

# Les shampoings

**Claude Vérité\*** responsable du développement soins capillaires (L'Oréal Recherche)

## Summary : *Shampoos*

*Shampoos are cosmetic products which are used more and more frequently. They have to fulfill multiple expectations : to clean and foam, to facilitate the detangling of hair, without skin and eyes irritation, etc. whatever the nature and quality of hair.*

*They are formulated using surfactants, generally anionics and amphoteric. The cosmetic additives are cationic polymers from plant or synthetic origin which were developed during the last thirty years. Silicones have been used for the last years to reinforce the action of cationic polymers. Specific formulae containing a bactericidal agent to treat dandruff problems or designed to be used by kids also exist.*

*Developing a shampoo follows several steps : verification of safety, half-head tests on volunteers comparing to a reference product, assessment of claimed properties by means of instrumental tests and finally consumer acceptance.*

**Mots clés :** *Shampooing, formulation, tensioactifs, polymères cationiques, silicones.*

**Key-words :** *Shampoo, formulation, surfactants, cationic polymers, silicones.*

Le mot « shampooing » vient du mot hindi (une des principales langues parlées en Inde) « champoo » qui signifie « masser », « pétrir ». Par extension, il a été appliqué au lavage des cheveux et du cuir chevelu.

Les shampoings sont les plus importants des produits d'hygiène et d'entretien de la chevelure. Ils représentent plus de 3 milliards d'unités vendues dans le monde et environ 200 millions en France.

A partir d'une stricte fonction lavante lorsque les premiers tensioactifs synthétiques ont remplacé le savon, les shampoings ont évolué en leur ajoutant une valeur d'embellissement de la chevelure. Ils sont ensuite devenus de plus en plus cosmétiques au fur et à mesure du développement d'autres produits de traitement des cheveux comme les produits de coloration, de permanente et des besoins des consommateurs.

L'utilisation des shampoings est devenue de plus en plus fréquente et a accompagné l'amélioration de l'hygiène, qui a été parallèle à celle de l'habitat. Dans les vingt dernières années, on est passé en France et en

Europe d'une fréquence moyenne de 1 à 2 shampoings par semaine à 3 shampoings par semaine avec une utilisation quotidienne pour 20 à 30 % de la population, surtout les moins de 30 ans.

Il est bon de rappeler qu'une chevelure représente de 100 000 à 150 000 cheveux, soit une surface de l'ordre de 4 à 8 m<sup>2</sup> à nettoyer selon le diamètre (de 30 à 120 microns) et la longueur des cheveux.

## Qu'attend-on d'un shampooing ?

La fonction première d'un shampooing est de nettoyer les cheveux et le cuir chevelu pour les rendre propres et débarrassés du sébum et de résidus divers. Le pouvoir moussant reste un élément essentiel de la qualité d'un shampooing.

Mais les consommateurs sont devenus de plus en plus exigeants et le formulateur doit tenir compte de leurs attentes.

Le shampooing doit donc :

- être agréable à l'application, avec une mousse abondante et onctueuse,
- ne pas irriter les yeux et la peau, ni endommager les cheveux,
- faciliter le démêlage et le coiffage,

- laisser les cheveux doux, lisses, souples, soyeux, brillants, légers,
- donner à la chevelure volume, vitalité, vigueur, éclat,
- rendre le cheveu plus résistant aux agressions extérieures,
- répondre à des attentes spécifiques telles que : éliminer les pellicules, assainir le cuir chevelu, calmer les démangeaisons, préserver la couleur, etc., quelles que soient la nature et la qualité des cheveux.

C'est pourquoi il existe différents types de shampoings qui ont bénéficié des apports de la chimie dans plusieurs domaines depuis 50 ans :

- les tensioactifs : anioniques, amphotères, non ioniques, cationiques,
- les additifs cosmétiques : polymères cationiques, silicones,
- agents actifs : antipelliculaires,
- les épaississants,
- les agents nacrant et opacifiants.

Il faudrait aussi mentionner les articles de conditionnement faits de différents matériaux plastiques.

## Principe de formulation

Généralement, un shampooing est un mélange complexe constitué d'une base lavante, associant souvent deux ou plu-

\* L'Oréal, 66, rue Henri Barbusse, 92110 Clichy. Tél. : 01.47.56.87.60. Fax : 01.47.56.80.72.

sieurs tensioactifs, et d'additifs cosmétiques, éventuellement des agents actifs spécifiques (antipelliculaires).

Pour l'aspect et la présentation du produit, on utilise des agents nacrants ou opacifiants, des épaississants ou gélifiants, des colorants et des parfums.

Pour la conservation du shampoing, on ajoute aussi des agents séquestrants (couleur) et des conservateurs (protection microbiologique).

Enfin, on peut stabiliser le pH et la viscosité si nécessaire.

## Les tensioactifs

Ces substances présentent une double affinité avec :

- Une partie lipophile, liposoluble, formée d'une chaîne grasse (généralement) en C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub> (type coprah) qui se lie aux salissures grasses.

- Une partie hydrophile, hydrosoluble, permettant au tensioactif d'être soluble dans l'eau et d'y entraîner les salissures au moment du rinçage.

### Anioniques

Leur pôle hydrophile est chargé négativement. Ce sont les agents lavants les plus utilisés dans les shampoings et, parmi eux, les alcoylsulfates et les alcoyléthersulfates sous forme de sels de sodium et d'ammonium principalement. Ils présentent un excellent pouvoir moussant et lavant, mais peu cosmétiques, ils sont souvent associés à des tensioactifs amphotères.

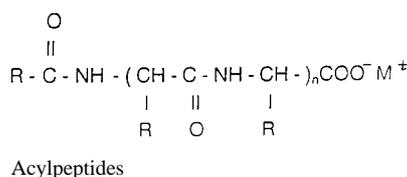
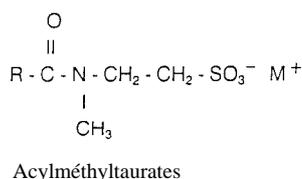
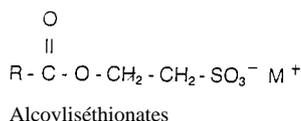
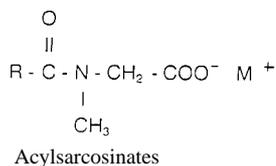
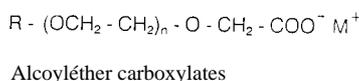
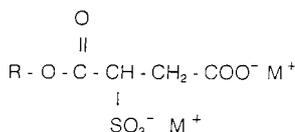
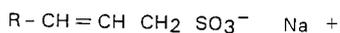
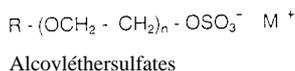
D'autres anioniques, considérés comme plus doux mais moins moussants, sont utilisés en plus faibles quantités : alcoylsulfosuccinates, alcoyléthercarboxylates, acylsarcosinates, alcoylisétionates, acylméthyltaurates et acylpeptides.

### Amphotères

Ils possèdent un pôle anionique et un pôle cationique et leur comportement peut varier en fonction du pH.

Les plus utilisés sont les alcoylbétaines et dérivés amido- et sulfobétaines ainsi que les dérivés d'imidazoline et les alcoylaminoacides. Ils sont peu moussants et peu lavants mais peuvent valoriser certains polymères cosmétiques.

#### ANIONIQUES

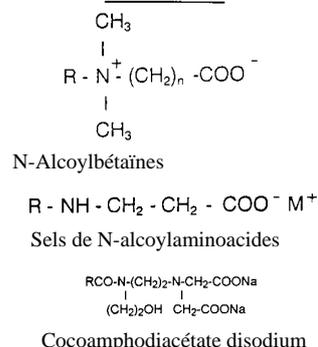


Formules 1 – Les tensioactifs anioniques.

### Cationiques

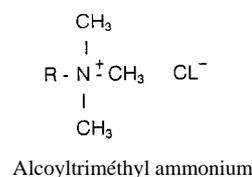
Pour mémoire, leur partie hydrophile est chargée positivement. Ils sont de moins en moins utilisés dans les shampoings car il y aurait nécessité de les associer à des non ioniques compatibles, les anioniques ne l'étant pas. Par contre, ce sont les tensioactifs des après-shampoings ou produits de soin capillaire.

#### AMPHOTERES



Formules 2 – Les tensioactifs amphotères.

#### CATIONIQUES



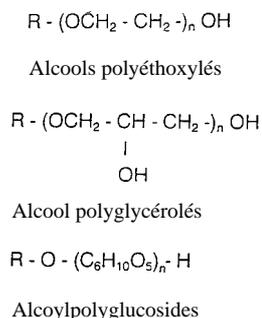
Formule 3 – Les tensioactifs cationiques.

### Non ioniques

N'ayant pas de charge électrique, ils sont compatibles avec tous les types de tensioactifs. Bons émulsionnants, dispersants et lavants, ils sont moins moussants que les anioniques. Les plus représentatifs sont les alcoylglucosides et les alcools éthoxylés.

Les bases lavantes classiques associent un ou deux tensioactifs anioniques et un tensioactif amphotère. Ce que l'on attend est une mousse abondante, douce, plus ou moins aérée, d'élimination facile et ayant un excellent pouvoir lavant.

#### NON IONIQUES



Formules 4 – Les tensioactifs non ioniques.

## Les polymères, additifs cosmétiques

Ils sont utilisés depuis le début des années 70 pour apporter une facilité de

démêlage, souplesse et douceur aux cheveux qui en ont besoin, comme les cheveux secs et abîmés. On peut distinguer trois groupes, pouvant donner des effets différents selon la qualité des cibles de cheveux, et qui se sont constitués pendant la période de 30 ans jusqu'à nos jours.

D'abord, les polymères cationiques sont venus enrichir les produits lavants et restent encore très utilisés, pour le toucher et la facilité de démêlage qu'ils apportent aux cheveux.

Puis, à partir de 1985, l'introduction de silicones insolubles dans la base aqueuse des shampoings en a modifié la conception. Ce fut la naissance des shampoings 2 en 1 shampooing + soin, une « révolution » dans la technologie des shampoings.

Enfin, depuis ces dernières années, les associations polymères et silicones ont eu un fort impact commercial.

### Principe d'action des polymères cationiques

Ce sont des molécules dérivées de produits naturels (cellulose, gomme de guar) quaternisées ou synthétiques. Les cheveux présentent des sites négativement chargés, les polymères chargés positivement sont substantifs et viennent modifier la surface du cheveu, en l'enrobant, le lissant, permettant un meilleur démêlage et apportant de la facilité de coiffage. Ils sont compatibles avec les tensioactifs anioniques et amphotères de la base lavante. Ils procurent aussi douceur et compacité à la mousse.

Parmi les plus couramment utilisés, citons par exemple :

- Polyquaternium 10 : hydroxyéthyl-cellulose réticulée à l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamine.

- Chlorure d'hydroxypropyl guar triméthyl ammonium.

- Polyquaternium 7 : copolymère chlorure de diméthylallylammonium/acrylamide.

- Polyquaternium 11 : copolymère vinylpyrrolidone/méthacrylate de diméthyl aminoéthyl quaternisé par le sulfate de diéthyle.

### Principe d'action des silicones

Il s'agit essentiellement de polydiméthyl-siloxanes silicones non ioniques, insolubles dans le milieu aqueux, hydro-

phobes, maintenues en suspension, dispersées sous forme de fines gouttelettes. De ce fait, elles sont susceptibles de se déposer sur le cheveu au rinçage du shampooing, de façon régulière et leur caractère hydrophobe procure un meilleur drainage de l'eau le long de la fibre, ce qui se traduit par un séchage plus rapide.

### Les forces et faiblesses respectives de ces polymères

Les polymères cationiques ont un fort pouvoir traitant et disciplinant des cheveux. Ils sont donc utilisés pour tous les types de cheveux, de naturels à très sensibilisés (secs, abîmés). Il existe toujours à forte concentration des risques d'alourdissement des cheveux avec des touchers enrobés et des difficultés de rinçage du shampooing.

Au contraire, les dérivés de silicones procurent un toucher lisse avec des cheveux légers et déliés. Ayant un pouvoir traitant plus limité, on peut constater un manque de discipline. Ils sont donc plutôt efficaces sur des cheveux naturels peu sensibilisés.

### La situation en 1999

Finalement, lorsque l'on considère les propriétés de ces deux catégories de polymères, il était tentant de les associer. Les principaux produits sur les marchés mondiaux contiennent donc des associations polymère cationique et silicone. Ceci n'empêche pas de trouver des produits efficaces qui ne contiennent qu'un des deux polymères ou pas du tout : il s'agit toujours de trouver la meilleure adéquation produit/type de cheveux à laver et/ou traiter.

### Autres constituants des shampoings

Les épaississants qui modifient la texture et apportent de la richesse au toucher sont de différents types : gommes naturelles, dérivés de cellulose, polymères carboxyvinyliques, amides grasses, entre autres. Ils permettent de contrôler la viscosité et la stabilité des produits.

Certains sels, chlorure de sodium, citrate de sodium ou d'ammonium sont également efficaces.

Les agents nacrants sont souvent le distéarate d'éthylène glycol ou des alcools gras à longue chaîne.

Les agents séquestrants, sels d'EDTA généralement, sont également présents pour complexer les traces de métaux pouvant nuire à la stabilité de la couleur ou du parfum du produit.

Les conservateurs doivent empêcher et inhiber toute contamination bactériologique, non seulement pendant la fabrication, le stockage, mais aussi pendant l'utilisation du shampooing.

### Les actifs antipelluculaires

Leur nombre est limité et les deux les plus utilisés sont les :

- pyridinethione de zinc (zinc omadine),

- 1-hydroxy-4-méthyl-6-triméthyl pentyl 2 -pyridone, sel de monoéthanol amine (piroctone olamine).

Le sulfure de sélénium et le ketocanazole sont encore peu utilisés.

Ils s'attaquent au *Pityrosporum ovale*, une levure dont le développement anarchique provoque un excès de desquamation du cuir chevelu.

### Cas des shampoings pour enfants

Auparavant, une déconcentration des shampoings pour adultes et la présence d'un dérivé d'imidazoline (N-cocoylamidoéthyl, N-éthoxycarboxyméthyl glycinate de sodium) permettait d'obtenir un shampooing doux.

Pour les rendre encore plus doux et notamment vis-à-vis des yeux, l'inhibition de l'agressivité du tensioactif anionique est obtenue par l'ajout de 6 à 10 % de tensioactif non ionique tel que mono diglycérides de coprah oxyéthylénés (30 moles), de mélange de glycérides de palme oxyéthylénés (200 moles) et de coprah oxyéthyléné (7 moles) ou encore de monolaurate de sorbitane oxyéthyléné (20 moles).

Le mécanisme d'action semble résulter de réarrangements moléculaires provoquant la formation de micelles plus grosses avec un pouvoir d'adsorption quasiment nul ou très faible vis-à-vis des protéines, moins agressives vis-à-vis de la muqueuse oculaire et diminuant forte-

ment l'inconfort par picotement, l'irritation et le larmolement.

## Exemples de formules de shampooings

### Pour cheveux naturels ou peu sensibilisés

	%	%
Lauryl éther (2,2 moles oxyde d'éthylène)		
sulfate de sodium	16,0	20,0
Cocoyl amidopropyl bétaine	2,0	2,5
Polyquaternium 10	0,25	
Diméthicone (silicone PDMS de PM 250 000)		2,0
Mono-isopranolamide d'acide gras de coprah	3,0	1,5
Distéarate d'éthylène glycol	2,0	2,0
Conservateurs	0,4	0,5
Parfum	0,5	0,5
Eau QS 100 PH ajusté entre 5,5 et 7,0		

### Pour cheveux secs ou abîmés

	%	%
Lauryl éther (2,2 moles oxyde d'éthylène)		
sulfate de sodium	16,0	12,0
Lauryl sulfate d'ammonium		8,0
Cocoylamidopropyl- bétaine	2,0	
Polyquaternium 10	0,8	
Chlorure d'hydroxypropyl guar triméthyl ammonium		0,15
Diméthicone (silicone PDMS de PM 250 000)		2,0
Mono-isopranolamide d'acide gras de coprah	2,0	1,0
Distéarate d'éthylène glycol	2,0	2,0
Conservateurs	0,5	0,5
Parfum	0,5	0,5
Eau QS 100 PH ajusté entre 5,5 et 7,0		

## Le développement d'un shampooing

La mise au point d'un shampooing nécessite plusieurs étapes :

### 1. La vérification de l'innocuité

D'abord, il s'agit de sélectionner les matières premières, tant pour leur innocuité vis-à-vis de l'homme, mais aussi de l'environnement.

Différents tests peuvent ensuite être effectués sur le produit fini comme des tests d'irritation cutanée (patch-tests) ou par des méthodes alternatives, remplaçant les tests sur animaux et des tests sur volontaires pour vérifier la bonne tolérance.

### 2. Les tests in vivo

L'appréciation des performances du produit au cours de la formulation est faite à l'aide de tests sur des modèles volontaires. On compare le produit à des produits de référence en effectuant des essais par demi-têtes un côté avec le nouveau produit, un côté avec la référence.

Les critères d'appréciation concernent les qualités d'usage, le pouvoir moussant (développement de la mousse, abondance, rinçabilité) et le parfum, les propriétés cosmétiques et coiffantes sur cheveux mouillés (démêlage, douceur, souplesse des cheveux, facilité de coiffage) et les résultats sur cheveux séchés (volume, mise en place et tenue, brillance).

### 3. La mise en évidence et la vérification des propriétés revendiquées

Pour vérifier l'adéquation avec les objectifs fixés, des tests métrologiques sont effectués pour vérifier :

- le pouvoir lavant,
- l'amélioration de la résistance des cheveux (casse au brossage, résistance à la traction),
- la brillance (photogoniométrie), etc.

Ces tests sont réalisés sur mèches ou sur perruque de laboratoire et nécessitent des appareillages perfectionnés.

### 4. Les tests consommateurs

Finalement, le juge suprême est le consommateur qui va tester le produit à domicile pendant une période d'environ 3 semaines permettant ainsi de 5 à 10 utilisations. Le recueil des avis permet de conforter les résultats des laboratoires ou bien de conduire à des modifications (cela arrive !).

Des tests sont également réalisés dans les salons de coiffure.

## Conclusion

Il existe une très grande variété de shampooings car il n'existe pas deux chevelures identiques : la qualité des cheveux, la nature du cuir chevelu, les habitudes de soin, les modes de coiffage, les perturbations éventuelles au cours de la vie font que les besoins sont très divers.

Les laboratoires continuent inlassablement à construire de nouveaux produits, à améliorer les produits existants, à rechercher de nouvelles associations de molécules apportant toujours plus d'innocuité en respectant l'environnement.

L'enjeu économique est important. Si, dans les pays les plus évolués, le nombre d'unités vendues augmente faiblement chaque année, en revanche des pays « neufs » sont en cours de « conquête » (Asie, pays de l'Est de l'Europe) car les besoins existent partout dans le monde.

## Références

- C. Zviak, *Science des traitements capillaires*, Ed. Masson, 1988.
- Attwood D., Florence A.T., *Surfactant systems*, Ed. Chapman and Hall, 1983.
- Puisieux F., Seiller M., Agents de surface et émulsion, *Galenica*, vol. 5, Ed. Technique et Documentation Lavoisier, 1983.
- Harvy R.G., Wilkinson J.B., Moore R.J., *Harry's Cosmetology*, Ed. Longman Scientific and Technical, 1982.
- Hunting A.L.L., *Encyclopedia of shampoo ingredients*, Ed. Micelle Press, 1983.
- Rieger M.M., Surfactants in cosmetics, *Surfactant Science Series*, vol. 16, Ed. Marcel Dekker, 1985.
- Linfield W.L., Anionic surfactants part 1 et 2, *Surfactant Science Series*, vol. 7, Ed. Marcel Dekker, 1976.
- Gloxhuber C., *Anionic surfactants*, vol. 10, Ed. Marcel Dekker, 1980.
- Lucassen Reynders E.H., Anionic surfactants, *Surfactant Science Series*, vol. 11, Ed. Marcel Dekker, 1981.
- Schick M.J., Nonionic surfactants, *Surfactant Science Series*, vol. 23, Ed. Marcel Dekker, 1987.
- Cutler W.G., Kisse E., Detergency ; Theory and Technology, *Surfactant Science Series*, vol. 20, Ed. Marcel Dekker, 1987.