

La rhéologie

Un outil précieux pour la formulation cosmétique

Paul Reeve et Sonia Amigoni

Résumé

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation des fluides non idéaux. Les expériences d'étude de l'écoulement et de la visco-élasticité des échantillons permettent de relier leur composition à l'étude sensorielle du cosméticien. À travers l'exemple précis de quatre crèmes solaires de consistance différente, cet article met en évidence l'utilité de leur caractérisation rhéologique pour l'évaluation de leur stabilité dans le temps et aux écarts de température, pour leur domaine d'utilisation et le choix du packaging. La connaissance précise de certains paramètres déterminés par des modèles mathématiques permet d'utiliser cette technique aussi bien en recherche, en développement, qu'en contrôle qualité.

Mots-clés

Rhéologie, cosmétique, déformation, écoulement, visco-élasticité.

Abstract

Rheology: a precious tool for cosmetic formulation

Rheology is the study of the flow and deformation of non-ideal fluids. Studies of the flow and visco-elasticity of materials opens the way to linking the composition to the cosmetic "feel" of the sample. Through specific examples using four sun creams having different consistencies, the use of rheological characterization to determine stability over time and with varying temperature is illustrated, covering use conditions and the choice of packaging. Knowing certain specific parameters which can be determined by mathematical modelling allows these techniques to be used for research, development, or quality control.

Keywords

Rheology, cosmetics, strain, flow, visco-elasticity.

La formulation cosmétique trouve sa source dans les pratiques ancestrales. Anciennement, les formules restaient simples et le savoir-faire pour leur élaboration était basé sur une démarche essai/erreur qui s'appuyait essentiellement sur une évaluation sensorielle. Dès la deuxième moitié du XX^e siècle, avec l'apparition des nouvelles pratiques expérimentales (émulsion, micro-émulsions, mousses, nanoparticules...) et de nouvelles méthodes de caractérisation, la formulation en général et la formulation cosmétique en particulier se systématisent et deviennent les « sciences du mélange ». La rhéologie, reliée à la composition et à l'évaluation sensorielle des formules, permet alors de prévoir le comportement des produits à l'application, au stockage et d'anticiper leur stabilité : autant de données primordiales pour une meilleure efficacité dans le contrôle et l'élaboration des formules et pour un paramétrage des pratiques empiriques.

Cette technique s'inspire de la déformation des systèmes idéaux qui est décrite par des équations linéaires (figure 1). La loi de Newton (1643-1727) pour les liquides parfaits stipule que la vitesse de déformation d'un liquide (sous-entendu l'écoulement) est liée à sa viscosité et à la contrainte (force) qui lui est appliquée. L'équation de Hooke (1635-1703) pour les solides parfaits est relative à leur déformation qui est fonction de la contrainte (ou force) imposée et du module élastique.

Cependant, la réalité du cosméticien est beaucoup plus complexe et les systèmes idéaux sont une exception. La « rhéologie », terme inventé en 1920 par le scientifique américain Eugène Bingham (1878-1945), signifie « science de l'écoulement » et par extension de la déformation ; elle permet de caractériser les comportements intermédiaires (entre

Équation de Newton	Équation de Hooke
$\tau = \eta \times \dot{\gamma}$	$\tau = G \times \gamma$
τ est la contrainte ou force de cisaillement (Pa)	τ est la contrainte ou force de cisaillement (Pa)
η est la viscosité de la formule (Pa.s)	G est le module élastique de la formulation (Pa)
$\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement ou vitesse de déformation (s^{-1})	γ est la déformation (%)

Figure 1 - Les équations linéaires de comportement.

liquide et solide). Un rhéomètre (appareil de mesure) va créer des perturbations mécaniques au sein du fluide et enregistrer sa réponse (déformation, écoulement...). Celle-ci est fonction bien sûr de la force appliquée et de la nature de la perturbation mais surtout de la composition de l'échantillon. Il est ainsi possible de déterminer l'influence des différents constituants d'un fluide et de leurs interactions sur ses propriétés mécaniques. Les sensations de consistance, élasticité, épaissement ou fluidification pourront être paramétrées et traduites par des courbes de comportement grâce à des appareils qui reproduisent les perturbations appliquées aux fluides au cours de l'application [1]. Les plus utilisés en cosmétique sont des rhéomètres rotatoires et oscillatoires à contrainte imposée, bien que les modèles à déformation imposée soient aussi disponibles (figure 2). Ils sont constitués d'une partie inférieure statique sur ou dans laquelle est déposé l'échantillon et d'un rotor mobile au-dessus. Les mobiles sont soit des cônes (système cône/plan), soit des plans (système de plans parallèles) ou des cylindres (systèmes de cylindres coaxiaux). Le domaine d'utilisation



Figure 2 - Rhéomètre à contrainte imposée utilisé pour l'étude et permettant des mesures rotatoires et oscillatoires.

de chaque mobile est fixé par la consistance et la nature des échantillons (tableau I). Un pallier à air autorise le contrôle parfait de la force de la perturbation imposée par le rotor, contrairement aux viscosimètres qui ne maîtrisent que la vitesse de rotation de celui-ci.

Après une explication des différents paramètres mesurés en rhéologie, nous verrons comment la rhéologie s'intègre au travail des cosméticiens à travers la littérature, mais aussi grâce à l'étude de quatre produits solaires que nous avons sélectionnés dont les compositions et les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II. Le comportement rhéologique d'une formulation est obtenu par deux grands types d'expériences.

Les différentes études réalisées

Les expériences d'écoulement

Les expériences d'écoulement se basent sur la loi de Newton et sollicitent le caractère liquide des échantillons. Elles permettent de mettre en évidence l'incidence de la composition de la formulation sur sa vitesse de déformation. L'échantillon, dans l'entrefer du système de mesure du rhéomètre, subit des perturbations mécaniques circulaires imposées par la rotation du mobile : il est cisailé. Ce cisaillement est caractérisé par un gradient de vitesse (s^{-1}) et une force (ou contrainte) (Pa) qui est fonction de sa nature intrinsèque et de sa consistance ou plutôt de sa viscosité (Pa.s). Si la contrainte est imposée par l'appareil, le gradient de vitesse est mesuré et inversement. L'augmentation de la force

ou de la vitesse de ce cisaillement provoque l'écoulement de l'échantillon, c'est-à-dire la diminution de sa viscosité pour la plupart des formulations cosmétiques ; c'est le caractère rhéofluidifiant des échantillons non newtoniens (nous n'aborderons pas le cas ici des échantillons rhéo-épaississants dont la viscosité augmente avec le cisaillement). Chaque point est obtenu avec le même temps de cisaillement de quelques secondes (1 à 5 s) (sauf pour les très faibles cisaillements pour lesquels les points sont quelque fois obtenus en quelques minutes). Il en résulte une courbe qui peut s'exprimer sous plusieurs formes différentes : soit de la viscosité en fonction du gradient de vitesse, soit la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse, soit de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement (figure 3). Chaque représentation donne des informations différentes.

Généralement dans les livres de rhéologie, on trouve la représentation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse (figure 3a) ; mais en pratique, les professionnels préfèrent représenter les données sous la forme de la viscosité en fonction du gradient de vitesse (figure 3b) ou de la viscosité en fonction de la contrainte (figure 3c). Les allures de courbes sont traduites en comportements en fonction de la gamme de gradients de vitesse considérée (figure 4).

Pour un fluide newtonien, la viscosité est constante quelle que soit la valeur du gradient de vitesse : le rhéogramme obtenu est donc une droite. Pour les fluides non idéaux, certains paramètres sont remarquables :

- l'allure de la courbe dénote un caractère plus ou moins rhéofluidifiant (caractérisé par l'indice n obtenu par modélisation (figure 5)) ;
- le seuil d'écoulement (point à partir duquel la formulation s'écoule et sa viscosité diminue (figure 3c) pour les échantillons dits plastiques également appelé seuil d'écoulement apparent pour les échantillons pseudoplastiques ;
- le plateau newtonien (partie de courbe aux faibles gradients de vitesse ou faibles valeurs de contrainte, où la viscosité du fluide est constante, caractérisée par extrapolation par la valeur de la viscosité à cisaillement nul notée η_0) pour les produits pseudoplastiques ;
- ainsi que la viscosité à gradient de vitesse infini notée η_∞ (souvent donnée par extrapolation grâce au modèle de Cross).

Tableau I - Les différents systèmes de mesures.

Mobile/plateaux	Domaines d'utilisation	Variables
Cylindres coaxiaux 	Formulations fluides et suspensions de particules micrométriques	<u>Diamètre</u> du cylindre interne (D_i) par rapport au cylindre externe (D_e). Généralement $D_i/D_e > 0,95$. Doit être élargi pour les fluides les plus consistants
Système cône/plan diamètre angle entrefer	Consistances intermédiaires Pas adapté pour les suspensions de particules micrométriques	<u>Diamètre</u> : + large pour des consistances + faibles <u>Matière</u> : inox pour les viscosité intermédiaires ; aluminium ou acrylique pour des études plus fines <u>Angle</u> : plus l'angle est faible, plus les valeurs de cisaillement possibles sont élevées <u>Entrefer</u> : souvent de l'ordre de 20-150 μm
Système plan/plan diamètre entrefer	Fortes consistances et suspensions de particules micrométriques	<u>Diamètre</u> : plus large pour des consistances moins importantes <u>Matière</u> : inox pour les viscosité intermédiaires ; aluminium ou acrylique pour des études plus fines <u>Entrefer</u> : souvent de l'ordre de 100 μm mais peut être augmenté si la consistance de la formulation est importante. Quand présence de particules, l'entrefer doit être au moins dix fois plus grand que leur diamètre moyen

Tableau II - Description des formulations solaires testées.

Légende formules : **filtres UV**, **tensioactifs (stabilisants)**, **polymères modificateurs de rhéologie**, **gommés (structures données figure 9)**, eau (Aqua), phase grasse, antioxydants, parfums...

(*viscosité à 10 s⁻¹ ; **viscosité à 5 000 s⁻¹ ; ***déterminée par le modèle de Cross).

Réf. crème	Formule	Description (IP = indice de protection)	η_1^* (mPa.s)	η_2^{**} (mPa.s)	η_{∞}^{***} (Pa.s)
1	Aqua, Ethylhexyl Methoxycinnamate , Glycerin, Butyl Methoxydibenzoylmethane , Alcohol Denat., Titanium Dioxide , Butylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate, C12-15 Alkyl Benzoate, Dibutyl adipate, Glyceryl Stearate Citrate, Dicaprylyl ether, Ethylhexyl Triazone , Stearyl alcohol, Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine , Hydrogenated Coco-Glycerides, Tocopheryl Acetate, glucosylrutin, isoquercitrin, Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearate , VP/Hexadecene Copolymer , Xanthan Gum , Citric Acid, Trisodium EDTA, Sodium Citrate, Trimethoxycaprylylsilane, Ethylhexylglycerin, Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Limonene, Linalool, geraniol	Crème en pompe IP 30 (TiO ₂)	6 609	63,6	0,027
2	Aqua, C12-15 Alkyl Benzoate, Glycerin, Butylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate, Ceteareth-20 , Glyceryl Stearate, Ethylhexyl Triazone , Butyl Methoxydibenzoylmethane , Taurine, Tocopheryl Acetate, Sodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate , PVP/Hexadecene Copolymer , Ceteareth-12 , Cetyl Palmitate, Cetearyl Alcohol, caprylyl glycol, Ethylhexylglycerine, Trisodium EDTA, Sodium Citrate, Citric Acid, Phenoxyethanol, Methylparaben, Linalool, Benzyl Benzoate, Benzyl Salicylate, Hydroxyisohexyl 3-Cyclohexene Carboxaldehyde, Alpha-isomethyl Ionone, Eugenol, Butylphenyl Methylpropional, hydroxycitronellal, geraniol, Limonene, Citronellol, Coumarine, Parfum	Lait en spray IP 6	6	-	0,004
3	Aqua, Ethylhexyl Methoxycinnamate , Butylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate, Alcohol Denat., Butyl Methoxydibenzoylmethane , Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate , Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine , C18-36 Acid Triglyceride, Ceteareth-20 , Glycerin, VP/Hexadecene Copolymer , Tocopheryl Acetate, Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer , Ethylhexyl Triazone , Propylparaben, Diethylhexyl Butamido Triazone , Glyceryl Stearate Citrate, Phenoxyethanol, Methylparaben, Trisodium EDTA, BHT, Parfum	Lait en spray IP 30	1407	66,7	0,059
4	Aqua, Butylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate, C12-15 Alkyl Benzoate, Glycerin, Alcohol Denat., Butyl Methoxydibenzoylmethane , Dicaprylyl Carbonate, Glyceryl Stearate Citrate, Ethylhexyl Triazone , Titanium Dioxide , Hydrogenated Coco-Glycerides, Myristyl Myristate, Tocopheryl Acetate, Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine , Diethylhexyl Butamido Triazone , Stearyl Alcohol, VP/Hexadecene Copolymer , Xanthan Gum , PEG-40 Trisodium EDTA, Sodium Citrate, Sodium Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer , Citric Acid, Trimethoxycaprylylsilane, Ethylhexylglycerin, Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Limonene, Linalool, Benzyl Benzoate, Hydroxyisohexyl 3-Cyclohexene Carboxaldehyde, Hexyl Cinnamal, Benzyl Salicylate, Eugenol, Butylphenyl Methylpropional, Alpha-Isomethyl Ionone, Citronellol, Coumarin, Parfum	Crème en bouteille souple IP 40 (TiO ₂)	3 178	38,0	0,015

Quand plusieurs formulations sont comparées, la hauteur relative de chaque courbe reflète la consistance de chacune : plus la courbe est haute, plus l'échantillon est consistant (cf figure 3).

Des modèles mathématiques permettent d'adapter des comportements idéaux suivant les allures de courbes. Généralement, on choisit le modèle qui donne une courbe théorique la plus proche de la courbe expérimentale en fonction des valeurs de paramètres que l'on veut obtenir. Par exemple, le modèle d'Herschel-Bulkley ($\tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^{n-1}$) donne la valeur de contrainte seuil (τ_c) et l'indice de rhéofluidification (n). Le modèle de Cross [$(\eta_0 - \eta)/(\eta - \eta_{\infty}) = (k\dot{\gamma})^n$] donne quant à lui les valeurs de viscosité à cisaillement infini (η_{∞}) ou à cisaillement nul (η_0) ainsi que l'indice de rhéofluidification (n) (figure 5).

Une propriété également intéressante est le comportement des fluides par application d'un cisaillement de valeur constante pendant un temps donné. Dans certains cas, la viscosité varie avec le temps ; si elle décroît le fluide est dit thixotrope si la valeur de la viscosité initiale est récupérée après un temps de repos. La courbe aller-retour d'écoulement est alors une hystérésis avec la descente au-dessous

de la montée comme le montre l'expérience réalisée pour la crème 4 (figure 6). L'aire comprise entre les deux est proportionnelle à l'ampleur de cette propriété.

Les formulations 1, 3 et 4 choisies pour cette étude sont pseudoplastiques et possèdent un plateau newtonien pour les faibles gradients de vitesse. Le seuil d'écoulement apparent est très élevé pour la crème 1 distribuée à l'aide d'une pompe (100 Pa) et le plateau newtonien très large, ce qui suppose un nombre important d'interactions fortes dans la formule. La crème 4 en bouteille souple a un seuil d'écoulement apparent moins élevé (10 Pa) et une fluidification plus rapide pour les hautes valeurs de gradient de vitesse. Les laits en spray sont les moins consistants et, alors que le lait 3 garde un caractère rhéofluidifiant et pseudoplastique, l'échantillon 2 a un comportement que l'on peut qualifier de newtonien sur toute la gamme de gradients de vitesses.

Les expériences de visco-élasticité : déformation

On analyse de cette façon les différentes composantes des produits : la part de viscosité (caractère liquide) et la part d'élasticité (caractère solide) dues à des interactions plus ou

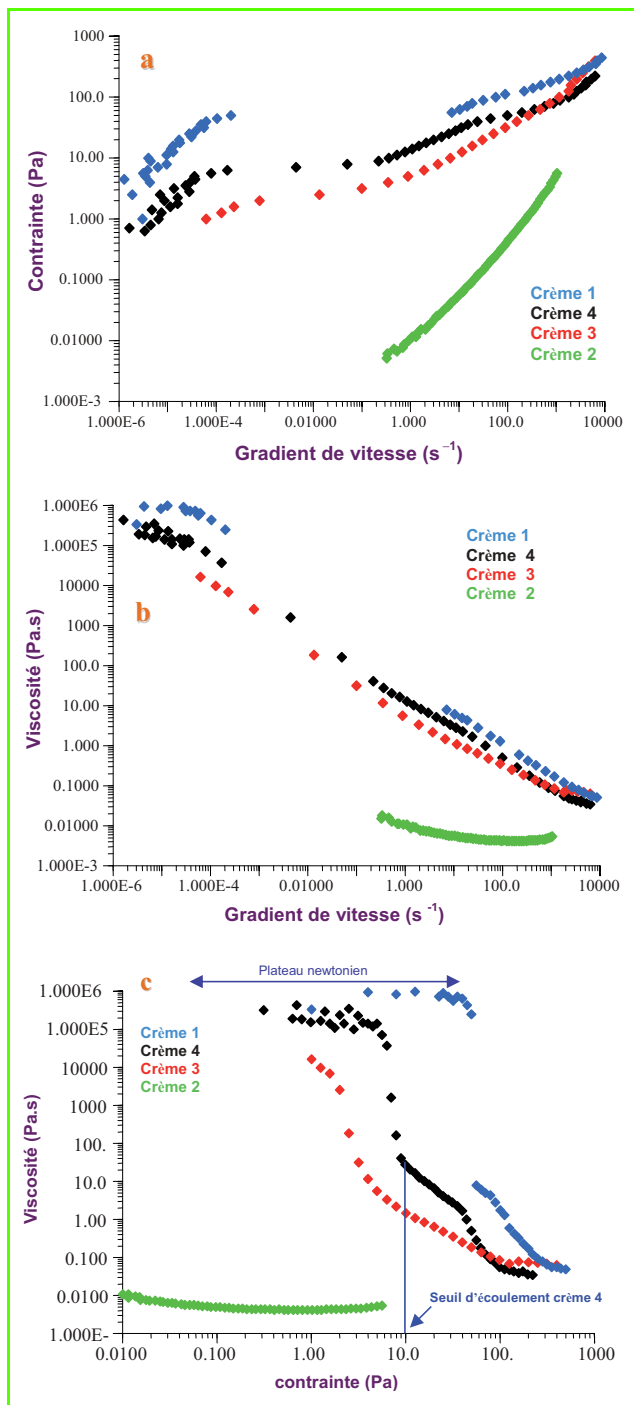


Figure 3 - Représentation des courbes d'écoulement des quatre échantillons choisis en fonction de différents paramètres.

moins fortes et nombreuses entre les différents constituants des échantillons. Elles permettent la mise en évidence du caractère intermédiaire visco-élastique de la plupart des formulations cosmétiques. Le profil d'écoulement mis en évidence précédemment va pouvoir être justifié par l'existence d'interactions plus ou moins fortes (seuil d'écoulement, résistance à l'étalement, caractère gel...).

Le rotor ne tourne plus mais oscille au sein du fluide. Il est possible de faire varier la fréquence et l'amplitude de ces oscillations. Le module élastique G de la loi de Hooke rend compte du type de déformation adopté par l'échantillon ; il se compose d'un module de perte ou liquide G'' et d'un module élastique ou solide dit module de conservation G' . Leur évolution

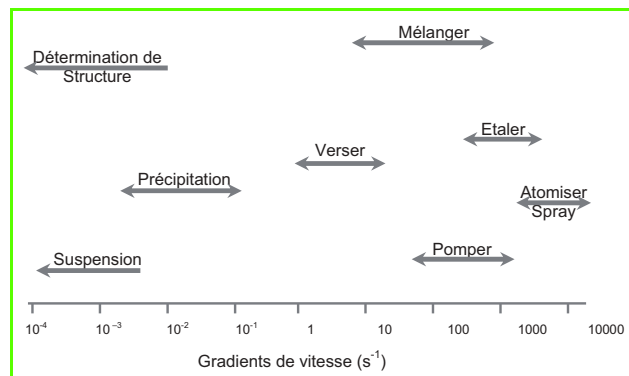


Figure 4 - Les gradients de vitesses correspondant aux actions courantes susceptibles d'être appliquées sur les formulations cosmétiques.

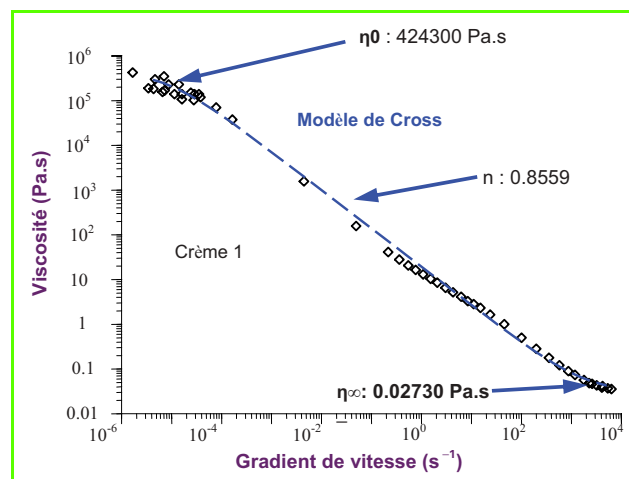


Figure 5 - Utilisation du modèle de Cross pour la détermination de certains paramètres : viscosité à cisaillement nul, viscosité à cisaillement infini, indice de rhéofluidification.

lution est visualisée sur deux courbes distinctes en fonction du paramètre qui varie (amplitude ou fréquence des oscillations par exemple). Le principe de ces expériences impose de travailler dans un domaine d'amplitude d'oscillation qui ne provoque pas la perte des interactions responsables du caractère solide des échantillons. Une première expérience en amplitude croissante détermine ce domaine de perturbation correspondant à un caractère viscoélastique constant (G' et G'' constants) que l'on appelle domaine de visco-élasticité linéaire (figure 7).

Une fois que celui-ci est déterminé, une expérience en fréquence avec une amplitude de signal fixée choisie dans ce domaine rend compte de la force et du nombre des interactions entre les différents constituants. Des temps de relaxation (fréquences pour lesquelles $G' = G''$ ou alors la courbe décrivant G' atteint un maximum au même moment où G'' décrit un point d'inflexion) sont déterminés et correspondent au temps que met chaque interaction à se régénérer après la perturbation oscillatoire. Plus ce temps est court, plus l'interaction est forte et le caractère élastique marqué. Si au début de l'expérience $G' > G''$, il s'agit alors d'un solide viscoélastique ou solide de Voigt. En revanche, si $G'' > G'$, on a alors affaire à un liquide dit liquide visco-élastique de Maxwell (figure 8). Les échantillons testés ont tous un caractère solide au repos ($G' > G''$). Le temps de relaxation de la crème 3 est de 0,1 s, c'est le seul mis en évidence par les conditions expérimentales choisies ici.

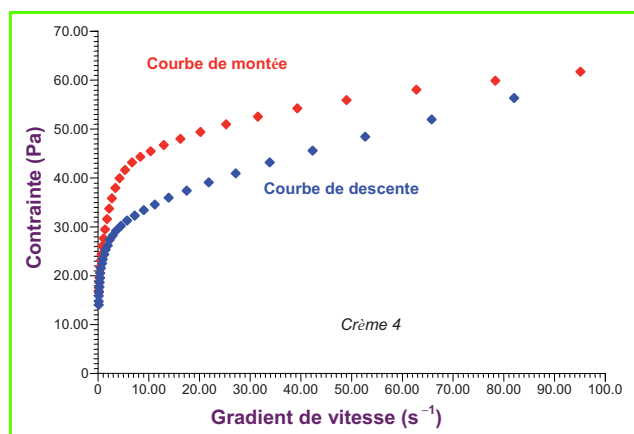


Figure 6 - Mise en évidence du phénomène de thixotropie : courbe de montée au-dessus de la courbe de descente.

À fréquence de signal constante, la variation de l'amplitude de l'oscillation donne le domaine de visco-élasticité linéaire mais permet aussi d'accéder au seuil d'écoulement (qui correspond au point juste avant $G' = G''$). Ainsi pour la crème 4, celui-ci a la même valeur que celui mesuré au cours des expériences d'écoulement (10 Pa, figure 7). À amplitude et fréquence constantes, le balayage en température donne les points de gel ou les températures de fluidification. Le balayage en temps permet de caractériser la thixotropie : seule l'évolution du module G' est visualisée après un cisaillement constant pendant un certain temps. La récupération de la valeur initiale (avant cisaillement) de G' atteste d'un retour au repos de l'échantillon testé [1-2].

La mise en œuvre de ces expériences est relativement simple et rapide. Les informations obtenues, étroitement liées à l'étude sensorielle du cosméticien et au comportement souhaité pour le produit au cours de l'application vont être d'une aide précieuse autant au cours de l'élaboration de la formule que pour le choix du packaging...

Les informations précieuses pour le cosméticien

Au cours de la fabrication

Pendant son élaboration à l'échelle industrielle, la crème ou le lait cosmétique vont être soumis à d'importantes perturbations mécaniques. En effet, ils sont acheminés par des tuyaux vers des mélangeurs ou vers des cuves de stockage. Dans un premier temps, afin de prévoir la puissance nécessaire pour les pompes qui vont permettre cet acheminement et le dimensionnement des tuyaux qui vont les transporter, il faut connaître la viscosité de ces produits à fort et à faible cisaillements (tableau II). Il faut s'assurer de plus que la force des perturbations mécaniques qui lui seront appliquées ne conduira pas à sa déstructuration. Afin de vérifier ce point, un échantillon est soumis et étudié à une force de cisaillement qui correspond aux contraintes mécaniques attendues lors de la fabrication. Son comportement et ses propriétés après cisaillement peuvent être comparés avec ses caractéristiques initiales. Lors du remplissage des flacons, bouteilles..., la crème passe par des vannes et subit de fortes pressions ; si elle est thixotrope, il faut s'assurer au préalable de son temps de reprise de façon à être sûr que le consommateur trouvera la formulation attendue. Ainsi, des expériences d'oscillation dans le temps après une forte perturbation donneront une idée du temps nécessaire pour que G' retrouve sa valeur initiale.

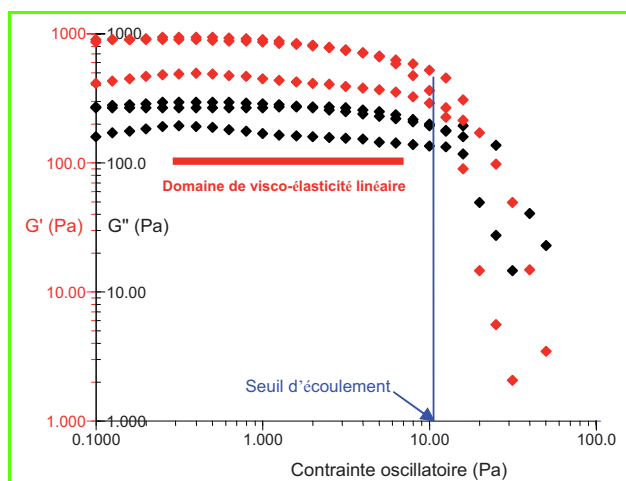


Figure 7 - Expérience d'oscillation en amplitude (contrainte oscillatoire) pour déterminer le domaine de visco-élasticité linéaire et le seuil d'écoulement pour la crème 4.

Les différentes facettes de la stabilité des formulations cosmétiques

Une formulation cosmétique sera transportée, stockée de nombreux mois et utilisée plusieurs fois au cours de son existence. Un lait pour le corps non homogène ou une crème de nuit dont les phases se seraient séparées ne sont pas acceptés par le consommateur. Pour la plupart des formulations, la notion de stabilité passe par la prévention du crémage, de la sédimentation ou de la coalescence, caractéristiques de la déstabilisation des émulsions ou des suspensions. Le phénomène de floculation (voir encadré 1) [3] peut également être mis en évidence mais ne signifie pas forcément une déstabilisation.

Les produits solaires que nous avons analysés sont des suspensions lorsqu'ils contiennent des particules d'oxyde de titane (écrans UV minéraux) (échantillons 1 et 4) ou des émulsions lorsqu'ils contiennent des écrans UV organiques (échantillons 2 et 3).

Stabilité dans le temps (au transport, au stockage et aux différents prélèvements)

Un produit cosmétique a généralement une durée de vie de trente mois avant ouverture et six à douze mois une fois

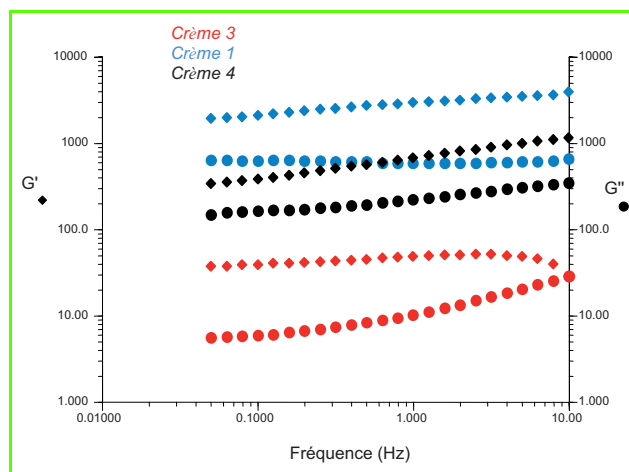


Figure 8 - Analyse en fréquence des échantillons les plus consistants.

ouvert. La principale difficulté est de transposer la validité des tests mécaniques réalisés sur quelques minutes à ces durées beaucoup plus importantes. Plusieurs méthodes sont employées pour prédire ces phénomènes, comme par exemple l'application de forces centrifuges importantes pour détecter la séparation de phases ou alors la soumission des émulsions à de fortes vibrations et la visualisation des phénomènes occasionnés par microscopie. Ces techniques sont lourdes et posent un problème pour leur transposition à long terme. La rhéologie apporte certaines réponses par une série de tests et le contrôle de quelques paramètres rhéologiques.

Les paramètres contrôlés en écoulement sont les viscosités à cisaillement nul et à cisaillement infini (cf. *tableau II*). La première donne une idée de sa stabilité au repos ; plus elle est élevée, plus les chances d'avoir une crème stable sont grandes. Parmi les crèmes testées, celles contenant des particules d'oxyde de titane (échantillons 1 et 4) ont les viscosités à cisaillement nul les plus élevées (de l'ordre de 10^6 Pa.s). Un plateau newtonien élevé, large et un seuil d'écoulement tardif comme pour le cas de la crème 1 sont également des caractéristiques intéressantes mais ne sont pas essentielles. En effet, le lait 2 a une très faible consistance mais un comportement linéaire au gradient de cisaillement et donc une très bonne stabilité dans le temps. À fort gradient de vitesse, il faut que le produit garde une certaine consistance pour ne pas être déstructuré au fur et à mesure des utilisations : c'est le cas des produits testés pour lesquels la viscosité à cisaillement infini est proche de la dernière valeur mesurable sur les courbes d'écoulement (*figure 3*). Pour les produits thixotropes, il faut vérifier le retour à l'état initial de la viscosité.

Par contre, une évolution de ces paramètres (valeur du seuil d'écoulement ou de la viscosité à cisaillement nul) au cours du stockage est synonyme d'un changement de structure de l'émulsion qui peut être signe d'une déstabilisation. La floculation est facilement détectable par une augmentation de la viscosité à cisaillement nul et une diminution du caractère thixotrope. Le phénomène de coalescence, beaucoup plus inquiétant car il est le précurseur de la déstabilisation totale de système (voir *encadré 1*) se détecte très vite par des mesures d'écoulement à des intervalles de temps réguliers au cours du stockage car il provoque une diminution significative des paramètres de la courbe (consistance, viscosité à cisaillement nul, plateau newtonien...).

Les expériences d'oscillation sont les plus utilisées pour prédire la stabilité des formulations. Le phénomène de floculation est bien détecté par une forte augmentation du module élastique G' lors des expériences d'oscillation en amplitude (à fréquence constante). La coalescence est mise en évidence par une décroissance rapide du module élastique avec le temps [4-5].

Pour augmenter les valeurs de viscosité à cisaillement nul ou produire un seuil d'écoulement, des polymères modificateurs de rhéologie sont souvent ajoutés aux formules à hauteur d'environ 1 % en masse (*figure 9*).

On retrouve d'ailleurs certains d'entre eux dans les formules des crèmes que nous avons utilisées pour cette étude : le poly(oxyde d'éthylène), un dérivé de la poly(vinylpyrrolidone), les polyacrylates, qui sont des copolymères dont la fonction acide carboxylique s'ionise pour permettre la solubilisation des macromolécules et l'existence d'interactions hydrophobes entre les chaînes de polymère, les gommes (gomme de xanthane représentée ici), qui s'ionisent également grâce à la présence de fonctions carboxyliques. En règle générale, ils confèrent un certain caractère « gel » aux émulsions qui leur donne une élasticité particulière et empêchent

les phénomènes de déstabilisation irréversibles comme la coalescence en diminuant les mouvements browniens des gouttes en suspension, en diminuant la probabilité de leur contact [6]. La *figure 10* représente par exemple le mode de stabilisation d'un copolymère de type HASE : les segments hydrophobes répartis le long de la chaîne polymère interagissent entre eux pour créer un réseau entre les macromolécules, responsable du caractère gel de la dispersion. Ils interagissent également avec les gouttelettes de phase dispersée et les particules en suspension (pigments, oxydes...) de façon à stabiliser l'ensemble.

Le couplage de la rhéologie avec d'autres techniques analytiques comme la microscopie ou la spectroscopie diélectrique s'est également avéré intéressant pour relier les phénomènes macroscopiques aux variations des paramètres rhéologiques dans le but d'augmenter la rapidité du diagnostic de déstabilisation d'une émulsion ou d'une suspension [7].

Stabilité aux écarts de température

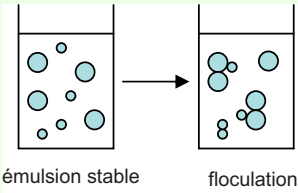
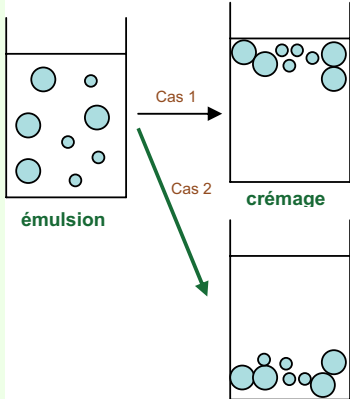
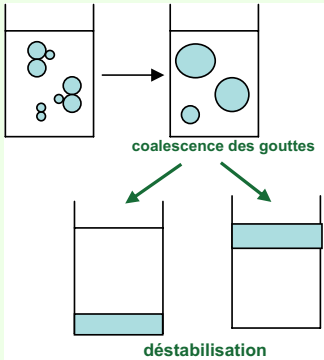
Un test important en rhéologie est la détermination du point de gel d'une formule. En effet, il faut que celle-ci soit fluide lors de son utilisation et non cristallisée. Des expériences d'oscillation à fréquence et amplitude constantes sont réalisées entre - 10 et 50 °C par exemple pour voir dans quel domaine de température les crèmes seront stables et faciles à utiliser. On contrôle l'évolution du module élastique G' . Après le point de gel (vers les plus basses températures), le module solide croît drastiquement attestant d'une solidification de l'échantillon [8]. Pour les produits solaires, il est nécessaire de monter assez haut en température (50 °C) (le produit doit garder ses qualités sur la plage...). Le module élastique doit avoir un comportement constant sur toute la gamme. C'est le cas pour la crème 4 testée sur la plage de températures [10-60 °C] : G' et G'' évoluent peu (*figure 11*).

Pour vérifier la stabilité aux écarts de température dans le temps, l'échantillon est soumis à des cycles de température successifs (- 10 à 50 °C puis retour à température ambiante). À fréquence et amplitude constantes, le module G' est testé sur plusieurs cycles ; si son comportement est constant, l'échantillon sera stable dans le temps [9]. Des expériences comme la superposition temps/température, très utilisée dans le cas de polymères, ne sont pas transposables aux émulsions qui sont des systèmes plus complexes [10].

Application et efficacité

À l'heure actuelle, les produits cosmétiques, grâce aux progrès scientifiques, allient confort, agrément et performance. Suivant l'application, les résultats attendus seront variables. Des laits corporels par exemple doivent avoir une grande fluidité et une grande capacité d'étalement alors que les crèmes de jour sont souvent plus consistantes, s'étaient facilement mais gardent une certaine élasticité à l'étalement pour éviter les coulures. Une étude préliminaire de l'écoulement est nécessaire pour connaître le comportement global du fluide. La valeur du seuil d'écoulement et la thixotropie donneront des informations précieuses, le premier pour la préhension dans le pot ou la bouteille, la deuxième pour le confort à l'étalement. En effet, la propriété de thixotropie donne une fluidité plus importante des formules à l'étalement [11]. Le caractère solide ou élastique plus ou moins marqué donne une « tenue » particulière aux formulations : il empêche les coulures et apporte une résistance à l'étalement qui est souhaitée par les consommateurs, notamment pour les crèmes de jour par exemple. Ainsi, des expériences d'oscillation

Encadré 1 - Les différents phénomènes responsables de la déstabilisation des émulsions [3].

PHÉNOMÈNE	REPRÉSENTATION	RÉVERSIBILITÉ ?
<p>Floculation</p> <p>Agrégation des gouttelettes qui restent associées si une interaction attractive (force de Van der Waals, déplétion ou pontage quand des polymères amphiphiles sont ajoutés pour stabiliser la dispersion) suffisante existe entre elles.</p> <p>La floculation est souvent précurseur de la sédimentation ou du crémage</p>	 <p>émulsion stable floculation</p>	<p>Redispersion possible par apport d'énergie (agitation par exemple) :</p> <p style="text-align: center;">phénomène réversible</p>
<p>Sédimentation-crémage</p> <p>Résultat de la pesanteur : une goutte dispersée moins dense que la phase continue sera dirigée vers le haut (cas 1 : crémage), alors qu'une goutte plus dense sera dirigée vers le bas (cas 2 : sédimentation)</p>	 <p>émulsion Cas 1 crémage</p> <p> Cas 2</p>	<p>Même si aucun phénomène de sédimentation ou de crémage n'est perceptible sur une émulsion conservée hors agitation les gouttes de phase dispersée ne sont pas toujours réparties de façon homogène.</p> <p>Redispersion possible par apport d'énergie (agitation par exemple) :</p> <p style="text-align: center;">phénomène réversible</p>
<p>Coalescence</p> <p>C'est l'inverse de l'étape d'émulsion : deux ou plusieurs gouttes fusionnent pour former une goutte plus grosse et si le phénomène s'amplifie, le système déphase.</p>	 <p>coalescence des gouttes</p> <p>déstabilisation</p>	<p style="text-align: center;">Phénomène irréversible</p> <p>qui est synonyme de la déstabilisation de l'émulsion</p>

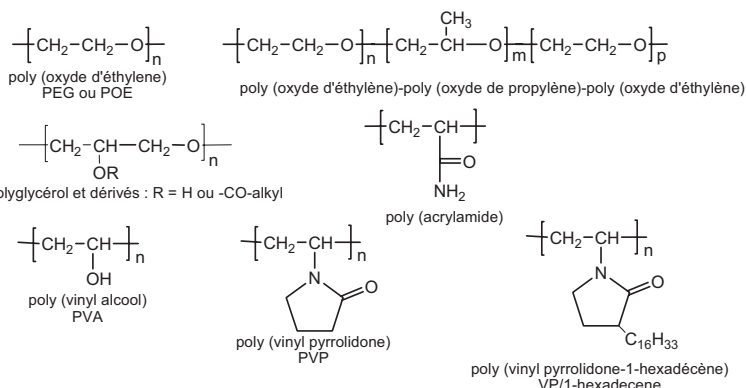
en fréquence dans le domaine de visco-élasticité linéaire permettront de le quantifier. Les crèmes solaires testées ont toutes de très bonnes capacités d'étalement car on observe en écoulement une diminution significative de la viscosité lorsque les gradients de vitesse augmentent. Elles gardent cependant un pouvoir garnissant car pour les fortes valeurs de contrainte, la viscosité se stabilise et le modèle de Cross nous donne des valeurs proches de ces derniers points pour les viscosités infinies. L'échantillon 2 ayant le plus faible indice de protection s'étale très facilement mais n'a aucune consistance au cours de l'étalement et un faible pouvoir garnissant (les valeurs de viscosité sont très faibles sur toute la gamme de gradients de vitesse), ceci est expliqué par le fait que la faible teneur en filtres solaires ne nécessite qu'une concentration en phase grasse minimum, ce qui se traduit en une émulsion de faible consistance. Les crèmes testées sont des fluides corporels et donc susceptibles d'être étalés sur de grandes surfaces. Leur stabilité dans le temps est bonne puisqu'elles ont toutes les caractéristiques nécessaires : seuil d'écoulement, viscosité à cisaillement nul élevée, viscosité à cisaillement infini cohérente. La dispersion pour les suspen-

sions de particules de titane (1 et 4) est homogène puisqu'elles correspondent à de bons profils rhéologiques. Les expériences réalisées en oscillation montrent que le module élastique de ces dernières est très élevé, indiquant une structure suffisamment importante pour maintenir les ingrédients (particules de titane) en suspension dans la matrice.

Ceci est important car, dans le cas des produits solaires, la barrière au rayonnement UV est obtenue grâce à la dispersion de particules d'oxyde de titane au sein de la formule. Cette dispersion doit être homogène et dense pour que la barrière soit la plus efficace possible et doit être conservée à l'étalement. Il a été démontré dans une étude récente sur une dispersion de particules d'oxyde de titane dans des dispersants dérivant de silicones modifiées que les formulations ayant les meilleures propriétés rhéologiques (formules rhéofluidifiantes avec une composante élastique élevée au repos et une bonne stabilité dans le temps) étaient celles présentant la meilleure barrière aux UV [12].

Plusieurs études ont été réalisées pour systématiser la relation entre les sensations que l'on peut éprouver lors de

Polymères modificateurs de rhéologie non ioniques



Polymères modificateurs de rhéologie anioniques

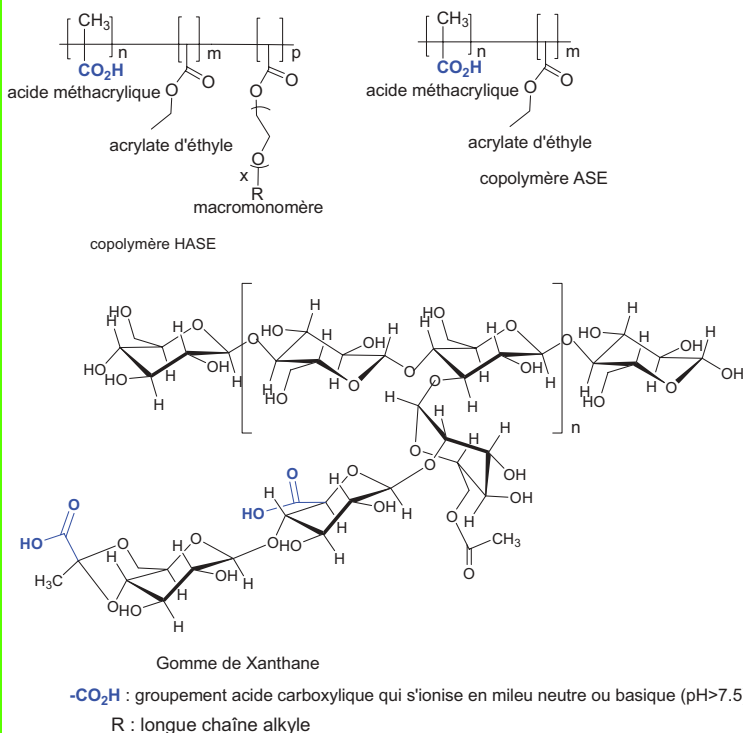


Figure 9 - Quelques structures des polymères modificateurs de rhéologie les plus courants en cosmétique.

l'utilisation de produits cosmétiques et les paramètres rhéologiques. La relation entre la viscosité et la consistance des formules est assez immédiate mais il devrait être possible d'affiner beaucoup plus cette adéquation grâce à la rhéologie. D'après une étude réalisée par R. Brummer et coll., les sensations « agréables » attendues par le consommateur pour un lait pour le corps et pour une crème correspondent à des valeurs de seuil d'écoulement et de viscosité maximale tout à fait différentes lors de l'écoulement [13]. Ce début de résultat amène à penser qu'une étude fine pourrait être réalisée. En effet, une systématisation plus poussée permettrait de traduire directement les besoins des consommateurs pour plus d'efficacité et plus de compatibilité entre les formules et l'application souhaitée. Alors que la rhéologie amène une bonne connaissance de la composition des produits, à l'heure actuelle, la relation entre les sensations et les paramètres rhéologiques n'est pas encore établie [14].

Le packaging

Si la formule est consistante et si elle possède un seuil d'écoulement élevé, elle sera plutôt mise en pot. Si le seuil d'écoulement est plus faible, on a plus de souplesse dans le choix du conditionnement de la formule. Les sprays et les pompes demandent des caractéristiques particulières. En effet, la crème 1 en pompe testée présente une viscosité à cisaillement nul très élevée par rapport aux autres échantillons et une capacité de fluidification très rapide après le seuil apparent d'écoulement tardif (100 Pa) (figure 3c). Le diamètre du tuyau d'acheminement au système de pompage est de 5 mm comme le montre la figure 12. La crème en bouteille souple s'écoule quant à elle beaucoup plus tôt (le seuil apparent d'écoulement est 10 fois moins élevé) bien qu'elle ait une consistance au repos assez proche (figure 2). Les sprays testés ont des consistances plus faibles que les précédentes ; le spray 3 est celui ayant la plus élevée des deux,

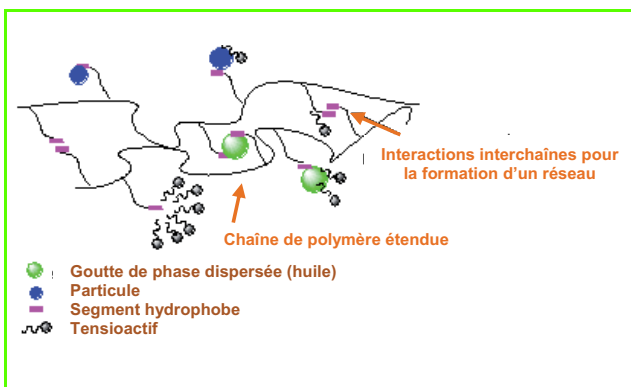


Figure 10 - Exemple de mécanisme d'action des polymères modificateurs de rhéologie de type HASE.

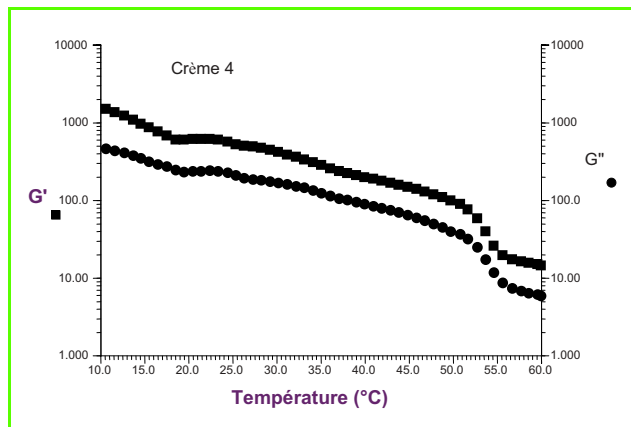


Figure 11 - Expérience d'oscillation avec un balayage en température.

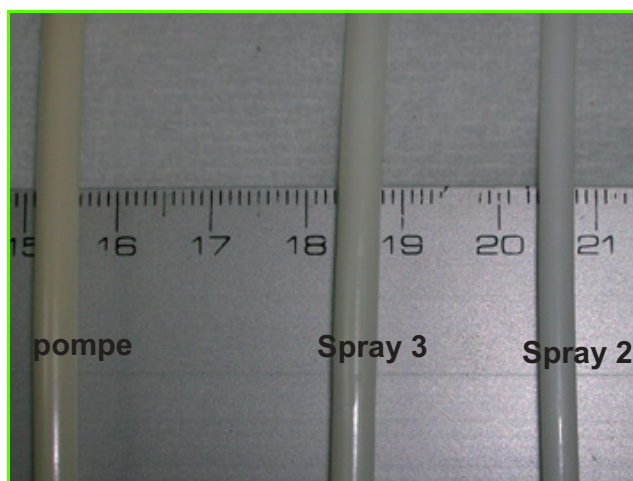


Figure 12 - Diamètre des canules d'acheminement des systèmes de distribution (pompe et spray) des crèmes 1, 2 et 3.

il passe par un tuyau d'acheminement au spray d'un diamètre supérieur par rapport à l'échantillon 2 (5 mm de diamètre pour l'échantillon 3 et 4 mm pour l'échantillon 2 (figure 12)). Le packaging est ainsi totalement adapté aux caractéristiques rhéologiques de chaque échantillon.

La rhéologie supplante maintenant les simples prises de viscosité qui étaient réalisées auparavant. Celles-ci nécessitent cependant moins de précautions...

Comparaison avec la simple prise de viscosité

Validité des mesures et interprétation

La gamme d'utilisation d'un viscosimètre (un « brookfield » par exemple) est beaucoup plus restreinte que celle des rhéomètres : on ne voit qu'une petite partie du comportement global des formulations. Les problèmes peuvent être masqués... L'interprétation des résultats doit donc prendre en compte les domaines de validité de chaque appareil.

Reproductibilité des résultats et prise d'échantillons

Pour une bonne fiabilité et reproductibilité des résultats, une prise d'échantillon rigoureuse est nécessaire. Les rhéomètres nouvelle génération sont des instruments analytiques d'une grande précision qui détectent des changements même très faibles de comportement. L'échantillon doit toujours être prélevé dans les mêmes conditions. Avant de démarrer une expérience, il est nécessaire d'effectuer un précisaillement de l'échantillon de faible amplitude (1,5 Pa en valeur de contrainte imposée par exemple) pendant 2 minutes et d'attendre (20 min environ) l'équilibrage de la température. Ceci permet de s'affranchir de la perturbation de l'échantillon occasionnée par le dépôt de la prise d'essai sur le plateau de mesure.

Recherche de nouvelles formules : les polymères modificateurs de rhéologie

De nos jours, les formulations cosmétiques, et plus particulièrement pour ce qui nous concerne les formulations de produits solaires, font co-exister plusieurs composants et notamment des macromolécules modificateurs de rhéologie et des tensioactifs. Les mécanismes d'association entre les

parties hydrophobes des macromolécules et les chaînes lipophiles des tensioactifs sont bien connus (figure 13). Ils peuvent provoquer dans certains cas une perte de consistance non négligeable.

Beaucoup d'études sont réalisées pour évaluer les proportions adéquates de chaque constituant et leur nature (tensioactifs cationiques, anioniques ou non ioniques...) [15]. Des conditions d'exposition aux UV peuvent également provoquer une baisse de viscosité en dégradant les macromolécules, surtout lorsque sont présentes des particules d'oxyde de titane dans la formule comme cela est le cas pour les protections solaires [16]. Parmi les dispersants classiques utilisés dans les formulations cosmétiques dont certains sont représentés dans la figure 9, on peut distinguer la classe des polymères modificateurs de rhéologie anioniques possédant des groupements acide carboxylique qui s'ionisent à pH basique pour favoriser la solubilisation de la macromolécule dans la formulation. Ces polymères sont notamment les copolymères HASE ou ASE et leur dérivés, très utilisés pour donner un caractère pseudoplastique à la formulation, favorisant ainsi sa stabilité dans le temps [17]. De nombreux travaux de recherche sont développés pour modifier chimiquement ces polymères de façon à les rendre moins sensibles à la présence de tensioactifs ou aux conditions extérieures. L'introduction de chaînes fluorées par exemple pourrait constituer un moyen efficace pour empêcher l'association des segments hydrophobes des copolymères avec les chaînes des tensioactifs et éviter ainsi la perte de consistance des formulations. Ces études sont bien sûr assistées par des tests rhéologiques très poussés qui mettent en évidence les types d'interactions et leur force [18].

Conclusion

La rhéologie fait partie intégrante du travail du cosméticien. Ses informations donnent des éléments précis sur la stabilité des formulations, l'utilisation (crèmes, laits corporels, gels capillaires...) et le packaging. Avec des prises d'échantillons rigoureuses et un choix judicieux des expériences à réaliser, elle donne une dimension scientifique à la formulation. Au cours de cette étude, on a pu montrer que les expériences d'écoulement et d'oscillation peuvent apporter

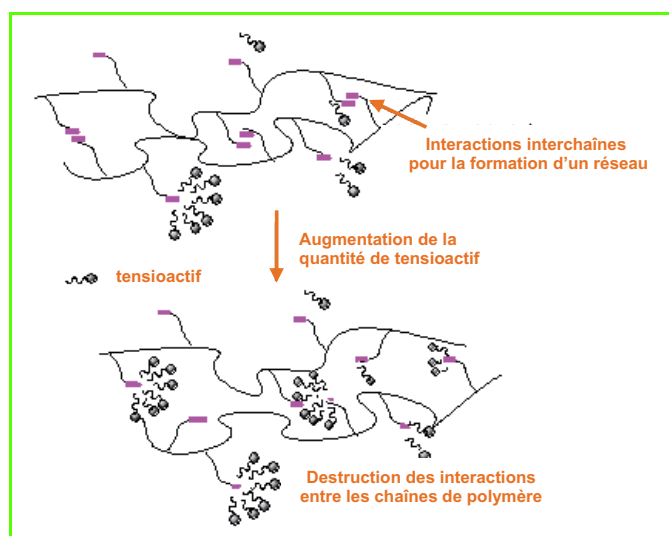


Figure 13 - Associations de tensioactifs avec les macromolécules « modificateurs de rhéologie » et perte de consistance due à la destruction des interactions entre les chaînes de polymère

les mêmes informations ou être complémentaires suivant le caractère que l'on veut mettre en évidence. Ce sont de toute façon des outils qui étayent et paramètrent l'évaluation sensorielle et les approches empirique ou expérimentale du formulateur. La rhéologie accompagne à l'heure actuelle autant le contrôle qualité, le développement que la recherche de nouvelles formulations. Elle apporte également les données nécessaires au dimensionnement au cours de la fabrication et lors du choix du packaging. L'évolution de cette technique ira sûrement vers une cohésion et un rapprochement encore plus étroit de l'expérience et de la technologie.

Remerciements

Les auteurs remercient Serge Gèribaldi, directeur du Laboratoire CMOM, de leur avoir donné l'opportunité de réaliser cette étude synthétique sur la rhéologie, ainsi que Louis Ferrero de Coty-Lancaster et ses collaborateurs pour leur soutien technique et leurs conseils dans cette réalisation.

Références

- [1] Mezger T., *The Rheology-Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*, U. Zorll (ed), Vincentz Verlag Editions, Hannover, **2002**.
- [2] Macosko C.W., *Rheology Principles, Measurements and Applications*, VCH Editions, New York, **1994**.
- [3] Brochette P., *Elaboration et étude des émulsions, Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés*, **1999**, J-2150.
- [4] Tadros T., Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 108-109, p. 227.
- [5] Tadros T., Nestor J., Claire-Taelman M., Smits R., Correlation of the long term physical stability of emulsions, rheological measurements, *Cosmet. Toiletries*, **2004**, 119(2), p. 67.
- [6] Miller D., Löffler M., Rheological effects with a hydrophobically modified polymer, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2006**, 288, p. 165.
- [7] Friedrich S., Brummer R., Wittern K.P., Hochstein B., Dielectric spectroscopy of concentrated cosmetic W/O-emulsions: possibilities to distinguish product changes caused by coalescence, sedimentation and variation of ingredients, *Int. J. Cosmetic Sci.*, **2004**, 26, p. 157.
- [8] Hetzel F., Nielsen J., Weiner S., Brummer R., Dynamic mechanical freezing points of cosmetic o/w emulsion and their stability at low temperature, *Applied Rheology*, **2000**, 10(3), p. 114.
- [9] Brummer R., Hetzel F., Uhlmann R., Griebenow M., Schlesiger V.S., Wittern K.P., Cycles test-a rheological measurement for the thermal stability prediction of cosmetic emulsions, *SOFW J.*, **2001**, 127(11), p. 38.

- [10] Muehlbach M., Brummer R., Eggers R., Study on the transferability of the time temperature superposition principle to emulsions, *Int. J. Cosmetic Sci.*, **2006**, 28, p. 109.
- [11] Mezger T., Schönhaar C., Cosmetic products under rheological aspects, *Seminar Papers of Physica*, Stuttgart, juin **1994**.
- [12] Nasu A., Otsubo Y., Rheology and UV protection properties of suspensions of fine titanium dioxides in a silicone oil, *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 296, p. 558.
- [13] Brummer R., Godersky S., Rheological studies to objectify sensations occurring when cosmetic emulsions are applied to the skin, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1999**, 152, p. 89.
- [14] Wortel V.A.L., Verboom C., Wiechers J.W., Taelman M.-C., Leonard S., Tadros T., Linking sensory and rheology characteristics, *Cosmet. Toiletries*, **2005**, 120(4), p. 57.
- [15] Tsianou M., Alexandridis P., Surfactant-polymer interactions, *Surfactant Science Series, Mixed Surfactant Systems*, 2nd ed, **2005**, 124, p. 657.
- [16] Rossatto V., Picatonotto T., Vione D., Carlotti M.E., Behavior of some rheological modifier used in cosmetics under photocatalytic conditions, *J. Disper. Sci. Technol.*, **2003**, 24(2), p. 259.
- [17] Reeve P., Tepe T., Shulman J., Rheology modifiers and thickeners for liquid detergents, *Surfactant Science Series, Liquid Detergents*, 2nd ed, **2006**, 129, p. 113.
- [18] Berret J.-F., Calvet D., Collet A., Viguier M., Fluorocarbon associative polymers, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 8, p. 296.



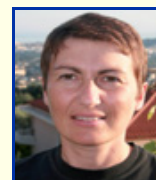
P. Reeve

Paul Reeve

est « research fellow » chez Rohm & Haas France¹.

Sonia Amigoni (auteur correspondant)

est maître de conférences à l'Université de Nice-Sophia Antipolis².



S. Amigoni

¹ Rohm & Haas France, Laboratoires européen, 371 rue L. Van Beethoven, BP 249, Sophia Antipolis - 06565 Valbonne.

Courriel : paba.reeve@gmail.com

² Institut de Chimie de Nice, FR 3037 CNRS, Laboratoire de chimie des matériaux Organiques et métalliques, équipe de Chimie organique aux interfaces, Université de Nice Sophia-Antipolis, UFR des Sciences, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2.
Courriel : amigoni@unice.fr

Catalogue
Qualité pour une recherche de pointe.





Contrat
Qualité sur mesure.

Industrie
Qualité du kilo à la tonne.



Le site web de TCI Europe parle maintenant français! ▶ www.tcifrance.eu

TCI Europe N.V. Freephone: 00800 46 73 86 67 Tel: +32-(0)3-735 07 00 Fax: +32-(0)3-735 07 01 E-mail: sales@tcieurope.eu