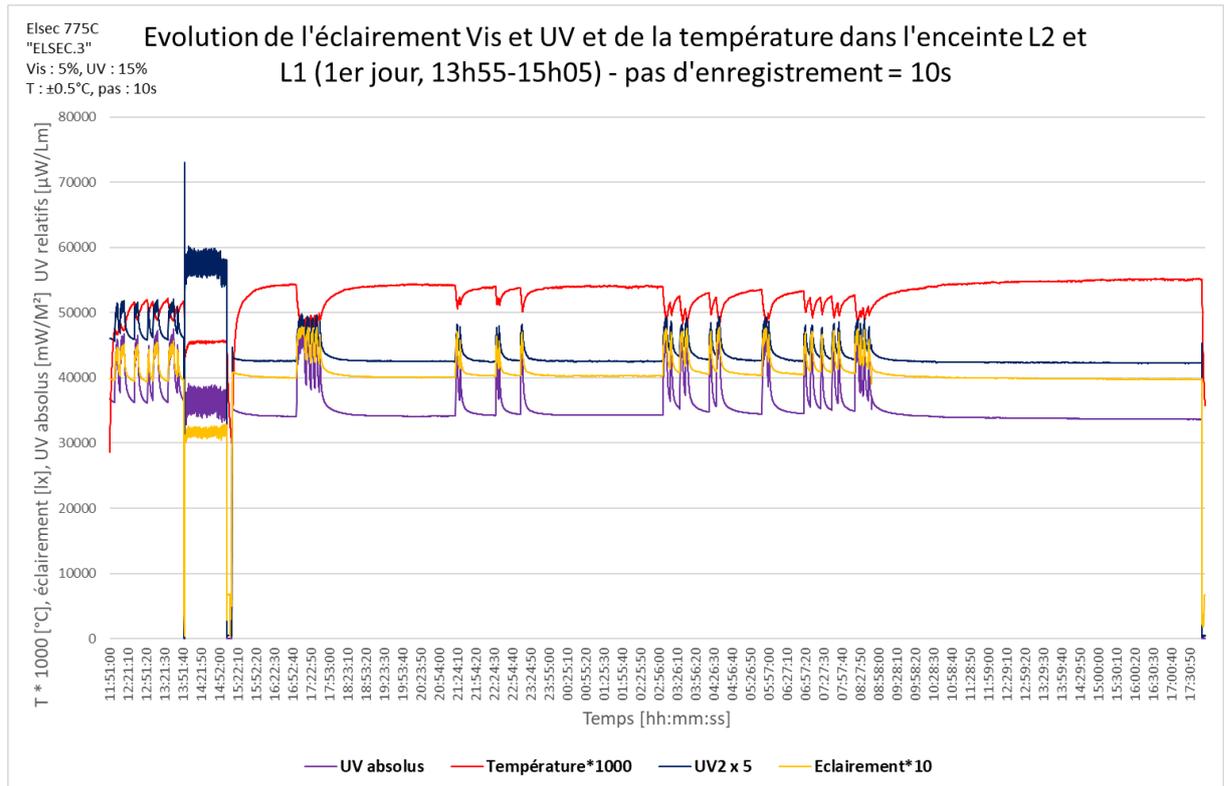
Graphique 24: mesure du spectre émis sous le vide entre un tube Osram Biolux et un tube Philips TL-D BLB ; le temps d'intégration a été augmenté, par rapport aux précédentes mesures.



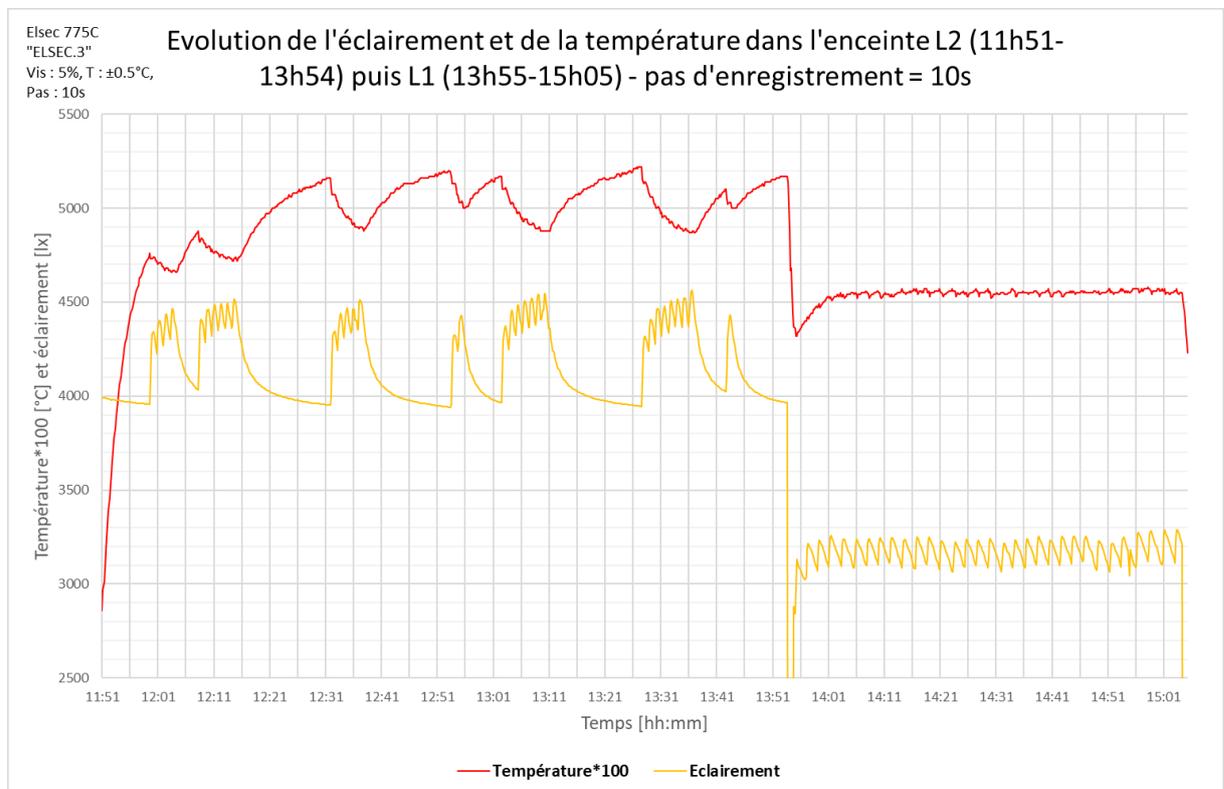
Graphique 25: influence de la position au sol sur la décoloration du papier noir.



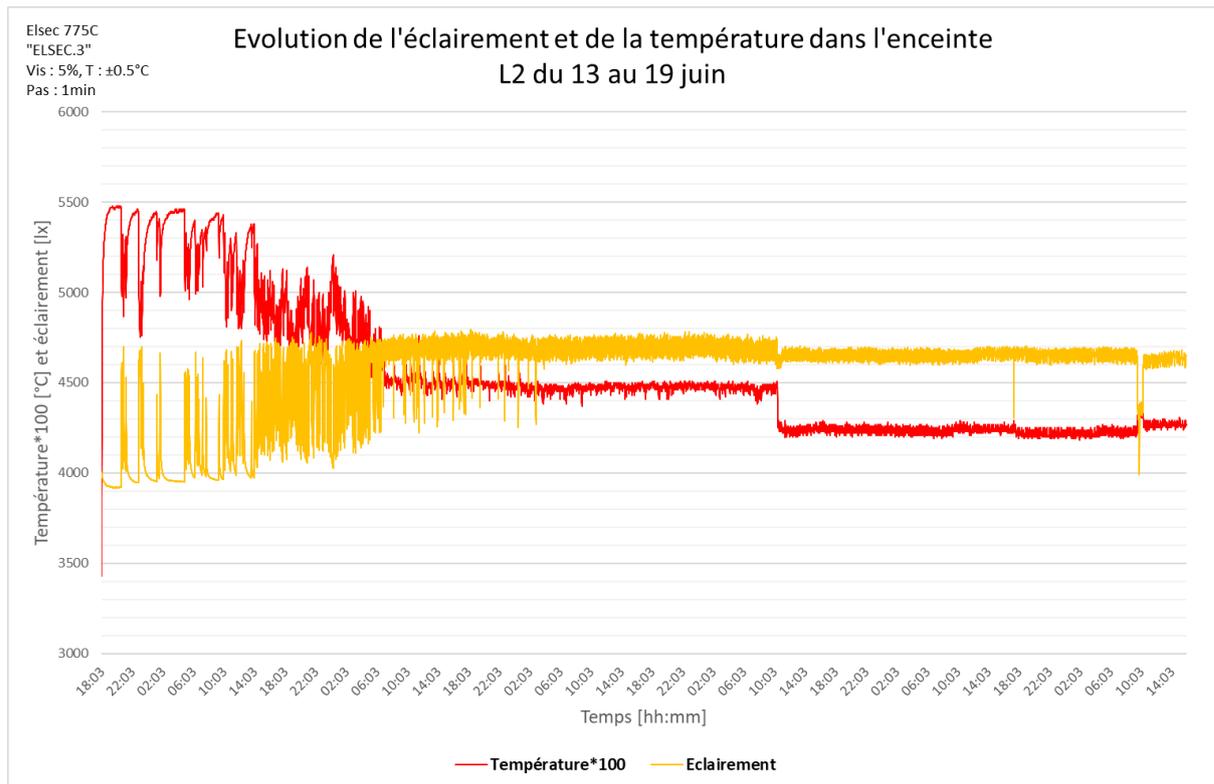
Graphique 26: mise en évidence de la variation du taux d'UV dans le spectre "total" (UV + Vis) ; la température reste très influente sur les variations de celui-ci.



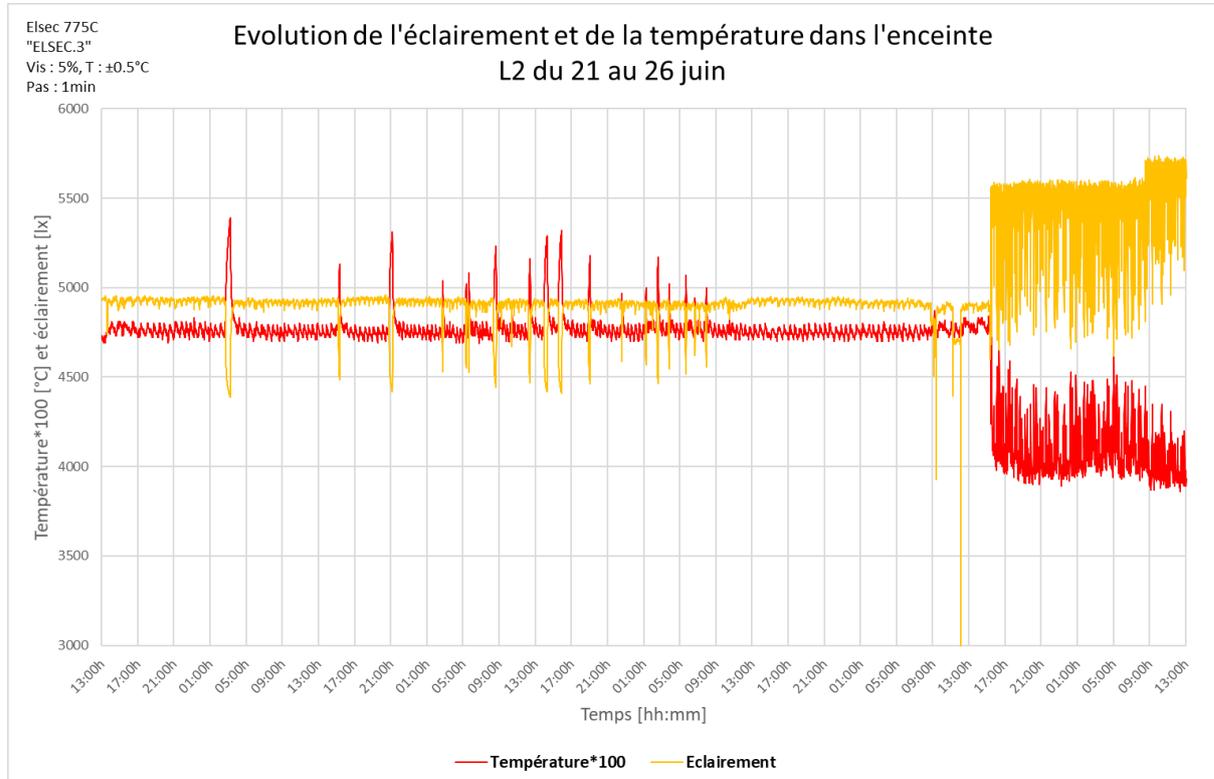
Graphique 27: comparaison fine (pas 10s) entre les cycles d'éclairage et de température des 2 enceintes ; il est évident que les cycles de L2 sont extrêmement irréguliers dans leur durée.



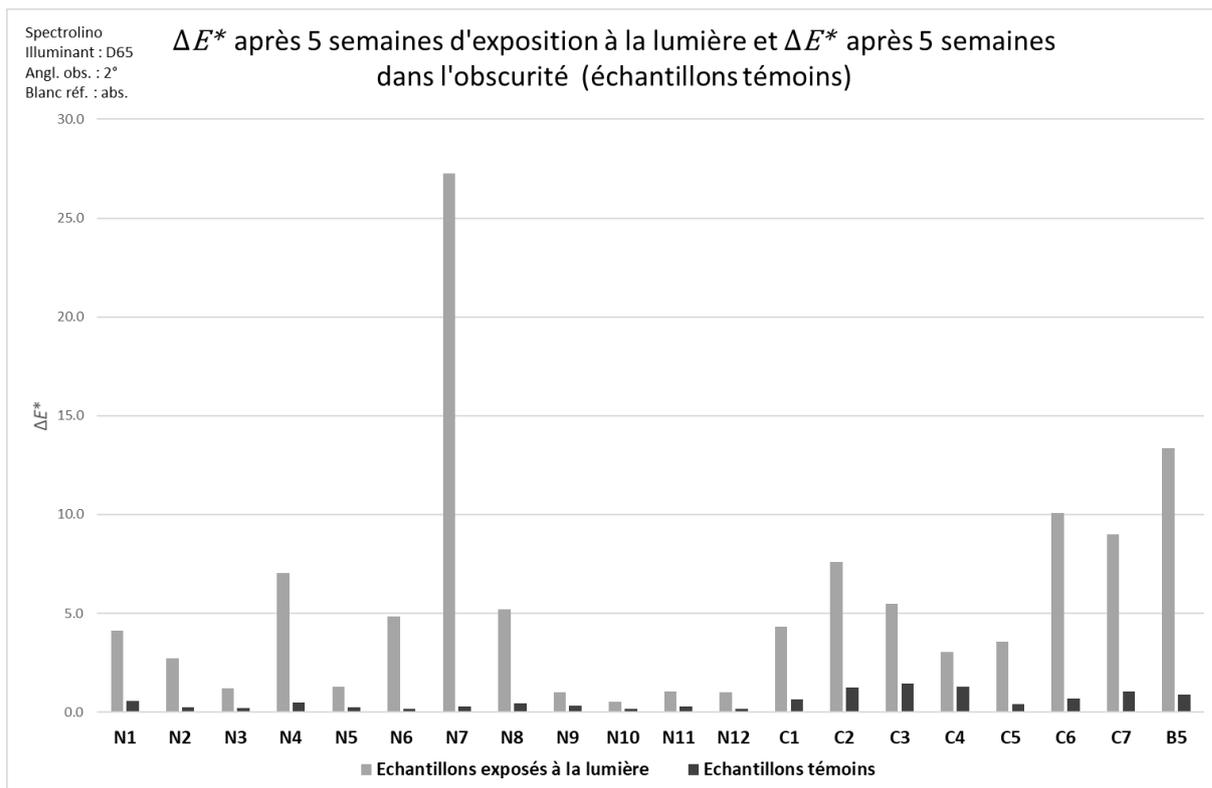
Graphique 28: détail (début) du graphique précédent. L'évolution des UV absolus et relatifs ayant un profil très similaire à celui de l'éclairage, ce dernier suffit à illustrer l'influence réciproque entre émission lumineuse et temp.



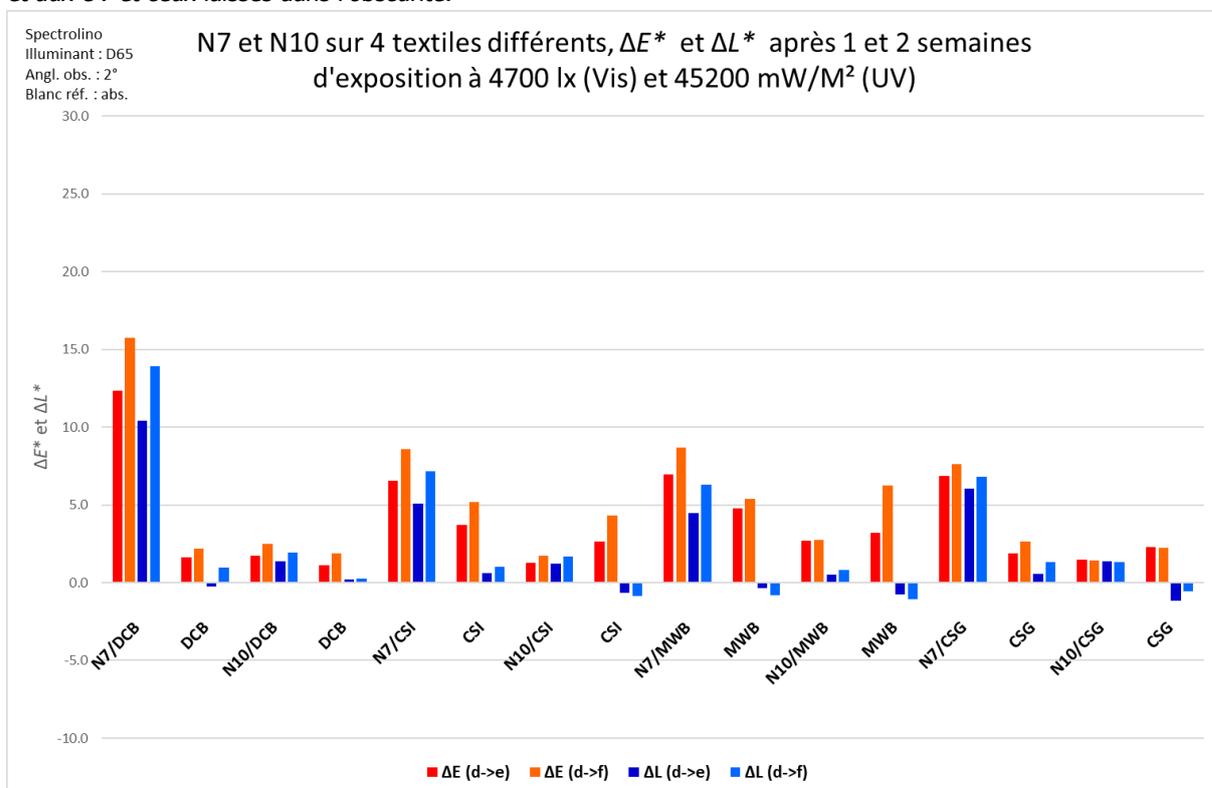
Graphique 29: exemple de changements d'équilibre cyclique dans L2 ; on remarque que la fréquence et l'amplitude peuvent beaucoup varier. On pourrait penser que l'enclenchement du ventilateur a provoqué les deux équilibres de faible amplitude (milieu et fin), mais le graphique suivant prouve que ce n'est pas forcément le cas.



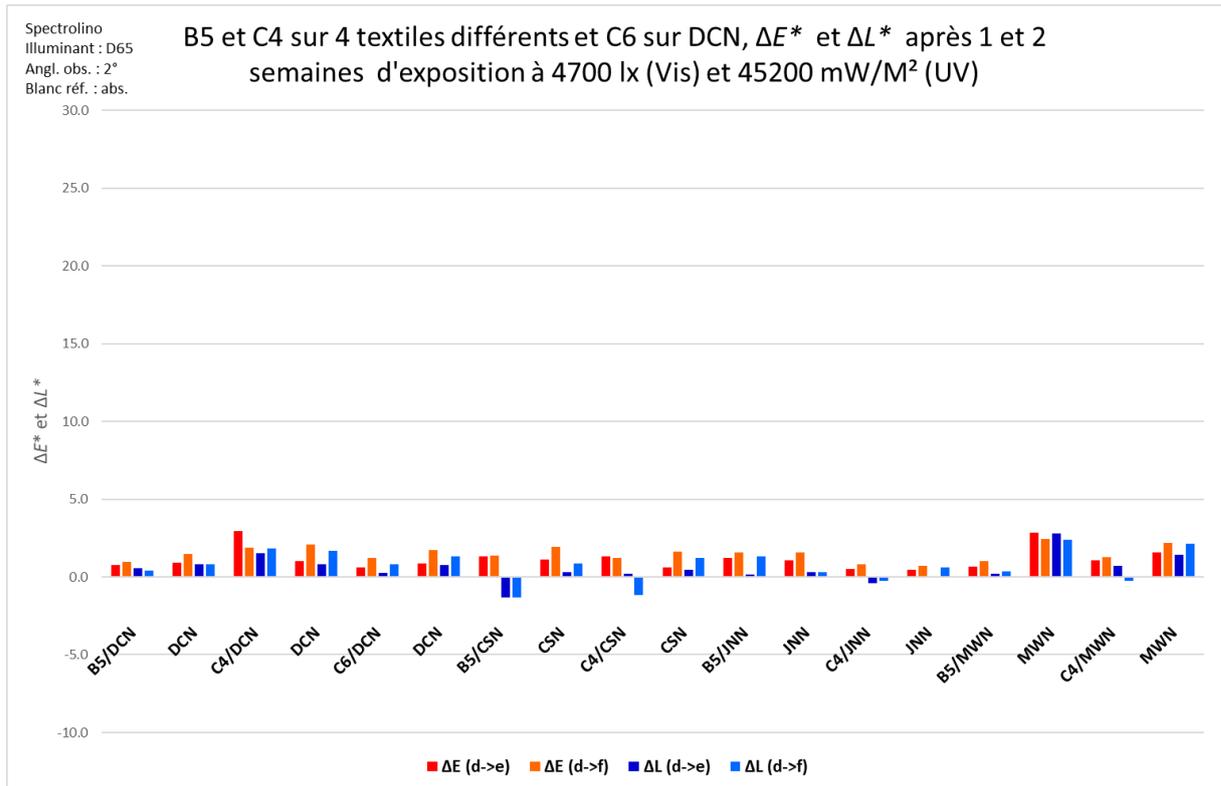
Graphique 30: exemple de changement d'équilibre cyclique dans L2. Cette fois, il est sciemment provoqué en déplaçant légèrement le capteur pour qu'il soit à l'abri du souffle du ventilateur : la baisse de température est l'effet désiré, mais pas la grande amplitude des cycles.



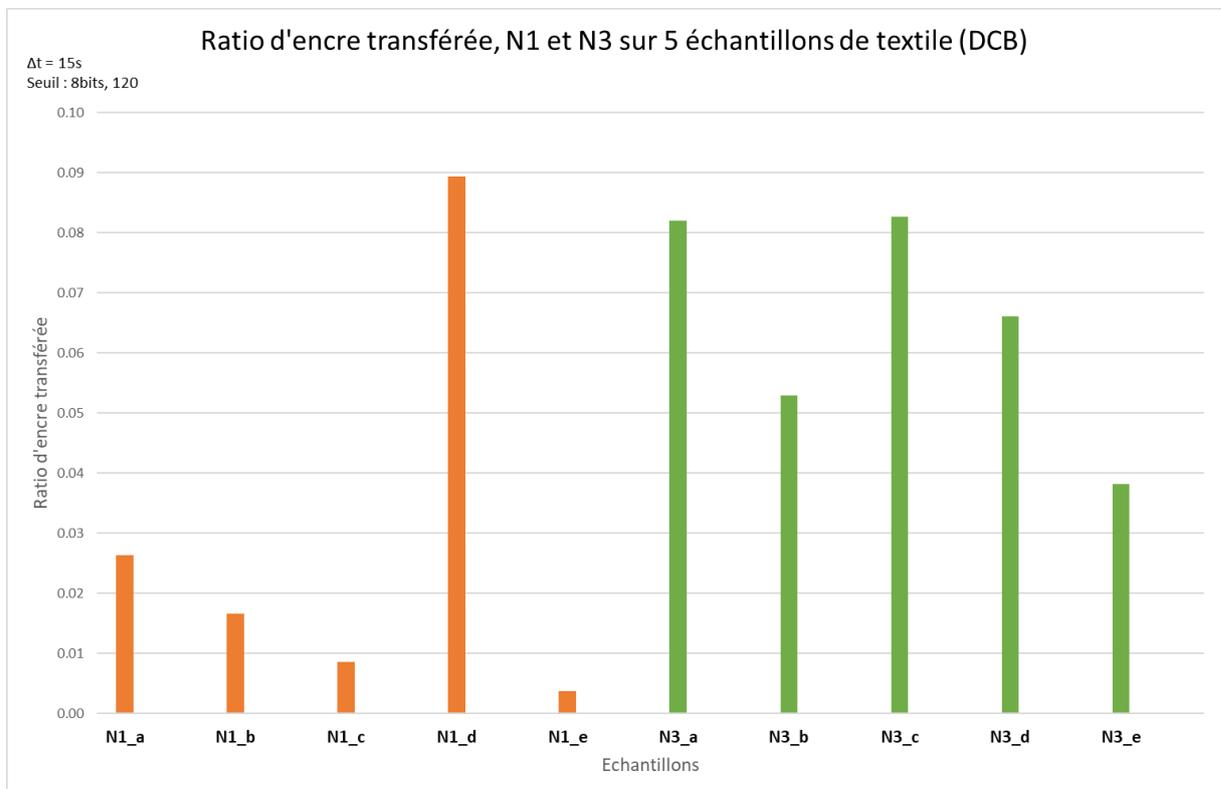
Graphique 31: comparaison du changement de couleur après 5 semaines entre les échantillons soumis à la lumière et aux UV et ceux laissés dans l'obscurité.



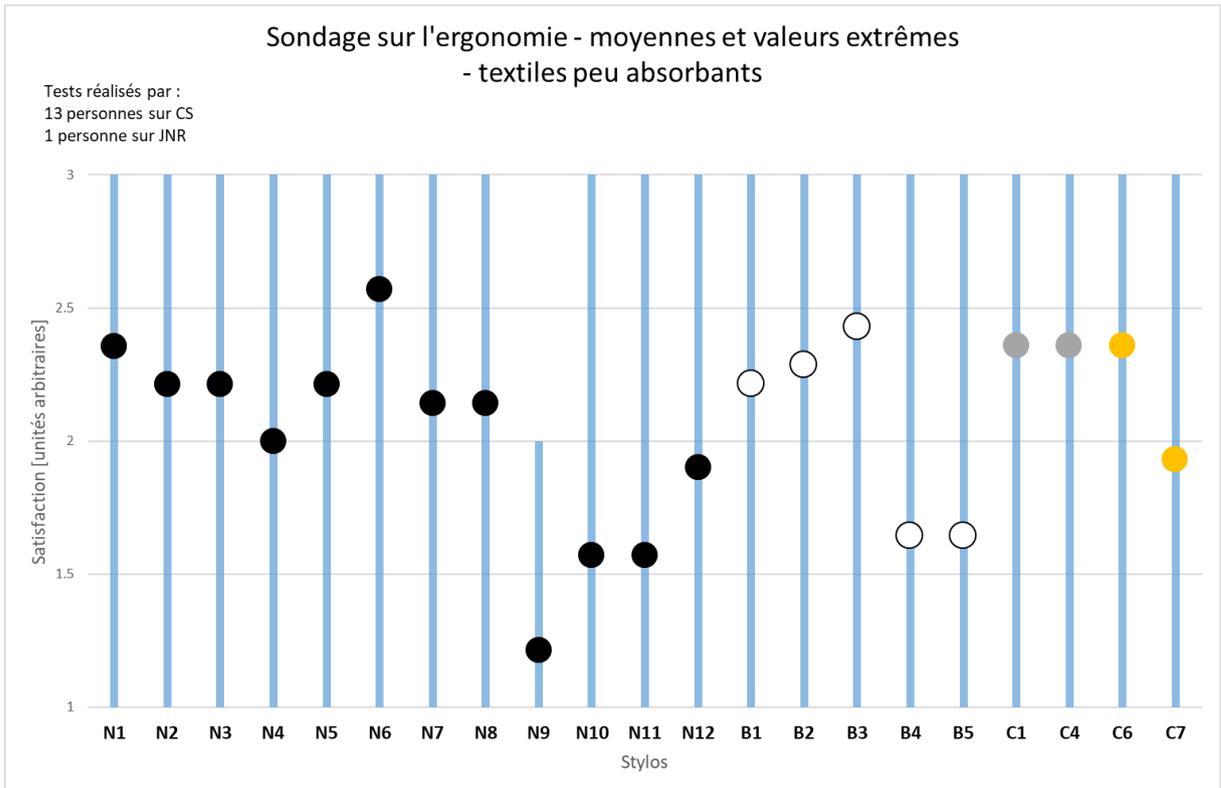
Graphique 32: changement de couleur et de luminosité des encres N7 et N10 sur textile, ainsi que de ces textiles en eux-mêmes.



Graphique 33: changement de couleur et de luminosité des encres B5, C4 et C6 sur textile, ainsi que de ces textiles en eux-mêmes.



Graphique 34: test de transfert sur 5 échantillons, vérification de la pertinence en termes de significativité statistique : le N1_d prouve qu'elle n'est clairement pas idéale.



Graphique 35: satisfaction, uniquement pour les textiles peu absorbants.

III. Figures



Figure 59: débardeur de course homme Run dry+ Kalenji, blanc, de Decathlon.



Figure 60: débardeur de course homme Run dry+ Kalenji, noir, de Decathlon.



Figure 61: combinaison de ski Alpha GS Speed Suit, asphalt, d'Arctica.



Figure 62: maillot de water-polo féminin "New Zealand" de Delfina.



Figure 63: jammer de natation LZR Racer Elite 2, vert et noir de Speedo.



Figure 64: jammer de natation LZR Racer Elite 2, rose et noir, de Speedo (vu de derrière).



Figure 65: ensemble des stylos testés dans cette étude.

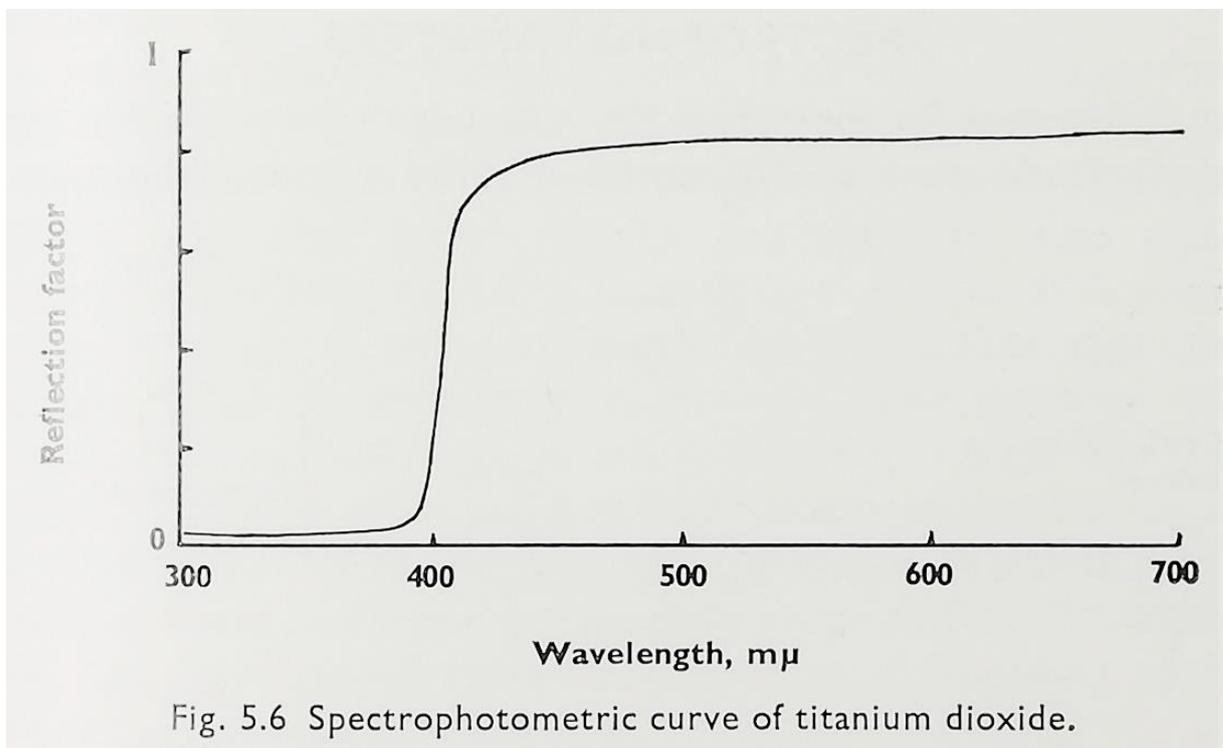


Figure 66: spectre de réflexion du dioxyde de titane, tiré de : Adams, 1965.

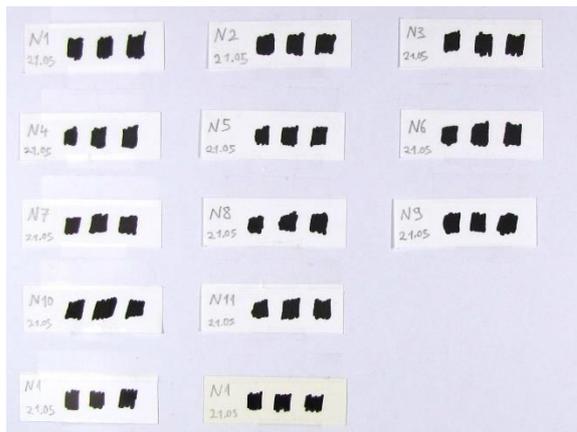


Figure 67: stylos noirs, avant vieillissement.

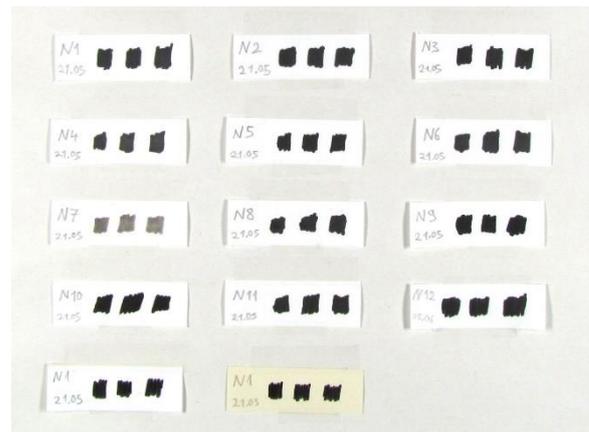


Figure 68: stylos noirs, après 5 semaines à la lumière.

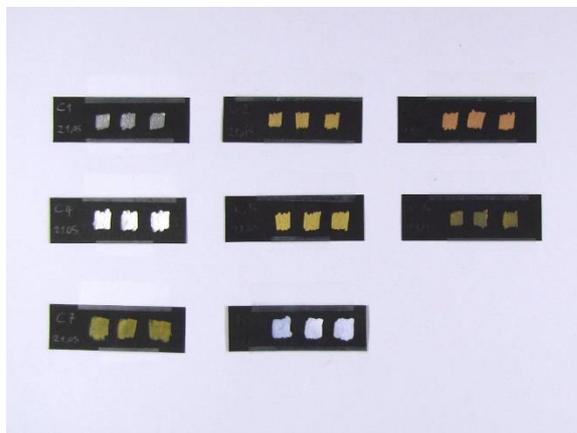


Figure 69: C1-C7 et B5, avant vieillissement.

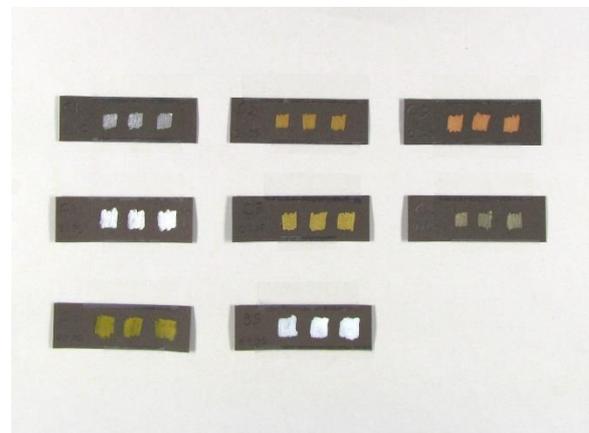


Figure 70: C1-C7 et B5, après 5 semaines à la lumière.

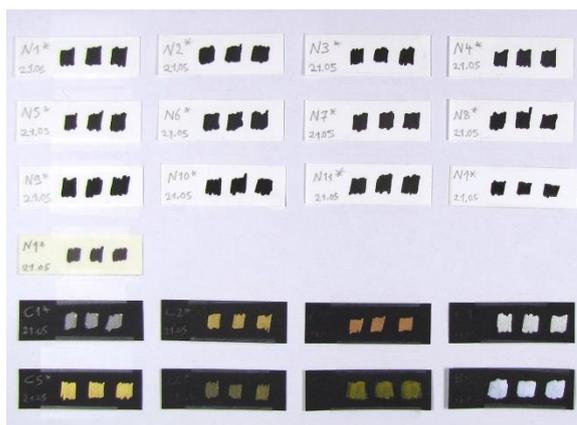


Figure 71: échantillons témoins, t0.

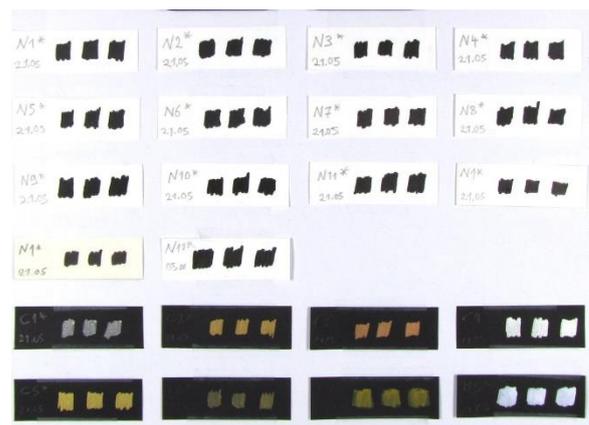


Figure 72: témoins, après 5 semaines dans l'obscurité.

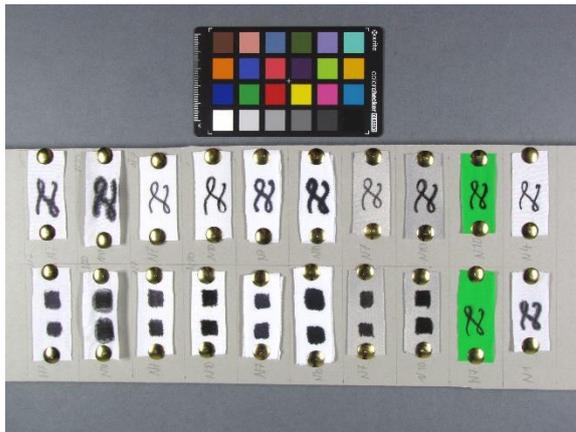


Figure 73 : N7, N10, N1 et N4, avant vieillissement.

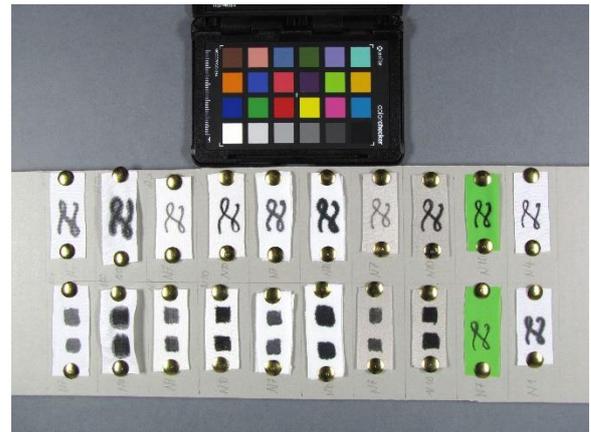


Figure 74: N7, N10, N1 et N4, après 2 semaines à la lumière.

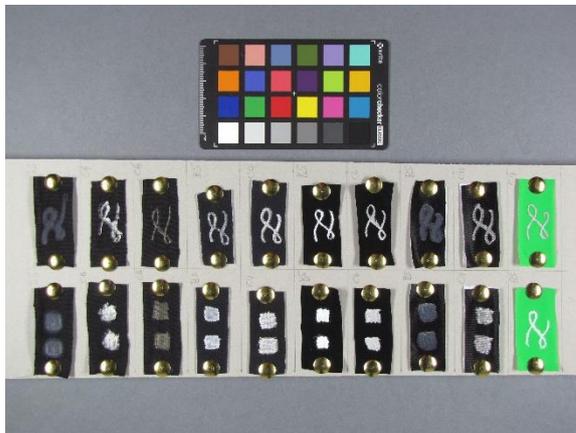


Figure 75: B5, C4 et C6, avant vieillissement.

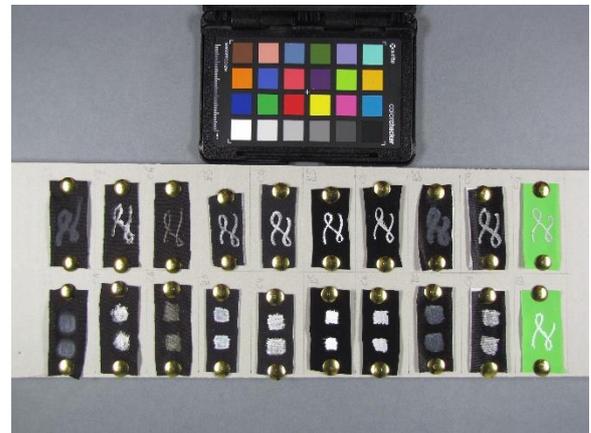


Figure 76: B5, C4 et C6, après 2 semaines à la lumière.



Figure 77: N7, N10, N1, N4, B5, C4 et C6 avant vieillissement.



Figure 78: N7, N10, N1, N4, B5, C4 et C6 après 5 semaines dans l'obscurité.

IV. Tableau

Tableau 6: récapitulatif complet des caractéristiques des stylos utilisés.

N°	Marque	Nom	Couleur	Perm.	Lum.	Pigm.	Usure	Eau	Chaleur	Intemp.	Opaque	Surface	Séchage rapide	FDS
N1	Edding	3000 paper marker	Noir	x	x		x	x	x			Tout	x	-
N2	Edding	550 permanent marker	Noir	x	x		x	x	x			Tout	x	-
N3	Edding	750 paint marker	Noir	x	xx		xx	(x)	400°C	x	x	Tout	x	Noir de carbone
N4	Edding	8040 laundry marker	Noir	x			x	95°C				Textile	x	-
N5	Edding	8055 outdoor marker	Noir	x	xx		x	(x)		x	x	Tout	x	-
N6	Edding	8300 industry permanent marker	Noir	xx	x		x	(x)			x	Tout, huileuses	x	Solvent black 7
N7	Sharpie	Extreme	Noir	x	xx		(x)	(x)		x		Tout	x	-
N8	Sharpie	Oil based Paint	Noir	x	x		x	x			x	Tout	x	-
N9	Pebeo	7A opaque markers (round tip)	Noir	(x)			(x)	40°C			x	Textile	long	-
N10	Posca	PC-5M	Noir	x ¹⁰¹	xx	x		(x)		x	x	Tout	x	Noir de carbone
N11	Dykem	Brite Mark, medium	Noir	x	x	x	x	(x)		x	x	Tout	x	Noir de carbone
N12	Edding	30 brilliant paper marker	Noir	x	xx	x	x	x				Papier et s. lisses	x	()
B1	Edding	750 paint marker	Blanc	x	xx		xx	(x)	400°C	x	x	Tout	x	Dioxyde de titane
B2	Edding	8055 outdoor marker	Blanc	x	xx		x	(x)		x	x	Tout	x	-

¹⁰¹ Si poreux.

B3	Edding	8750 industry paint marker	Blanc	xx	xx		x	x	300°C	(x)	x	Tout, huileuses	x	Dioxyde de titane
B4	Sharpie	Oil based Paint	Blanc	x	x		x	x			x	Tout	x	-
B5	Posca	PC-5M	Blanc	x ¹⁰²	xx	x		(x)		x	x	Tout	x	Dioxyde de titane
C1	Sharpie	Metallic	Argenté	x	x			x			x	(Tout)	x	Pigments métalliques
C2	Sharpie	Metallic	Doré	x	x			x			x	(Tout)	x	Pigments métalliques
C3	Sharpie	Metallic	Bronze	x	x			x			x	(Tout)	x	Pigments métalliques
C4	Sharpie	Oil based Paint	Argenté	x	x		x	x			x	Tout	x	Agent colorant ¹⁰³
C5	Sharpie	Oil based Paint	Doré	x	x		x	x			x	Tout	x	Poudre de bronze
C6	Faber-Castell	Pitt Artist Pen Metallic	Doré		xx	x					x	Papier		-
C7	Liquitex	Acrylic Marker	Jaune ocre	x	xx	x					x	Papier, textile		-

¹⁰² Si poreux.

¹⁰³ Très douteux