



HAL
open science

**Evaluation et compréhension de la structure de
l'émulsifiant et son impact sur les propriétés physiques,
physico-chimiques et sensorielles d'émulsions
cosmétiques**

Daria Terescenco

► **To cite this version:**

Daria Terescenco. Evaluation et compréhension de la structure de l'émulsifiant et son impact sur les propriétés physiques, physico-chimiques et sensorielles d'émulsions cosmétiques. Autre. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMMLH05 . tel-01792505

HAL Id: tel-01792505

<https://theses.hal.science/tel-01792505>

Submitted on 15 May 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité chimie

Préparée au sein de l'Université Le Havre Normandie

Evaluation et compréhension de la structure de l'émulsifiant et son impact sur les propriétés physiques, physico-chimiques et sensorielles d'émulsions cosmétiques

Présentée et soutenue par
Daria TERESCENCO

Thèse soutenue publiquement le 26 février 2018
devant le jury composé de

M. Michel GRISEL	Professeur, Université Le Havre Normandie	Directeur de thèse
Mme. Elisabeth van HECKE	Maître de conférences HDR, Université de Technologie de Compiègne	Rapporteur
Mme. Céline PICARD	Maître de conférences HDR, Université Le Havre Normandie	Co-Directeur de thèse
M. Philippe PICCERELLE	Professeur, Université d'Aix Marseille	Examineur
Mme. Géraldine SAVARY	Maître de conférences HDR, Université Le Havre Normandie	Examineur
Mme. Véronique SCHMITT	Directeur de Recherche CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal	Rapporteur
Mme. Emmanuelle MERAT	Responsable innovation application topique, SEPPIC	Invité

Thèse dirigée par Michel GRISEL et Céline PICARD et encadrée par Géraldine SAVARY, laboratoire URCOM



REMERCIEMENTS

Ce manuscrit de thèse marque la fin de trois années inoubliables passées au sein du laboratoire URCOM, à l'Université le Havre Normandie. Alors qu'il est bien considéré qu'une thèse est un challenge, personnellement j'ai vécu cette expérience comme une des meilleures périodes de ma vie. Et ceci est dû à plusieurs raisons et, plus précisément, à plusieurs personnes que je tiens à remercier.

Je souhaite tout d'abord remercier les membres de mon jury, Mesdames Elisabeth van Hecke et Véronique Schmitt et Monsieur Philippe Piccerelle, qui ont accepté d'évaluer ce travail malgré le délai très court qui leur avait été laissé pour la lecture du manuscrit. La discussion très enrichissante menée lors de la soutenance orale, couplée aux remarques constructives, m'ont permis de m'imprégner de nouvelles approches et hypothèses et de visualiser les perspectives les plus intéressantes de ce travail. J'espère que les conditions météorologiques (notamment le grand froid) ne seront pas le seul souvenir de cette visite au Havre, qui s'efface devant l'accueil très chaleureux de l'équipe « urcomienne ».

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ALGRAAL qui regroupe sept partenaires avec lesquels j'ai eu l'opportunité de travailler : Fermentalg, La Mesta, ENSIACET, INRA, Vegeplast et SEPPIC. Je voudrais remercier toute l'équipe qui a permis l'achèvement réussi de ce projet et, plus particulièrement, SEPPIC, le porteur du projet et notre partenaire le plus proche pendant ces trois ans de thèse. Un grand merci à Florence Clemenceau et Emmanuelle Merat pour leur disponibilité, leurs conseils et leur soutien et bien sûr pour leur flexibilité qui a permis de combiner les intérêts industriels avec ceux de la recherche académique. Merci à l'équipe de SEPPIC qui m'a accueillie à plusieurs reprises à Castres, notamment Charlotte, qui m'a guidée lors de la découverte du monde industriel.

Je tiens à souligner la précieuse aide de Benoit Duchemin du LOMC dans la réalisation des analyses de DRX, qui ont constitué une base importante dans la compréhension de mes résultats. Vivement les futures collaborations !

Merci également à Cécile Duclairoir-Poc, mon enseignante référente, qui a suivi très attentivement mon travail tout au long de ces trois ans.

Je voudrai remercier très chaleureusement mes « chefs » Céline Picard, Géraldine Savary et Michel Grisel qui m'ont tout d'abord accueillie en tant qu'étudiante et qui ont fait confiance à mes aptitudes pour réaliser une thèse. Merci d'avoir été toujours présents pour m'accompagner, m'encourager, me conseiller, me guider tout au long de ce chemin et bien sûr pour m'encadrer dans le sens stricte de terme (surtout quand je me projetais sur plusieurs axes simultanément). Il ne faut pas oublier leur disponibilité, parfois surprenante, durant les nuits, les weekends et les vacances, et surtout la bonne humeur et leurs qualités personnelles qui m'ont beaucoup réconfortée pendant mon parcours de doctorante.

Un mot particulier pour ma stagiaire Anne et pour mon groupe de projet tuteuré : Estelle, Solène, Alexandra, Yoanna et Dylan, qui ont réalisé une quantité de travail importante, tout en gardant l'esprit

scientifique dans toutes les démarches, et grâce à qui le projet a pu avancer avec une nouvelle énergie. Ce fût un plaisir de travailler ensemble !

La team URCOM ! C'est une combinaison des gens tout à fait formidables, avec qui j'ai eu la chance de travailler : Odile (toujours de bonne humeur, toujours disponible et très attentive), Vincent (« j'arrive », « big boss » des appareils et le dernier secours quand il n'y a plus d'espoir), Faustine (ma chère copine de RU), Déborah, Marie, Delphine, Sandrine, Valérie, tous les permanents, Nicolas, Catherine T., Catherine M., Vincent D., Sébastien, Frédéric, Matin, Mohamed, Adam et Nathalie.

Je remercie tous les « jeunes » que j'ai rencontrés pendant ma thèse. Les docteurs actuels : Audrey R., Leïla, Laura R., ainsi que Thomas, Julien et Philippe (le bureau de rédaction – « connecting people »), Pauline - l'ambiance du « bureau des doctorants » ! Les futurs docteurs : Céline (ma copine de CC), Florine (vive les FUI et les conférences), Fanny (copine organicienne), Alexandre (jus de goyave), Momo (the best in « thèse en 180s »), Sami, Clément, Abdel ; et tous ceux que j'ai croisés grâce à cette thèse : Emilie, Mar, Igor, Laura G., Omar et Lucie. Merci de créer quotidiennement cette ambiance superbe au labo !

Une dédicace à ma chère Madame Gore, qui avait considérablement augmenté le quota des moldaves jusqu'à deux en arrivant à l'URCOM. Il s'agit d'une amitié instantanée qui va durer, j'en suis sûre, des années ! Merci à Denis et aux deux petits anges, Yaroslav et Mira, qui ont illuminé la dernière année de ma thèse.

Licence Kinder, malgré la distance, toujours présents tout au long de ce parcours. Big love s'adresse à Marie Collin (et toute la grande famille Collin, que je connais presque intégralement et que je remercie), Claire (mon étval), Tiphaine, Morgane, Gabriel et Guillaume. Nos rencontres, bien plus rares, depuis que nos parcours respectifs nous ont séparés, sont d'autant plus précieuses et marquantes ! Le jour de la soutenance, j'ai senti tout votre soutien, de la part de ceux qui étaient la physiquement et moralement.

Merci à ma famille havraise, les deux Alla et Alain, ainsi qu'au reste de la famille, qui étaient toujours là pour moi pendant les différentes étapes de ma vie.

A ma famille, ma mère, ma sœur et, bien sûr, à mon père, qui m'ont accompagnée durant tout mon parcours lors de mes études supérieures en France. Vous êtes les seuls à connaître le « prix » de ce choix et votre présence le jour de la soutenance a rendu ce moment inoubliable.

TABLE DES MATIERES

Abréviations	11
Table des figures	13
Table des tableaux	19
Introduction	21
Partie 1 – Etat de l’art	25
Objectif	27
Chapitre 1 : Le tensioactif	29
1 Contexte	29
2 Définition d’un tensioactif	30
3 Classification	32
3.1 Types de tensioactifs existants	32
3.2 TA de type non ionique	32
4 Alkyl polyglucoside – un tensioactif naturel	34
5 Alcool gras	37
6 Conclusion du chapitre	41
Chapitre 2 : Les cristaux liquides	43
1 Notion des cristaux liquides	43
2 Types de cristaux liquides lyotropes	44
2.1 La phase hexagonale	46
2.2 La phase cubique micellaire ou bicontinue	46
2.3 La phase lamellaire	47
3 Diagramme de phase d’un tensioactif	50
4 Diagramme de phase des APG et leur capacité de former des cristaux liquides	56
5 Conclusion du chapitre	59
Chapitre 3 : Les émulsions	61
1 Définition d’une émulsion	61
2 Le rôle du TA dans la formation et stabilisation d’une émulsion	61
3 Emollients	64
4 Cristaux liquides dans les émulsions : intérêt applicatif	66
4.1 Stabilité et propriétés rhéologiques	66
4.2 Propriétés sensorielles	67
4.3 Effet hydratant	69
5 Emulsifiant de type APG/AG dans les systèmes formulés	70
5.1 Propriétés microscopiques et structurales	70

5.2	Propriétés thermiques _____	74
5.3	Propriétés rhéologiques _____	76
5.4	Effet hydratant des phases lamellaires prouvé par les tests SCH et TEWL _____	77
5.5	Suivi de stabilité _____	78
6	Conclusion du chapitre _____	80
Objectifs de la thèse _____		81
Partie 2 – Matériels et méthodes de caractérisation _____		83
	Introduction _____	85
	Chapitre 1 : Matériels _____	87
1	Tensioactif _____	87
2	Phase grasse _____	88
2.1	Choix des émoullients _____	88
2.2	Classification des émoullients en fonction des propriétés physico-chimiques _____	89
2.2.1	Tension de surface et interfaciale des émoullients _____	90
2.2.2	Angle de contact des émoullients _____	91
3	Matériels complémentaires _____	92
3.1	Remplacement de l'AG dans le tensioactif mixte _____	93
3.2	Le rôle de la longueur de la chaîne alkyle du TA _____	94
4	Conclusion du chapitre _____	95
	Chapitre 2 : Préparation des systèmes _____	97
1	Diagramme de phase _____	97
2	Emulsions _____	99
3	Stabilité physique et bactériologique _____	100
3.1	Stabilité physique _____	100
3.2	Analyse bactériologique _____	100
4	Conclusion du chapitre _____	101
	Chapitre 3 : Caractérisation instrumentale _____	103
1	Echelle moléculaire _____	103
1.1	Diffraction des rayons X _____	103
1.1.1	Principe _____	103
1.1.2	Protocole adapté aux systèmes de type émulsion _____	104
1.2	Analyse enthalpique différentielle _____	105
1.2.1	Principe _____	105
1.2.2	Analyse des matières premières _____	106
1.2.3	Analyse des systèmes formulés _____	107
1.3	pH _____	107
2	Echelle microscopique _____	108

2.1	Microscopie sous la lumière blanche et polarisée _____	108
2.2	Granulométrie _____	109
3	Echelle macroscopique _____	111
3.1	Caractérisation rhéologique _____	111
3.1.1	Ecoulement _____	112
3.1.2	Balayage en déformation _____	113
3.1.3	Balayage en fréquence _____	114
3.1.4	Balayage en température _____	116
3.2	Caractérisation instrumentale de la texture _____	116
3.2.1	Compression _____	117
3.2.2	Pénétration _____	118
3.2.3	Etalement _____	119
3.3	Caractérisation des propriétés thermiques par analyse thermogravimétrique _____	121
4	Conclusion du chapitre _____	124
Chapitre 4 : Effet sur les propriétés sensorielles et biométriques _____		125
1	Analyse sensorielle _____	125
1.1	Panel : recrutement et entraînement _____	125
1.2	Test discriminatif _____	126
1.3	Test descriptif _____	126
1.3.1	Choix des descripteurs _____	126
1.3.2	Evaluation des produits _____	128
2	Mesures biométriques <i>in vivo</i> _____	129
2.1	Principe de la méthode _____	130
2.2	Recrutement du panel _____	131
2.3	Conditions opératoires _____	131
2.4	Zone de mesure _____	132
2.5	Protocoles _____	132
3	Conclusion du chapitre _____	134
Chapitre 5 : Analyse statistique des données _____		135
1	Analyse unidimensionnelle _____	135
2	Analyse multidimensionnelle _____	135
Conclusion de la partie Matériel et Méthodes _____		137

Partie 3 – Résultats et discussion - analyse multiparamétrique du tensioactif APG/AG _ 139

Introduction _____		141
Chapitre 1 : Etude de la concentration et du ratio TA/CoTA sur les propriétés en solution : Diagramme de phase (Axe 1) _____		143
1	Formulation des systèmes binaires _____	143

2	Effet de la variation du ratio APG/AG sur la formation des cristaux liquides dans les systèmes binaires	144
3	Focus sur la microscopie : informations complémentaires sur les systèmes liquides et les systèmes semi-solides	162
3.1	Systèmes liquides	162
3.2	Systèmes semi-solides	163
4	Conclusion du chapitre	167
Chapitre 2 : Influence de la phase huileuse sur les propriétés en émulsion (Axe 2)		169
1	Systèmes binaires versus émulsions. Changement des propriétés du système	169
2	Influence de la structure de l'émollient sur les propriétés des émulsions contenant des phases lamellaires	170
3	Intérêt applicatif (mesures bio-méetrologiques et analyse sensorielle)	192
4	Analyse complémentaire de texture et thermique des émulsions étudiées	214
5	Conclusion du chapitre	218
Chapitre 3 : Remplacement de l'alcool gras dans le tensioactif APG/AG (Axe 3)		221
1.1	Choix des MP de remplacement	221
1.2	Etude de stabilité des systèmes formulés	221
2	Influence de la nature du co-tensioactif en solution. Deuxième étape	223
2.1	Matières premières complémentaires	223
2.2	Stabilité des systèmes	224
3	Emulsions	225
4	Conclusion du chapitre	228
Chapitre 4 : Le rôle de la longueur de chaîne alkyle dans le tensioactif APG/AG (Axe 4)		229
1	Propriétés thermiques des matières premières	229
2	Systèmes formulés	230
2.1	Organisation microscopique	230
2.2	Propriétés rhéologiques et de texture	234
2.3	Formation des cristaux liquides	235
2.4	Suivi de stabilité	238
3	Conclusion du chapitre	242
Conclusion générale et perspectives		243
Bibliographie		249

ABREVIATIONS

- ACP** – analyse en composantes principales
- AFNOR** – Association française de normalisation
- AG** – alcool gras
- ANOVA** – analyse de la variance
- APG** – alkyl polyglucoside
- AS** – acide stéarique
- ATG** – analyse thermogravimétrique
- CCT** – caprylic capric triglycérides
- CL** – cristaux liquides
- CP** – cetyl palmitate
- CST** – cyclic stress test
- DL** – domaine linéaire de viscoélasticité
- DSC** – differential scanning calorimetry
- EHS** – ethylhexyl stearate
- HLB** – « hydrophilic/lipophilic balance » ou balance hydrophile/lipophile
- IHD** – isohexadecane
- INCI** – international nomenclature of cosmetic ingredients
- IUPAC** – International Union of Pure and Applied Chemistry
- MM** – myristyl myristate
- PEG** – polyéthylène glycol
- PIE** – perte insensible en eau
- PMMA** – polyméthacrylate de méthyle
- POE** – polyoxyéthylène
- SAXD** – small angle X rays diffraction
- SC** – *stratum corneum*
- SCH** – *stratum corneum* hydration
- SD** – standard deviation
- SLS** – diffusion statique de la lumière
- SW** – sasol wax (paraffine solide)
- TA** – tensioactif
- TEM** – transmission electron microscopy
- TEWL** – trans epidermal water loss
- WAXD** – wide angle X rays diffraction

TABLE DES FIGURES

Figure 1. Le rôle de chaque partenaire dans le projet ALGRAAL.....	22
Figure 2. Structure d'un tensioactif	30
Figure 3. Représentation schématique des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau	31
Figure 4. Diminution de la tension superficielle de l'eau par ajout de tensioactif	31
Figure 5. Classification des tensioactifs	32
Figure 6. Les émulsifiants à base de sucre: les esters de sorbitan (1), les esters de saccharose (2), les glucamides d'acyle gras (3), les alkyl polyglucosides (4) (issue de Balzer, 1997)	35
Figure 7. Structure moléculaire des APG avec : R=chaîne alkyl ; DP=nombre moyen des unités de glucose (issue de Pantelic, 2014)	36
Figure 8. Structure générique d'alcool gras (issue de Mudge et al., 2008).....	37
Figure 9. Production des tensioactifs à partir de l'alcool gras (issue de Karsa and Houston, 2006).....	38
Figure 10. Illustration schématique des structures polymorphes formées par des alcools gras amphiphiles. Dans un excès d'eau, les cristaux α « gonflent » pour former des hydrates α -cristallins (issue d'Eccleston 1997).....	39
Figure 11. Micelle (a) normale L_1 et (b) inverse	45
Figure 12. Structure cylindrique (a) normale; (b) inverse.....	45
Figure 13. Phase hexagonale (a) H_1 normale et (b) H_2 inverse.....	46
Figure 14. Phase cubique (a) I_1 normale; (b) I_2 inverse.....	47
Figure 15. Phase cubique bicontinue (a) V_1 normale et (b) V_2 inverse	47
Figure 16. Structure de la phase lamellaire	48
Figure 17. Phase lamellaire (a) L_α (b) L_β (c) P_β	48
Figure 18. Phase de type gel (a) L_β normale (b) L_β inclinée (c) interdigitée	49
Figure 19. Phase lamellaire de type (a) vésicule et (b) L_3 (issue de Schmiedel and von Rybinski, 2006).....	49
Figure 20. Diagramme de phase du $C_{12}EO_6$ (issue de Tadros, 2014)	50
Figure 21. Les paramètres caractéristiques de chaque tensioactif : v , l_c , a	51
Figure 22. Structures des surfactants dans l'eau ou dans les solutions aqueuses (issue d'Israelachvili, 1994b).....	52
Figure 23. Triangle de Gibbs : le diagramme de phase de trois composés A, B et C à une $T^\circ C$ fixée	52
Figure 24. Alcools gras éthoxylés avec 3 (70%), 5 (60%), 7 (50% et 60%), 10 (50%) moles d'oxyde d'éthylène sous lumière polarisée (issue de Wlodzimierz Sulek and Bak, 2010)	53
Figure 25. Spectre 2H RMN des différentes structures obtenus dans le système eau/tensioactif (issue de Khan et al., 1982).....	53

Figure 26. Module G^* en fonction de la contrainte des trois phases liquides cristallines (issue de An et al. 2006).....	54
Figure 27. Module élastique (G'), visqueux (G'') et la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence pour une phase (a) hexagonale et (b) lamellaire (issue de Németh et al. 1998).....	55
Figure 28. Diagramme de phase ternaire du système sodium octanoate/decanol/eau (issue de Laughlin, 1996).....	56
Figure 29. Diagramme de phase pour (a) C_{10}/C_{12} -APG1.3 et (b) C_{12}/C_{14} -APG1.3 (issue de Balzer, 1997).....	57
Figure 30. Diagramme de phase de C_{12}/C_{14} APG/hexanol/eau à 25°C (Mackay, 1987)	58
Figure 31. Système de quatre phases (issue de Junginger et al., 1984).....	62
Figure 32. Représentation schématique des (a) oléosomes et (b) hydrosomes (issue de Tadros et al., 2008).....	63
Figure 33. Représentation schématique d'une crème H/E multiphasique stabilisée par : (a) une cire émulsionnante ionique et (b) cire émulsifiante non ionique, pour illustrer l'épaisseur de la couche d'eau interlamellaire (issue de Eccleston, 1997).	64
Figure 34. Les valeurs des modules G' (Pa) et G'' (Pa) et de la viscosité η (Pa.s) en fonction de la fréquence pour (a) la phase lamellaire, (b) la phase hexagonale (issue de Zheng et al., 2011).	66
Figure 35. Evolution des modules G' , G'' du système C_8C_{10} -Alkyl polyglucoside /eau/heptane en fonction de la température (issue de Siddig et al., 2004).	67
Figure 36. Graphique du pouvoir discriminant de cinq paramètres sensoriels montrant la capacité de discriminer les oléosomes des hydrosomes (issue de Tadros et al., 2008)	69
Figure 37. Système binaire Cetearyl Glucoside & Cetearyl Alcohol /eau sous la lumière polarisée (issue de Savic et al., 2004): (a) 8,75/91,25 ; (b) 20/80	71
Figure 38. Images TEM du Cetearyl Glucoside & Cetearyl Alcohol en : (a) système binaire, (b) émulsion (issue de Savic et al., 2004)	71
Figure 39. Système ternaire Cetearyl Glucoside & Cetearyl Alcohol /eau/ caprylic/capric triglycérides sous la lumière polarisée (Savic et al., 2004).....	72
Figure 40. Structure de la phase lamellaire de type α -gel.....	73
Figure 41. Spectre WAXD des systèmes (a) Cetearyl Glucoside & Cetearyl Alcohol /eau (8.75/91.25;) et (b) Cetearyl Glucoside & Cetearyl Alcohol/eau/ caprylic/capric triglycérides (7/73/20) (adaptée de Savic et al., 2004)	73
Figure 42. Structure de la phase lamellaire liquide entourant les gouttelettes dans un système de type émulsion.	74
Figure 43. Les courbes DSC de l'émulsifiant pur C_{12}/C_{14} , du système binaire TA/Eau et du système ternaire TA/Eau/ caprylic/capric triglycérides (issue de Savic et al., 2011).....	75

Figure 44. Courbe DTGA: (a) système binaire avec un rapport TA / eau de 1:10,43 (BS1); (b) crème correspondante avec 20% d'huile (Mg20%) (issue de Savic et al., 2004)	76
Figure 45. Exemple d'un comportement thixotrope des émulsions contenant C _{12/14} APG / AG (issue de Savic et al., 2011)	77
Figure 46. Matière première cetearyl alcool/ cetearyl glucoside.	87
Figure 47. Structure chimique du tensioactif mixte cetearyl alcool / cetearyl glucoside avec le degré de polymérisation $m \sim 1.3$	87
Figure 48. Mesure de la tension superficielle par la méthode de l'anneau de Du Noüy.....	90
Figure 49. Mesure de la tension interfaciale entre l'émollient et l'eau	91
Figure 50. Angle de contact formé par un émollient sur la surface de la peau humaine	91
Figure 51. Étapes complémentaires. Compréhension du fonctionnement du tensioactif mixte via : 1. Le remplacement de l'alcool gras ; 2. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle vers C ₁₈	92
Figure 52. Reconstitution des tensioactifs 20%APG/80% co-tensioactif, en ajoutant à la version concentrée APG 84,5 /15,5 une phase remplaçante de l'alcool gras	93
Figure 53. Diagramme de phase du tensioactif mixte en fonction de trois ingrédients : le cetearyl alcool (AG), le cetearyl glucoside (APG) et l'eau.	97
Figure 54. Représentation schématique du processus de formulation.	99
Figure 55. Diagramme schématique de la diffraction des rayons X par les structures liquides cristallines, notamment par les phases lamellaires	103
Figure 56. Diffractogrammes obtenus à partir de poly (téréphtalate d'éthylène) semi-cristallin et amorphe (issue de Stribeck, 2007b)	104
Figure 57. Préparation de l'échantillon pour le passage des émulsions sous les rayons X à grands angles.....	105
Figure 58. Thermogramme de DSC d'un tensioactif mixte, solide à la température ambiante	107
Figure 59. Schéma de fonctionnement du microscope sous la lumière polarisée	108
Figure 60. Micrographes d'une émulsion prises dans la même zone sous la lumière blanche (a) et polarisée (b) au grossissement *200	109
Figure 61. Diffusion de la lumière par des gouttelettes d'une émulsion diluée.....	110
Figure 62. Représentation graphique des distributions en nombre et en volume de la phase dispersée d'une émulsion	111
Figure 63. Exemple du comportement d'une émulsion H/E en fonction de la vitesse de cisaillement	113
Figure 64. Evolution des modules élastique et visqueux en fonction de la contrainte oscillante d'une émulsion cosmétique	114

Figure 65. Modules G' et G'' , ainsi que la viscosité complexe η^* des structures (a) hexagonales, (b) lamellaires, en fonction de la fréquence angulaire (An et al., 2006).....	115
Figure 66. Comportement viscoélastique général des fluides structurés non Newtoniens (issue de Wang and Zhou, 2009)	115
Figure 67. Exemple du comportement d'une émulsion H/E lors d'un balayage en température.....	116
Figure 68. Schéma du test de compression.....	118
Figure 69. Exemple de courbe obtenue avec un test de compression.....	118
Figure 70. Schéma du test de pénétration.....	119
Figure 71. Exemple de courbe obtenue avec un test de pénétration	119
Figure 72. (a) Disposition de l'émulsion sur le module ($4 \times 50 \mu\text{L}$ sur 2cm^2) (b) Montage du test d'étalement	120
Figure 73. Exemple de courbe d'étalement : (a) pour un émollient pur avec (b) l'amplitude de la courbe ; (c) pour une émulsion type.....	121
Figure 74. Exemple d'une courbe TG: perte de masse de l'échantillon en fonction de la température.....	122
Figure 75. Exemple d'une courbe DTG et les trois plages de températures étudiées.....	122
Figure 76. Exemple d'une sonde biométrique, de type Cornéomètre	129
Figure 77. Principe de fonctionnement de la sonde : (a) Cornéomètre CM 825, (b) Tewamètre TM 300, (c) Glossymètre GL 200 (issue de site du producteur http://www.courage-khazaka.de).....	130
Figure 78. Zone de mesure sur l'avant-bras pour les mesures biométriques <i>in vivo</i>	132
Figure 79. Émulsions choisies pour la réalisation de l'analyse sensorielle et des tests <i>in vivo</i> (<i>EM_ref</i> , <i>EM_IHD</i> , <i>EM_EHS</i> , <i>EM_CCT</i>).....	134
Figure 80. Exemple de projection (a) des variables et (b) des produits sur le plan des deux premières composantes principales de l'ACP (Dubuisson, 2017).....	136
Figure 81. Apparence des systèmes binaires formulés pour le diagramme de phase	143
Figure 82. Observations microscopiques sous la (a) lumière blanche et (b) polarisée des systèmes liquides contenant $\text{APG} > \text{AG}$	162
Figure 83. Observations microscopiques sous la (a) lumière blanche et (b) polarisée des systèmes liquides contenant $\text{APG} < \text{AG}$	162
Figure 84. Déstabilisation par crémage des auto-émulsions aux faibles concentrations. Micrographes sous la lumière blanche et polarisée de la phase (a) supérieure et (b) inférieure.	163
Figure 85. Micrographes sous la lumière blanche et polarisée du surfactant mixte à 10% en fonction des ratios APG/AG	164

Figure 86. Micrographes sous la lumière polarisée des systèmes binaires à 30% de tensioactif mixte (a) APG>FA; (b) APG<FA; (c) APG=FA	165
Figure 87. Diagramme de phase ternaire du tensioactif mixte APG/AG. L ₁ – solutions micellaires; H _I phase hexagonale, L _β – phase lamellaire.....	165
Figure 88. Valeurs de l'aire positive A+ (g.sec) qui traduisent le travail nécessaire pour comprimer les quatre émulsions analysées	214
Figure 89. Évolution du (a) module élastique G' et de la (b) tanδ en fonction de la température pour les quatre systèmes étudiés : EM_ref, EM_IHD, EM_EHS, EM_CCT	215
Figure 90. Projection (a) des variables et (b) des produits sur le plan des deux premières composantes principales de l'ACP, représentant 93.11% de l'information.....	217
Figure 91. Micrographes des formules contenant le TA _{con} + C ₈ C ₁₀ ou C ₁₂ à 5% ou 10%	222
Figure 92. Micrographes des formules contenant le TA _{con} + paraffine solide ou EHP à 5% ou 10%.....	222
Figure 93. Suivi de stabilité à J+7 des formules contenant le TA _{con} et les matières remplaçantes de l'alcool gras. Les auto-émulsions contenant les alcools gras C ₁₂ et C ₈ C ₁₀ – stables, celles contenant le SW et EHP – instables.....	223
Figure 94. Micrographes des formules contenant le TA _{con} + CP, MM ou AS à 10%	224
Figure 95. Suivi de stabilité à J+7 des auto-émulsions contenant le TA _{con} + AS, CP et MM.	225
Figure 96. Micrographes des émulsions contenant le TA _{con} CP, MM ou AS à 10% avec 20% d'émollient ethylhexyl palmitate.....	226
Figure 97. Suivi de stabilité à J+7 des émulsions contenant le TA _{con} + AS, CP et MM à 10% avec 20% d'EHP.	226
Figure 98. Profils thermiques des deux tensioactifs mixtes C ₁₆ =C ₁₈ et C ₁₆ <<C ₁₈	230
Figure 99. Micrographes des systèmes binaires formées avec les deux tensioactifs mixtes C ₁₆ =C ₁₈ et C ₁₆ <<C ₁₈ à 0.5%, 1%, 2,5%, 5% et 10% (Grandissement *200)	231
Figure 100. Micrographes des émulsions contenant les deux tensioactifs mixtes C ₁₆ =C ₁₈ et C ₁₆ <<C ₁₈ à 5% et l'émollient IHD à un grandissement de *200 et *100 sous la lumière blanche et polarisée	232
Figure 101. Micrographes des émulsions contenant les deux tensioactifs mixtes C ₁₆ =C ₁₈ et C ₁₆ <<C ₁₈ à 5% et l'émollient EHS à un grandissement de *200 et *100 sous la lumière blanche et polarisée	232
Figure 102. Micrographes des émulsions contenant les deux tensioactifs mixtes C ₁₆ =C ₁₈ et C ₁₆ <<C ₁₈ à 5% et l'émollient CCT à un grandissement de *200 et *100 sous la lumière blanche et polarisée	233

Figure 103. Distribution en volume des gouttelettes des émulsions contenant les deux tensioactifs mixtes à 5% en système binaire ou dans des émulsions contenant un des trois émoullissants à 20% : IHD, EHS, CCT.....	234
Figure 104. Module élastique G' et $\tan \delta$ des systèmes binaires contenant les deux tensioactifs mixtes à 5% et 10%.....	234
Figure 105. Module élastique G' et $\tan \delta$ des émulsions contenant les deux tensioactifs mixtes à 5%.....	235
Figure 106. Aire positive obtenue via le test de (a) compression et de (b) pénétration des émulsions contenant les deux tensioactifs et les trois émoullissants: IHD, EHS et CCT.	235
Figure 107. Évolution des modules G' et G'' des systèmes binaires à (a) 5% et (b) 10% du tensioactif mixte en fonction de la fréquence	236
Figure 108. Évolution des modules G' et G'' des émulsions contenant (a) IHD, (b) EHS, (c) CCT et les deux tensioactifs mixtes.	236
Figure 109. Diffractogrammes des systèmes (a) binaires à 5% de tensioactif et des émulsions contenant (b) l'IHD, (c) l'EHS et (d) le CCT en tant que phase grasse	237
Figure 110. Micrographes du système binaire contenant le tensioactif $C_{16}=C_{18}$ 5% à J+1, J+92 TA, J+92 4°C et J+92 40°C (*200).....	238
Figure 111. Micrographes du système binaire contenant le tensioactif $C_{16}<<C_{18}$ 5% à J+1, J+92 TA, J+92 4°C et J+92 40°C (*200).....	238
Figure 112. Micrographes de l'émulsion contenant le tensioactif $C_{16}=C_{18}$ 5% et l'émoullissant CCT à J+1, J+92 TA, J+92 4°C et J+92 40°C (*200)	239
Figure 113. Micrographes de l'émulsion contenant le tensioactif $C_{16}<<C_{18}$ 5% et l'émoullissant CCT à J+1, J+92 TA, J+92 4°C et J+92 40°C (*200)	239
Figure 114. Les valeurs de d_{10} , d_{50} et d_{90} des distributions en volume des tailles de gouttelettes de l'émulsion contenant le TA $C_{16}=C_{18}$ 5% et l'émoullissant (a) IHD, (b) EHS, (c) CCT à J+1, J+92 à T^{amb} , 4°C et 40°C.....	240
Figure 115. Les valeurs de d_{10} , d_{50} et d_{90} des distributions en volume des tailles de gouttelettes de l'émulsion contenant le TA $C_{16}<<C_{18}$ 5% et l'émoullissant (a) IHD, (b) EHS, (c) CCT à J+1, J+92 à T^{amb} , 4°C et 40°C.....	240
Figure 116. Module élastique G' et $\tan \delta$ des émulsions contenant le tensioactif mixte $C_{16}=C_{18}$ et les trois émoullissants (a) IHD, (b) EHS et (c) CCT à J+7 et J+92 à T^{amb} , 4°C et 40°C	241
Figure 117. Module élastique G' et $\tan \delta$ des émulsions contenant le tensioactif mixte $C_{16}<<C_{18}$ et les trois émoullissants (a) IHD, (b) EHS et (c) CCT à J+7 et J+92 à T^{amb} , 4°C et 40°C.	241

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1. Les domaines applicatifs des tensioactifs en fonction de la valeur HLB	32
Tableau 2. Classification des tensioactifs non ioniques (Rieger and Rhein, 1997).....	33
Tableau 3. Structures les plus courantes, formées par les tensioactifs selon Tadros (2014)	45
Tableau 4. Caractéristiques des phases lamellaires de type L_{γ} , L_{δ} , $P\beta'$	49
Tableau 5. Stimulus, récepteur et organe sensoriel (Pensé-Lhéritier, 2014).....	67
Tableau 6. Les paramètres sensoriels évalués par Tadros <i>et al.</i> (2008) pour discriminer les oléosomes des hydrosomes	68
Tableau 7. Liste des sept émoullissants choisis pour l'étude.....	88
Tableau 8. Concentration de l'émulsifiant et sa composition (ratio APG/AG) utilisées pour la formulation de 36 solutions de TA.	98
Tableau 9. Liste des descripteurs discriminants évalués, leur définition et l'échelle de notation correspondante	127
Tableau 10. Protocoles d'évaluation des trois descripteurs analysés lors du test descriptif	127
Tableau 11. Liste des produits commerciaux utilisés comme références pour chaque descripteur avec la note respective	128
Tableau 12. Analyse biométrique : le temps de mesure en fonction du paramètre investigué	133
Tableau 13. Analyse biométrique : étape complémentaire	133
Tableau 14. Valeurs de la brillance obtenues avec le Glossymètre GL 200	214
Tableau 15. Valeurs de $90\%G'(^{\circ}C)$ et les températures correspondantes aux extremums de la courbe $\tan \delta$ correspondante à chaque émulsion analysée. En gras les valeurs maximales de la tangente δ pour chaque échantillon	216
Tableau 16. Analyse thermique des alcools purs C_{16} et C_{18} , ainsi que des mélanges des alcools $C_{16}=C_{18}$ et $C_{16}<<C_{18}$	230
Tableau 17. Distribution en nombre des tailles des gouttelettes obtenue avec les deux émulsionnants mixtes $C_{16}=C_{18}$ et $C_{16}<<C_{18}$ à d_{10} , d_{50} et d_{90}	233

INTRODUCTION

La présente thèse s'inscrit dans le cadre du projet ALGRAAL. Ce projet est dédié à la création d'une filière durable de production d'émulsionnant d'origine algale à destination de l'industrie cosmétique. Aujourd'hui, le monde cosmétique est en pleine croissance, ce qui oblige les producteurs à chercher de nouvelles matières premières innovantes. Parmi ces producteurs, SEPPIC, qui est l'un des leaders mondiaux du secteur, propose actuellement à ses clients des tensioactifs de type Alkyl polyglucoside/Alcool gras (APG/AG), de bon marché, mais produits à partir de l'huile de palme. Cette huile bénéficie des avantages suivants :

- Elle est riche en acides gras saturés,
- Le rendement à l'hectare est huit fois plus élevé que celui du soja, donc l'huile de palme est moins mobilisatrice des sols,
- Son prix est relativement faible.

En même temps, l'utilisation de cette huile en tant que matière première pour le domaine cosmétique comporte deux risques :

- D'ordre quantitatif, car l'appartenance du marché cosmétique à ce secteur est moindre (19%) par rapport à l'industrie agroalimentaire (80%),
- D'ordre qualitatif, parce que l'huile doit correspondre aux standards REACH pour être importée en Europe.

De plus, sa production a deux impacts environnementaux et socio-économiques considérables :

- 20% de la déforestation dans les années 2000 en Indonésie et Malaisie a été provoquée par le palmier à huile,
- L'augmentation de la menace de l'équilibre des sols et de celui des écosystèmes aquatiques, à côté des écosystèmes terrestres.

Donc, le but du projet ALGRAAL est de trouver une alternative à l'huile de palme par une huile algosourcée, pour la transformer en alcool gras puis ensuite en émulsionnant.

Ce projet, piloté par SEPPIC est structuré autour de quatre partenaires industriels et trois laboratoires de recherche académique : SEPPIC, Fermentalg, AET Group, Vegeplast, ainsi que l'Université du Havre, INP/ENSIACET, INRA respectivement.

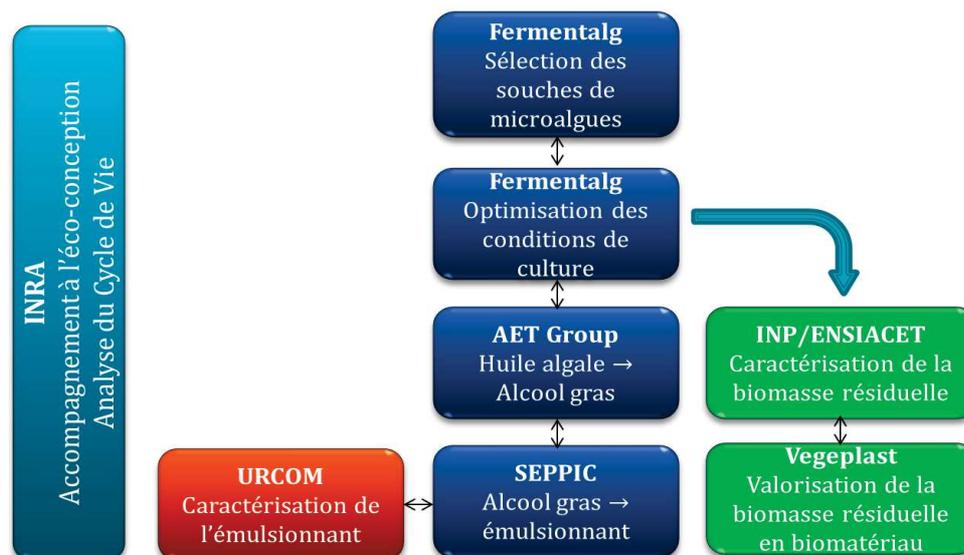


Figure 1. Le rôle de chaque partenaire dans le projet ALGRAAL.

Les rôles et les relations entre chaque partenaire sont présentés en **Figure 1**. A côté du principal objectif du projet ALGRAAL, un travail sur la valorisation des résidus issus de la production de l'huile algale a été mené en parallèle.

La fabrication du tensioactif APG a lieu à partir de l'alcool gras, qui est actuellement obtenu à partir de l'huile de palme et qui sera remplacé par une huile algale. Il s'agit d'une réaction du glucose dans un excès d'alcool gras fondu :



L'APG formé reste mélangé avec l'alcool gras résiduel, d'où l'obtention d'un tensioactif mixte de type APG/AG.

Il est donc crucial de comprendre le fonctionnement de ce nouveau tensioactif afin d'obtenir les performances applicatives optimales et c'est la partie du projet qui a été confiée à l'Université du Havre, plus particulièrement au laboratoire URCOM.

Pour cela, un screening détaillé des propriétés d'un tensioactif APG/AG issu de l'huile de palme a été réalisé par le laboratoire URCOM. L'objectif a été de créer une base solide informative concernant ce type de molécule, de comprendre son fonctionnement (effet de la proportion en solution aqueuse et influence du pourcentage relatif d'APG et d'AG et les interactions avec certains constituants des émulsions cosmétiques) et d'apporter des

éléments d'explication quant à son mécanisme d'action. Ces informations ont été indispensables lors de l'élaboration de la nouvelle matière issue de l'huile algale.

Ce manuscrit est donc basé sur la partie de thèse dédiée au travail avec le tensioactif issu de l'huile de palme, sans évoquer les informations confidentielles concernant le processus de la fabrication ou la composition de la nouvelle molécule issue de l'huile algale. Néanmoins, le travail présenté illustre la plus grande quantité de recherche réalisée, avec la mise en place des protocoles de formulation et d'analyse, avec les interprétations et les discussions concernant les résultats obtenus.

Ce manuscrit est composé de trois parties :

1. Etat de l'art

Une recherche bibliographique sur les Alkyl polyglucosides et les émulsifiants mixtes de type APG/AG sera réalisée pour faire un état des lieux des connaissances sur ce couple d'émulsifiants. Le but sera d'assimiler, dans un premier temps, les informations générales, portant sur les émulsionnants et les phases liquides cristallines, pour ensuite retrouver les informations existantes au sujet des APG et des émulsionnants mixtes APG/AG. Notre intérêt sera focalisé sur les différentes techniques qui ont permis de mettre en évidence la présence des phases liquides cristallines au sein des systèmes formés par cet émulsionnant et donc l'impact de ces phases sur les propriétés des systèmes. A partir de ces acquis, nous mettrons en place la méthodologie développée dans la deuxième partie.

2. Matériel et méthodes

Cette partie sera dédiée aux protocoles de formulation et de caractérisation développés au cours de cette thèse. Le tensioactif mixte APG/AG, utilisé pour formuler deux types de systèmes, binaires et émulsions, sera présenté. Dans le premier cas, l'importance de chaque molécule APG ou AG sera investiguée via la construction d'un diagramme de phase APG/AG/eau. Dans le deuxième cas, les propriétés émulsionnantes seront questionnées en ajoutant différents types d'émollients à la formule contenant, cette fois-ci, un ratio APG/AG fixe.

Ensuite, nous décrirons plusieurs techniques utilisées pour développer les protocoles de caractérisation des formules :

- Echelle moléculaire : diffraction des rayons X, DSC, pH ;
- Echelle microscopique : microscopie sous la lumière blanche et polarisée, granulométrie ;

- Echelle macroscopique : rhéologie, caractérisation de la texture, ATG.

Et finalement, les résultats de l'analyse sensorielle et des mesures biométriques *in vivo*, mises en place pour décrire l'effet de certains produits sur la peau humaine, seront discutés.

3. Résultats et discussion : Analyse multiparamétrique du tensioactif alkyl polyglucoside / alcool gras

Dans cette partie, nous nous appuyerons sur les articles acceptés, en révision ou soumis pour illustrer les résultats obtenus :

The alkyl polyglucoside/fatty alcohol ratio effect on the formation of liquid crystal phases in binary systems – qui décrira le diagramme de phase développé pour mettre en évidence l'effet du ratio APG/AG et de sa concentration en systèmes binaires ;

Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals – qui donnera la réponse sur l'importance de l'interaction tensioactif – émollient dans une émulsion cosmétique ;

Anticipating the applicative properties of the cosmetic emulsions by choosing the proper emollient – qui expliquera comment cette interaction (tensioactif – émollient) va influencer les propriétés applicatives des émulsions.

Enfin, les résultats complémentaires concernant l'investigation du rôle de l'alcool gras en tant que co-tensioactif et l'impact de la longueur de la chaîne alkyle sur les capacités émulsionnantes du tensioactif mixte seront présentés.

PARTIE 1 – ETAT DE L'ART

Chapitre 1 : Le tensioactif

Chapitre 2 : Les cristaux liquides

Chapitre 3 : Les émulsions

OBJECTIF

L'objectif de cette première partie est de positionner le sujet de la thèse intitulée « Evaluation et compréhension de la structure de l'émulsifiant et son impact sur les propriétés physiques, physico-chimiques et sensorielles d'émulsions cosmétiques » par rapport à la bibliographie actuelle.

Le titre de ce travail donne les éléments clefs qui seront abordés, un par un, dans ce chapitre :

- Structure de l'émulsifiant,
- Propriétés physiques, physico-chimiques et sensorielles,
- Emulsions cosmétiques.

Sachant que le noyau du sujet est le tensioactif mixte, non ionique de type alkyl polyglucoside/alcool gras (APG/AG), l'évolution de cette partie sera guidée par les questions suivantes :

- Qu'est-ce que c'est qu'un tensioactif ?
- Quelle part de marché les tensioactifs non ioniques occupent-ils actuellement ?
- Pourquoi un tensioactif mixte ? Quel est le rôle et l'apport de chaque composé :
 - Alkyl polyglucoside
 - Alcool gras

En plus, le phénomène d'auto-assemblage (cristaux liquides), interprété dans un cas général des tensioactifs, sera ensuite projeté sur l'exemple du surfactant de type alkyl polyglucoside et, respectivement, sur le mélange APG/AG.

Finalement, le système formulé de type émulsion sera décrit pour expliquer :

- Quel est le rôle du tensioactif dans la formation et la stabilisation des émulsions ?
- De quoi une émulsion est-elle composée ? Quel est l'apport de l'émollient ?
- Comment l'auto-assemblage (cristaux liquides) impacte-t-il les propriétés physico-chimiques et sensorielles des systèmes formulés ?
- Quelles sont les connaissances actuelles des APG/AG en tant que bases auto-émulsionnantes pour les émulsions cosmétiques ?

Pour répondre à toutes ces questions un appel à la littérature a été fait. Les résultats de la recherche bibliographique seront structurés en trois principaux chapitres concernant les tensioactifs, les cristaux liquides et les émulsions.

CHAPITRE 1 : LE TENSIOACTIF

1 Contexte

L'histoire des tensioactifs a commencé par la fabrication des anciens savons « naturels », dont la date d'apparition n'est toujours pas connue. Les premiers utilisateurs du savon auraient été les sumériens en 2500 av. J.C., par contre les premières informations documentaires sur l'utilisation du savon par les phéniciens ne proviennent que de l'année 600 av. J.C. Les producteurs de savons utilisaient les graisses animales et les cendres du bois ou d'autres plantes contenant le carbonate de potassium afin de produire des sels neutralisés. À la fin du XVIIIe siècle, le savon devient un produit de grande consommation. Ce développement est notamment lié aux travaux de N. Leblanc (1742-1806) qui découvre en 1790 un procédé de préparation du carbonate de sodium et de E. Chevreul (1786-1889) qui analyse les corps gras et isole les acides correspondants (Noiret et al., 2002). Les premiers tensioactifs synthétiques ont été développés en Allemagne pendant la première guerre mondiale pour pallier la pénurie des graisses animales et végétales (Myers, 2005).

En 1939, l'industrie du savon commence à créer les détergents pour la lessive en utilisant les surfactants fournis par l'industrie pétrochimique. Comme les produits formulés à partir de ces détergents synthétiques étaient plus performants que les savons classiques, ils ont rapidement donné naissance à l'industrie globale des surfactants (Zoller and Sosis, 2008). À partir de ce moment, grâce à l'évolution de la chimie de synthèse, un grand nombre de molécules amphiphiles a été développé, pour être ensuite utilisé dans différents domaines d'application: détergents et nettoyants, peintures, papier et cellulose, industrie chimique, pharmaceutique, médecine, industrie textile etc.

L'introduction des produits chimiques dans la vie quotidienne a provoqué l'apparition des risques liés à l'utilisation de ceux-ci. Aujourd'hui les surfactants sont utilisés dans des domaines très divers en raison de leurs propriétés : le nettoyage (détergents), le mouillage, l'émulsification, la solubilisation, la dispersion ou encore la formation de mousse (Zoller and Sosis, 2008). Pour cette raison, les nouvelles notions comme la biodégradabilité et le respect de l'environnement sont rentrées dans le vocabulaire des chimistes. Ce changement de vision a conduit à la substitution des premiers sulfonates d'alkyl benzène ramifiés par leurs homologues linéaires, au développement des alcools gras éthoxylés, et plus récemment des tensioactifs à base de sucres. Cependant cette approche n'est pas si récente. Les tensioactifs naturels et les autres matières amphiphiles ont été utilisés dans le domaine de la cosmétique depuis l'ancienne Égypte (ou même avant). Les « formulateurs » de cette époque n'avaient

pas l'explication du fonctionnement des tensioactifs, mais ils étaient plutôt intéressés par les résultats (Myers, 2005).

Certainement, les tendances « vertes » ne peuvent pas être introduites aussi rapidement dans tous les domaines industriels, mais dans le cadre des produits cosmétiques, ces tendances sont en plein développement. Actuellement, il est difficile de trouver des produits cosmétiques sans une quantité, même minime, de tensioactif. Il s'agit non seulement des produits cosmétiques classiques, comme les crèmes et les laits, mais aussi les rouges à lèvres, mascaras, fonds de teint etc. Ainsi, le challenge de cette approche « naturelle » est tout d'abord d'assurer les performances équivalentes à celles de leurs homologues synthétiques tout en respectant l'environnement et le consommateur.

2 Définition d'un tensioactif

Le terme « tensioactif » (TA) signifie « agent actif de surface ». Les tensioactifs possèdent la capacité de modifier l'interface entre les différentes phases. Dans un système composé de deux phases non miscibles (phase aqueuse et phase grasse), les tensioactifs vont s'orienter en fonction de leur polarité. La tête polaire (hydrophile) du tensioactif va s'orienter vers la phase plus polaire (hydrophile) tandis que la partie apolaire (lipophile) aura plus d'affinité avec la phase apolaire (lipophile) (Fameux et al., 2013). Les tensioactifs ont tendance à créer des « ponts » entre les deux phases et ce comportement unique est assuré par la structure « amphiphile » de ce type de molécules, qui est généralement représentée de la manière suivante (**Figure 2**):

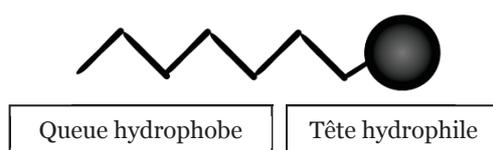


Figure 2. Structure d'un tensioactif

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs (Cullum, 1994; Kronberg et al., 2014). Ils peuvent être classés en fonction :

- de la nature de la tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère),
- de la longueur de la partie lipophile, qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C_8 - C_{10}), détergents (C_{12} - C_{16}), émulsionnants (C_{18} - C_{22}),
- de leur origine - naturelle ou synthétique.

Pour comprendre le fonctionnement d'un tensioactif, il faut connaître les propriétés du milieu, dans lequel il est introduit. Dans la majorité des cas, ce milieu est représenté par l'eau (par exemple dans les émulsions cosmétiques). L'eau est une molécule polaire et elle possède

donc un «moment dipolaire électrique». Elle peut réaliser des liaisons hydrogène (**Figure 3**) entre ses molécules en les « attirant » les unes vers les autres (Ehlers and Goss, 2016).

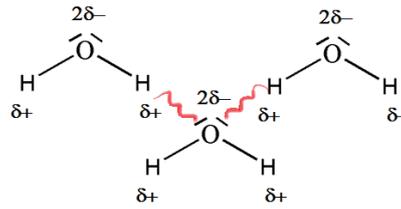


Figure 3. Représentation schématique des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau

Au sein d'un liquide polaire, toutes les molécules sont attirées les unes vers les autres, ce qui compense la force résultante. Par contre, à la surface, les molécules ne sont attirées que par ses «voisins» d'à côté et d'en dessous, ce qui crée un déséquilibre et la résultante des forces d'attraction est dirigée vers l'intérieur du liquide. Ce phénomène est appelé la tension superficielle (Gecol, 2006).

La situation change lorsque le tensioactif est introduit dans l'eau. La tête hydrophile va interagir électriquement avec la molécule d'eau, s'il agit de tensioactifs cationiques ou anioniques, ou va créer des liaisons hydrogène, dans le cas des tensioactifs neutres possédant un groupement hydroxyle (-OH). Ainsi, la tension de surface va diminuer (**Figure 4**). La partie hydrophobe, quant à elle, n'est capable de créer que des interactions plus faibles, de type Van der Waals.

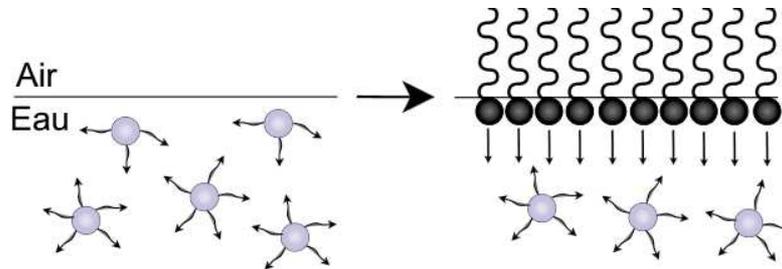


Figure 4. Diminution de la tension superficielle de l'eau par ajout de tensioactif

Le concept de la HLB (hydrophilic/lipophilic balance) explique l'hydrophilie d'un tensioactif donné. Basée sur l'échelle de Griffin, qui fixe une valeur de HLB = 1 pour l'acide oléique et de HLB = 20 pour l'oléate de potassium, elle conduit à une classification des tensioactifs à partir de l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile : pour une valeur de HLB < 9, le tensioactif sera lipophile, tandis qu'au-dessus de 11 il sera hydrophile. Ceci permet d'orienter rapidement un amphiphile donné vers telle ou telle application (Noiret et al., 2002), suivant les propriétés décrites dans le **Tableau 1**.

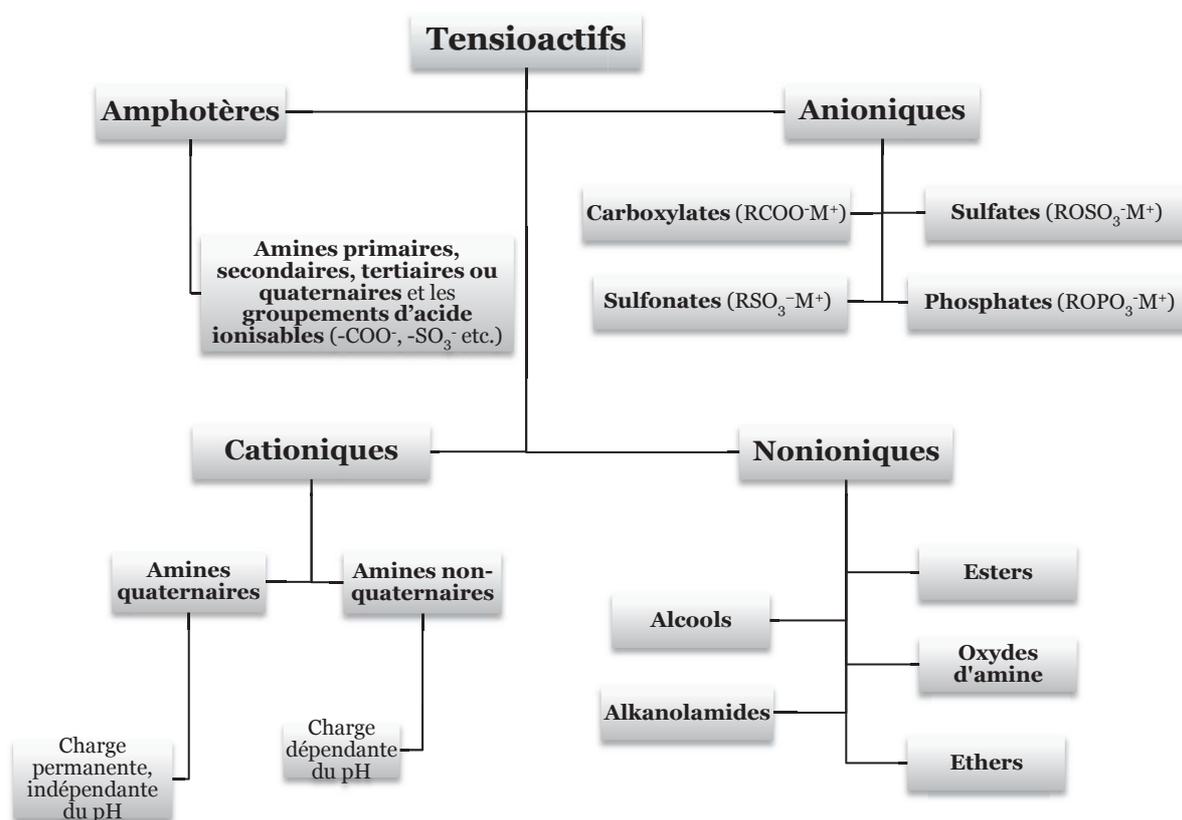
Tableau 1. Les domaines applicatifs des tensioactifs en fonction de la valeur HLB

Propriétés de base du tensioactif	HLB
Antimousse	1,5-3
Emulsifiant eau dans huile	3-6
Mouillant	7-9
Émulsifiant huile dans eau	8-13
Détergent	13-15
Peptisant-solubilisant	15-18

3 Classification

3.1 Types de tensioactifs existants

Le système de classification, qui est devenu universel et qui a été considéré comme le plus pratique tout au long de l'histoire des tensioactifs, est basé sur la nature de la tête hydrophile du tensioactif (Rieger and Rhein, 1997; Tadros, 2014). La classification schématique des tensioactifs est représentée sur la **Figure 5**.

**Figure 5.** Classification des tensioactifs

3.2 TA de type non ionique

Les tensioactifs non ioniques constituent la deuxième classe la plus importante des TA après les anioniques (Kronberg et al., 2014). Ils ne possèdent pas de charge aux pH utilisés et ils

sont compatibles avec tous les autres types de tensioactifs ; ils peuvent être résistants à l'eau dure et aux cations métalliques polyvalents ainsi qu'aux électrolytes à des concentrations élevées (Rosen, 2004).

La queue lipophile de ce type de TA peut varier, alors que la tête hydrophile inclut généralement un groupement polyéther ou au moins une fonction hydroxyle. Les non ioniques peuvent être classés en cinq groupes (Rieger and Rhein, 1997) comme présenté en **Tableau 2:**

Tableau 2. Classification des tensioactifs non ioniques (Rieger and Rhein, 1997)

Alcools	Les alcools sont chimiquement inertes et stables dans les produits cosmétiques. Ils ont une structure de type : $R-CH_2-OH$. Les alcools ne peuvent pas jouer le rôle du tensioactif primaire, mais ils peuvent jouer le rôle du co-tensioactif pour assurer une amélioration de la stabilité.
Esters	Les esters font partie des tensioactifs les plus utilisés en cosmétique et ils peuvent être divisés en plusieurs sous-catégories : les glycérides éthoxylés, les esters de glycol, les monoglycérides, les esters de polyglycéryl, les esters dérivés de sucres, les acides carboxyliques éthoxylés, les esters de sorbitan, chaque type ayant des propriétés émulsionnantes uniques.
Alkanolamides	Les alkanolamides sont les produits d'acylation des différentes alkanolamines. Ils sont utilisés comme activateurs et stabilisateurs de mousse dans les shampoings. Ils sont rarement utilisés en tant qu'émulsifiant.
Oxydes d'amine	Les oxydes d'amine sont formés par oxydation, à partir des amines aliphatiques ternaires. Ces tensioactifs sont solubles dans l'eau et moussent bien.
Ethers	Les éthers offrent diverses propriétés émulsionnantes en fonction de la source éthoxylée et peuvent être divisés en plusieurs catégories : les alcools éthoxylés, lanoline et huile de ricin éthoxylés, polysiloxanes éthoxylés, les éthers POE/PPG et les alkyl glucosides.

Maintenant, notre intérêt va se restreindre aux alkyl polyglucosides, qui constituent le cœur de cette recherche. C'est donc un tensioactif non ionique, qui fait partie de la classe des éthers, suivant la classification décrite dans le **Tableau 2** et en plus, il est aussi considéré comme tensioactif « vert ». C'est pourquoi, la partie suivante sera dédiée à l'explication du terme tensioactif naturel pour y placer ensuite les alkyl polyglucosides.

4 Alkyl polyglucoside – un tensioactif naturel

Le monde cosmétique est à la recherche de matières premières alternatives, car la première préoccupation doit être la santé humaine. Dans le cas des tensioactifs, des nouveaux challenges sont aussi à respecter : la biodégradabilité, l'innocuité aquatique et le respect pour l'environnement. Un tensioactif « vert » doit être composé au moins à 50% (de préférence beaucoup plus) d'une matière première renouvelable. Les autres facteurs à respecter dans le contexte d'un produit « vert » sont : une faible toxicité, une consommation réduite en énergie, une diminution des émissions de dioxyde de carbone et même une utilisation minimale d'eau lors de la production. Le tensioactif, quant à lui, doit avoir les mêmes propriétés que son équivalent synthétique : la texture, la durée de vie, la capacité émulsionnante, le profil rhéologique, les caractéristiques sensorielles, etc. (Beerling and Gough, 2013).

Les premiers pas vers une cosmétique « verte » ont été réalisés par les producteurs qui ont opté pour les matières premières « sulfate-free » et « PEG-free » (ne contenant pas de dérivés sulfatés et de polyéthylène glycol, respectivement), dans le but de diminuer les risques liés à l'utilisation des tensioactifs issus de la pétrochimie. La renonciation à certains tensioactifs classiques est un bon motif pour la recherche de matières premières alternatives. Plusieurs voies peuvent être envisagées, y compris la synthèse des tensioactifs d'origine naturelle et même la formulation sans tensioactif (Pantelic, 2014).

K. Holmberg, (2001) a classé les TA naturels de la façon suivante :

- 1) Tensioactifs obtenus par fermentation :
 - a) Acylpolyols
 - b) Glycolipides
 - c) Acylpeptides
- 2) Tensioactifs basés sur une queue lipophile naturelle :
 - a) Acides gras
 - b) Stérols
- 3) Tensioactifs basés sur une tête polaire naturelle :
 - a) Amino acides
 - b) Sucres

Parmi les classes citées, un très grand intérêt se porte aujourd'hui sur les tensioactifs avec la tête polaire à base de sucres, encore appelés « sugar-based surfactant ». À leur tour, ils peuvent être classés en quatre catégories (Balzer, 1997): les esters de sorbitan (1), les esters de saccharose (2), les glucamides d'acyle gras (3) et les alkyl polyglucosides (4) décrites dans la **Figure 6**.

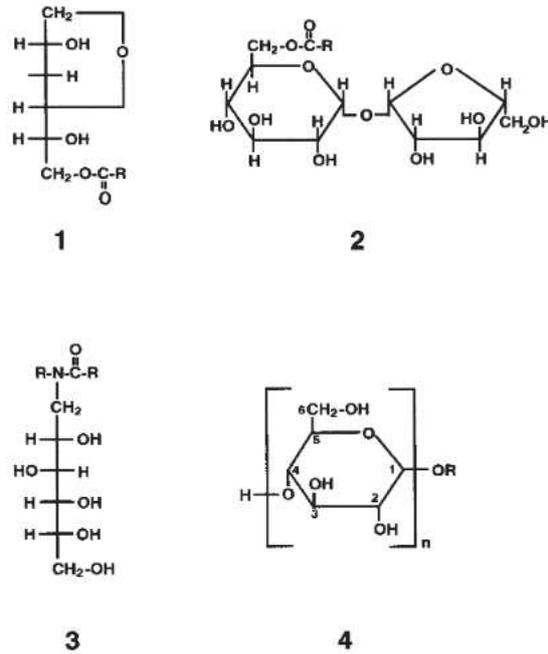


Figure 6. Les émulsifiants à base de sucre: les esters de sorbitan (1), les esters de saccharose (2), les glucamides d'acyle gras (3), les alkyl polyglucosides (4) (issue de Balzer, 1997)

Les **alkyl polyglucosides** (APG) sont les émulsionnants à base de sucre les plus fréquents. Ce ne sont pas de nouveaux tensioactifs, car ils étaient déjà décrits par Fischer il y a plus de 100 ans (Fischer, 1893). En revanche, leurs propriétés d'agents de surface n'ont été découvertes qu'en 1934, sans être développées jusque dans les années 1970, à cause d'une forte concurrence des émulsifiants déjà existants. Dans les années 1980, cette classe de tensioactifs a attiré l'attention dans un contexte de préoccupation croissante pour l'environnement (Balzer, 1997).

Comme toutes les molécules amphiphiles, les APG sont composés d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. La partie hydrophile des APG dérive des sucres et la partie hydrophobe provient d'une source naturelle ou synthétique, ou d'un mélange d'alcools gras. Les sucres, monomériques et polymériques, peuvent être tous les deux utilisés en tant que matière première (Pantelic, 2014). La chaîne alkyl des APG dépend de la matière première utilisée : l'huile de noix de coco et l'huile de palmiste sont utilisées pour la gamme C_{12}/C_{14} , tandis que le suif et l'huile de colza pour les chaînes C_{16}/C_{18} (Geetha and Tyagi, 2012). Généralement, les APG possèdent la structure moléculaire présentée en **Figure 7**.

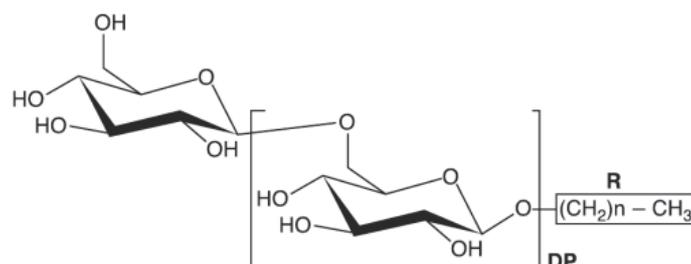


Figure 7. Structure moléculaire des APG avec : R=chaîne alkyl ; DP=nombre moyen des unités de glucose (issue de Pantelic, 2014)

Les travaux de Fisher, qui impliquent les réactions du glucose avec les alcools hydrophiles comme le méthanol, l'éthanol, le glycérol, etc., ont aussi été appliqués dans le cas des alcools de chaîne alkyl entre C₈ et C₁₆ (les alcools gras classiques). Ainsi, un mélange de mono-, di-, tri-, et oligoglucosides est obtenu pendant le processus industriel. C'est pour cela que le produit industriel est appelé polyglucoside. Il est caractérisé par la longueur de la chaîne alkyle et le nombre moyen des unités de glucose présentes dans la molécule, qui traduit le degré de polymérisation DP (von Rybinski and Hill, 1998).

Il existe plusieurs méthodes d'obtention des APG, mais notre intérêt sera focalisé sur la synthèse directe. Lors de la synthèse directe, le glucose est mis en suspension dans un excès d'alcool gras et la réaction a lieu à 100-120°C, en présence d'un catalyseur acide comme l'acide sulfonique. Après élimination de l'eau, qui est un sous-produit de la réaction, le produit final est composé d'un mélange de mono-, alkyl oligo- (3 à 10 unités monosaccharidiques) et alkyl polyglucosides. Le degré moyen de polymérisation pour ce type d'APG dépend du ratio glucose/alcool (von Rybinski and Hill, 1998).

L'étude sur la biodégradabilité a montré que les APG avec les longueurs de chaîne de C₈-C₁₀, C₁₀-C₁₂, C₁₂-C₁₄ se décomposent de 95% à 100%. L'étude de la toxicité a confirmé leur compatibilité avec l'environnement et leur caractère moins irritant que les tensioactifs classiques (Balzer, 1997).

La production industrielle de l'émulsifiant de type APG commence avec Rohm & Haas (USA), qui ont été les premiers à commercialiser le C₈/C₁₀ polyglucoside à la fin des années 1970, suivis par BASF (Germany) et SEPPIC (France). Au début des années 1980, certaines compagnies ont commencé le développement des APG de chaîne plus longue, de type C₁₂/C₁₄, pour les applications dans le domaine cosmétique et les détergents, comme Procter & Gamble, Henkel, Horizon, Hüls, Kao et SEPPIC. En 1988/1989, Henkel construit une usine pilote pour la production des APG aux USA, suivi par Hüls, ICI, Kao et SEPPIC dans les années 1990-1992 (von Rybinski and Hill, 1998).

Le marché des matières premières cosmétiques propose une large gamme de tensioactifs de type APG, avec de nombreuses références commerciales : Plantacare®1200UP, Plantacare®810 UP, Plantacare®818 UP etc. (BASF) ; GlucoPON®600 CS UP, GlucoPON® 425 NH/H etc. (BASF) ; Montanov™ 14, Montanov™ 68, Montanov™ 202, Montanov™ 82 etc. (SEPPIC). Certains sont sous la forme d'APG pur, certains en solutions, de chaîne alkyl variable, mais il existe des tensioactifs de type mixte, comme la gamme Montanov™ par exemple, qui est composé d'alkyl polyglucoside et d'alcool gras résiduel.

5 Alcool gras

L'intérêt porté pour la molécule d'alcool gras s'explique par la composition du tensioactif que nous cherchons à étudier : alkyl polyglucoside/alcool gras. En effet, les capacités émulsionnantes du tensioactif mixte dépendent du tensioactif primaire, l'alkyl polyglucoside, mais aussi des propriétés de son co-tensioactif, l'alcool gras.

Le terme d'alcool gras (AG) désigne une gamme d'hydrocarbures aliphatiques contenant un groupe hydroxyle, habituellement en position terminale ou n. La structure générique des alcools gras ou des n-alcools est représentée sur la **Figure 8**.

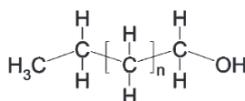


Figure 8. Structure générique d'alcool gras (issue de Mudge et al., 2008)

L'histoire de la production d'alcools gras commence en 1817, quand l'alcool cétylique a été isolé par M. E. Chevreul en tant que composant d'un ester de cire solide provenant de la cavité crânienne du cachalot. En 1903, L. Bouveault et G. Blanc ont obtenu les alcools gras à partir des esters d'acides gras par conversion avec du sodium métallique. A partir du 1927, la Deutsche Hydrierwerke AG (plus tard Henkel) a commencé la production de l'alcool gras de grade technique, c'est pourquoi l'utilisation chimique de l'alcool gras s'est poursuivie (Biermann et al., 1987). A partir de 1930, lorsque l'hydrogénation catalytique à haute pression a été développée, la capacité de production mondiale croit considérablement, pour atteindre 200 000 t/a en 1962. De nouveaux procédés utilisant des matières premières pétrochimiques et la construction d'usines supplémentaires pour l'hydrogénation sous haute pression de matières premières naturelles, ont permis une nouvelle augmentation jusqu'à $3 \cdot 10^6$ t/a en 2008. Actuellement, les alcools gras et leurs dérivés possèdent de nombreux usages spécialisés et ils sont particulièrement utilisés dans les polymères, les tensioactifs, les additifs pour l'huile et dans le domaine cosmétique (Noweck and Grafahrend, 2000).

Les alcools gras, dérivés de sources oléochimiques ou pétrochimiques, sont l'une des sources de production de plusieurs familles de tensioactifs non ioniques et anioniques (**Figure 9**). L'huile de noix de coco et le suif sont des matières premières oléochimiques traditionnelles depuis de nombreuses années. Cependant, l'augmentation significative de la production d'huile de palme au cours des dernières décennies a eu une influence marquée sur la disponibilité de ces matières premières (Karsa and Houston, 2006). Et comme il a déjà expliqué dans l'introduction générale le projet ALGRAAL vise justement de remplacer cette source par une huile algale.

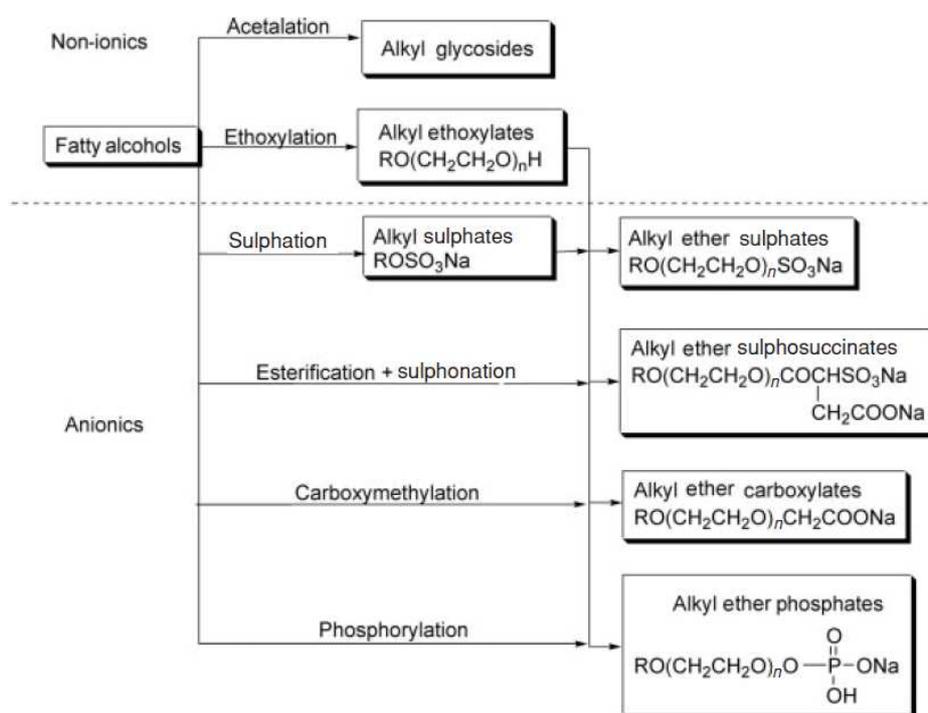


Figure 9. Production des tensioactifs à partir de l'alcool gras (issue de Karsa and Houston, 2006)

La gamme de longueurs de chaînes pour les n-alcools peut être de 8 à plus de 32 atomes de carbone. Ainsi, les propriétés chimiques des alcools gras et, par conséquent, leur comportement environnemental varient considérablement (Mudge et al., 2008). En ce qui concerne l'organisation moléculaire, les alcools à longues chaînes peuvent exister sous au moins trois formes polymorphes, appelées α , β et γ . Ventolà *et al.* (2004), explique que la forme stable à basse température est la forme ordonnée γ , où toutes les liaisons C-C dans la chaîne polyméthylène et la liaison C-O sont en conformation trans pour deux alcanols purs $C_{18}H_{37}OH$ et $C_{20}H_{41}OH$.

Selon Eccleston (1997), par contre, la structure α se forme à des hautes températures et est stable sur une plage de température étroite. À des températures plus basses, la forme β , qui traduit l'immobilité des chaînes hydrocarbonées, et la forme γ inclinée peuvent coexister, bien que la forme β soit généralement en excès.

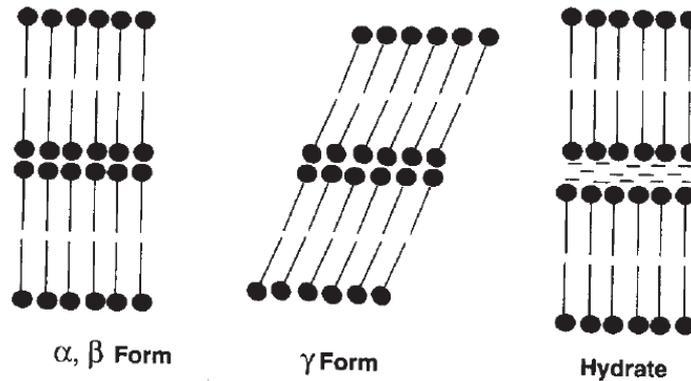


Figure 10. Illustration schématique des structures polymorphes formées par des alcools gras amphiphiles. Dans un excès d'eau, les cristaux α « gonflent » pour former des hydrates α -cristallins (issue d'Eccleston 1997).

Valoppi *et al.*, (2016) ont étudié le comportement des divers alcools gras (C_{12} - C_{22}) dans de l'huile d'arachide. Les auteurs ont pu expliquer les différences entre les résultats des deux études précédentes. À des concentrations supérieures à 30%, les cristaux d'alcool gras sont sous la forme γ monoclinique avec une épaisseur lamellaire qui diminue à mesure que la longueur de la chaîne carbonée des alcools gras diminue. D'autre part, à des concentrations inférieures à 30%, les cristaux d'alcool gras forment une forme β orthorhombique.

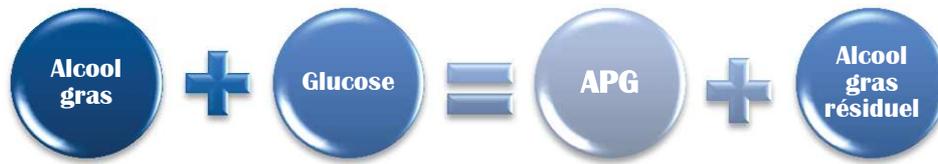
Ainsi, l'organisation moléculaire des alcools gras peut dépendre de plusieurs paramètres : de la longueur de chaîne alkyl et du système analysé (alcools purs, solutions aqueuses ou huileuses des molécules d'alcool gras).

En tant que matière première, les alcools gras apportent des propriétés intéressantes aux émulsions cosmétiques. Selon Eccleston *et al.*, (2000), les émulsions huile-dans-eau (H/E), stabilisées par des combinaisons d'alcools gras à chaînes longues peu solubles et de tensioactifs ioniques ou non ioniques, sont largement utilisées comme véhicules pour la délivrance de médicaments et d'actifs cosmétiques sur la peau.

Les AG purs, principalement l'alcool cétyle et l'alcool stéarylique, sont souvent utilisés en tant que régulateurs de consistance et co-émulsifiants dans les crèmes cosmétiques, les lotions et les conditionneurs rincés. Les mélanges d'alcools cétyle et stéarylique, associés à des émulsifiants hydrophiles, sont connus sous le nom de «cires émulsifiantes» de la Pharmacopée britannique. Les combinaisons correspondantes à des bases émulsifiantes courantes de type anionique, non ionique et cationique sont (Spiess, 1992):

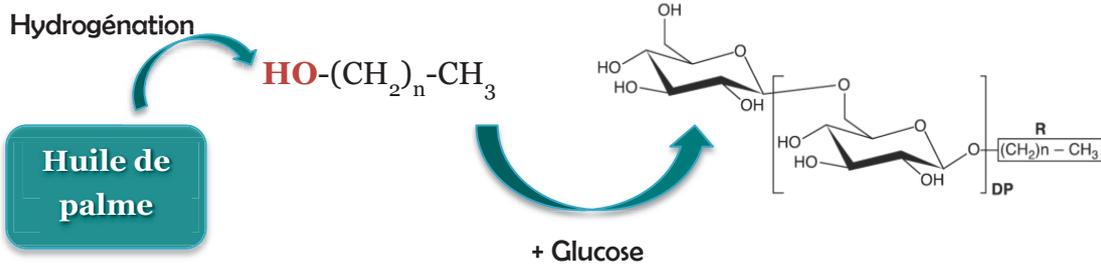
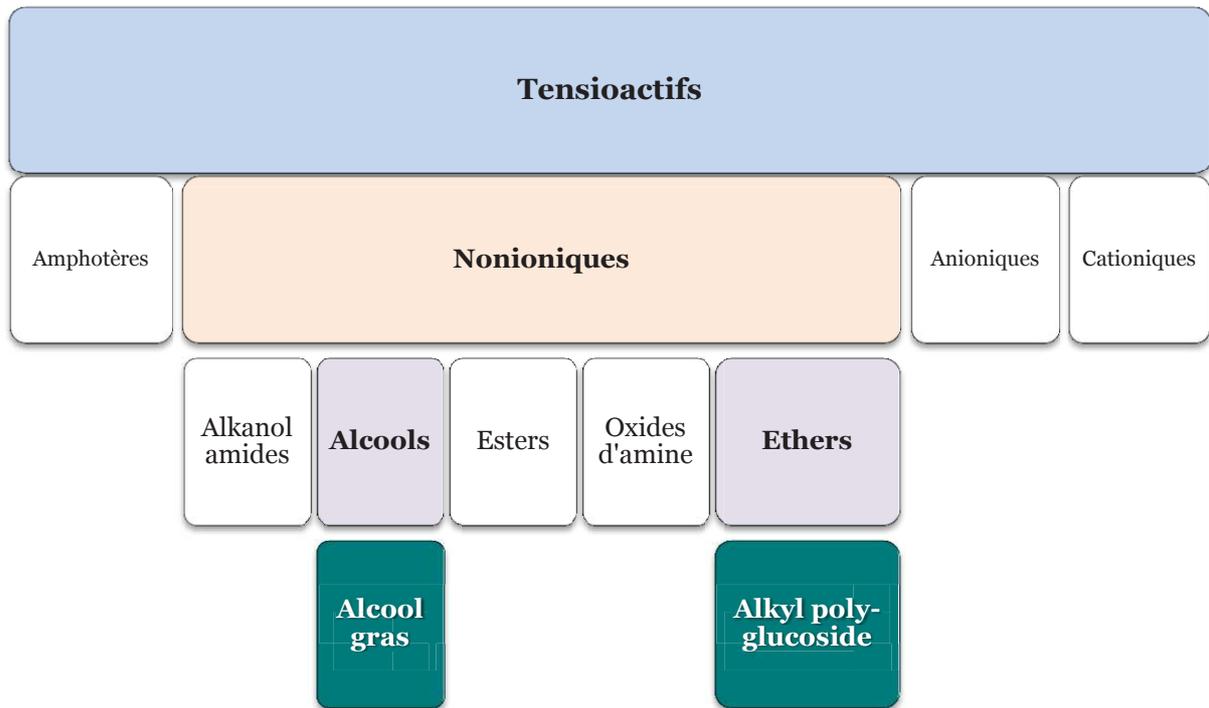
- l'alcool cétyle plus le cétyle sulfate de sodium,
- l'alcool cétyle plus l'éther monocétyle de PEG-100,
- l'alcool cétyle plus le bromure d'alkyltriméthylammonium.

Il faut signaler que la longueur identique de la chaîne alkyl du tensioactif mixte APG/AG est due au processus de fabrication de la molécule APG :



De cette manière, l'alcool gras utilisé pour la production de l'APG peut être mélangé avec ce dernier peut jouer le rôle de co-tensioactif. Son utilisation en tant que co-tensioactif s'explique par le principe HLB. Des observations empiriques suggèrent que la stabilité maximale de l'émulsion est obtenue pour les émulsions huile-dans-eau en utilisant des tensioactifs avec un nombre HLB autour 10-12 et pour les émulsions eau-dans-huile d'environ 3-5 (McClements, 2015). Dans certaines circonstances, il est possible d'ajuster le nombre HLB "effectif" en utilisant une combinaison de deux agents tensioactifs ou plus, avec différents nombres HLB, le plus souvent l'un de HLB élevé et l'autre de HLB faible (Stauffer, 1999). L'alcool gras, possédant le HLB bas, complète un tensioactif de HLB élevé afin d'améliorer les propriétés du dernier. Mais cette symbiose est aussi due aux interactions moléculaires entre les deux tensioactifs et, notamment, via la formation des structures qui portent le nom des cristaux liquides et qui seront discutées dans le chapitre suivant.

6 Conclusion du chapitre



**Tensioactif « vert » mixte
APG/AG**

CHAPITRE 2 : LES CRISTAUX LIQUIDES

1 Notion des cristaux liquides

L'histoire des cristaux liquides (CL) a commencé en 1888, quand Friedrich Reinitzer, un chimiste autrichien, a découvert pendant ses recherches que le cholestérol possédait deux points de fusion : à 145,5°C le cristal solide fusionnait dans un liquide trouble, pour qu'il devienne ensuite transparent à 178,5°C. Tandis que le liquide transparent possédait toutes les caractéristiques d'un liquide classique, le liquide trouble intermédiaire avait les propriétés d'un liquide et d'un cristal à la fois (Reinitzer, 1888). Depuis, l'intérêt pour ce type de structures croît d'une manière exponentielle, surtout grâce à l'apparition de nouvelles techniques d'analyse plus performantes.

La notion de « cristaux liquides » peut paraître dans un premier temps une terminologie contradictoire. Les cristaux sont en effet caractérisés par un ordre de position et d'orientation bien défini, car les molécules occupent les sites spécifiques d'un réseau et leurs axes moléculaires sont orientés dans des directions spécifiques. Comme les cristaux peuvent présenter différentes caractéristiques selon leur orientation, ce sont des systèmes anisotropes. A l'inverse, les molécules d'un liquide, elles, diffusent aléatoirement dans la matrice et donc leurs axes moléculaires ne sont plus « figés » (ce qui est caractéristique d'un état désordonné). Les propriétés du liquide sont identiques quelle que soit la direction d'observation, et sont dans ce cas des systèmes isotropes. Il existe cependant des cas pour lesquels certaines matières sont plus ordonnées qu'un liquide et moins ordonnées qu'un solide ; c'est le cas des cristaux liquides (Collings and Hird, 1997).

Dans les cristaux liquides, les unités de base affichent un ordre d'orientation et même un ordre de position dans certaines directions. Ces matériaux mésomorphes coulent comme un liquide isotrope et ont des propriétés optiques caractéristiques des cristaux solides. Les cristaux liquides peuvent être classés en tant que thermotropes et lyotropes, en fonction des paramètres physico-chimiques responsables de la transition de phase (Neto and Salinas, 2005):

- Dans les **CL thermotropes**, la transition de phase dépend de la température et de la pression. La principale caractéristique des molécules, qui sont des unités de base pour ce type de structure, est une forme prononcée d'anisotropie. Les géométries moléculaires associées à des CL thermotropes sont les tiges, les disques ou des formes de « banane ». Non seulement les molécules pures, mais aussi les mélanges de molécules peuvent avoir des propriétés mésomorphes thermotropes.

- Les **CL lyotropes** sont des mélanges de molécules amphiphiles avec des solvants à une température donnée et une concentration relative. Les propriétés mésomorphes changent en fonction de la température, de la pression et des concentrations relatives de différents composants du mélange. Une propriété importante des CL lyotropes, qui les rend différents des thermotropes, est l'auto-assemblage des molécules amphiphiles dans des structures supramoléculaires, qui sont des unités de base de ces mésophases. La compréhension des propriétés physico-chimiques des structures liquides cristallines a permis d'améliorer certains aspects technologiques de la cosmétique, des savons, de l'agroalimentaire, etc.

Dans le domaine cosmétique, ce sont les tensioactifs (donc les molécules amphiphiles) qui sont capables, sous certaines conditions, de former des CL au sein des échantillons. Dans la suite de ce travail, le terme des cristaux liquides sera associé aux cristaux liquides lyotropes, formés par les molécules de tensioactif en solution.

2 Types de cristaux liquides lyotropes

Les propriétés des tensioactifs (agrégation, adsorption à l'interface, interactions avec les autres entités) dépendent de la structure chimique de l'amphiphile. Par contre, pour que l'activité devienne visible dans une solution, la concentration en tensioactif doit être suffisante. Les premiers agrégats qui se forment dans le système sont des micelles à partir de la CMC (concentration micellaire critique) de tensioactif (Jönsson et al., 2000).

Une fois la CMC atteinte, les tensioactifs forment des micelles sphériques avec le nombre d'agrégations autour de 50-100 unités. Ces solutions micellaires sont isotropes, avec une faible viscosité (Tadros et al., 2006).

En fonction du solvant utilisé, il est possible d'obtenir deux types de micelles : normales L_1 et inversées. Lorsqu'un solvant polaire est utilisé, comme l'eau par exemple, les tensioactifs vont orienter les têtes hydrophiles vers l'extérieur, alors que les queues hydrophobes vont s'associer ensemble à l'intérieur de la micelle, comme présenté en **Figure 11.a**. L'utilisation d'un solvant apolaire va inverser la micelle, qui, cette fois-ci, va orienter les têtes à l'intérieur et les chaînes hydrocarbonées à l'extérieur (**Figure 11.b**).

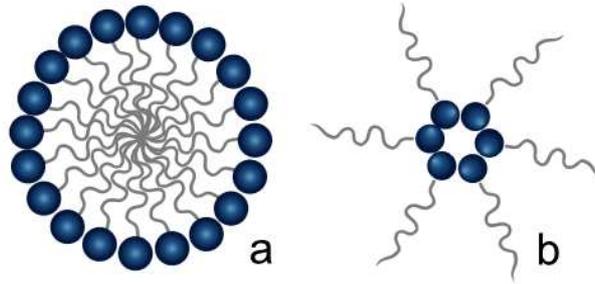


Figure 11. Micelle (a) normale L1 et (b) inverse

Quand la concentration en tensioactif augmente, les micelles sphériques ont tendance à former des structures cylindriques (**Figure 12**).

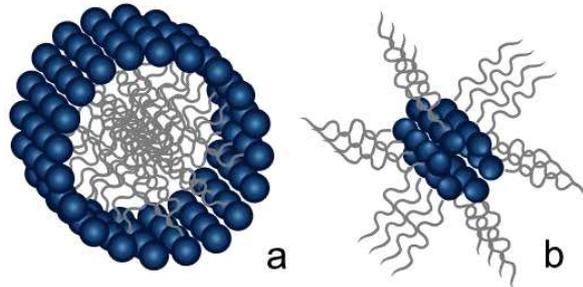


Figure 12. Structure cylindrique (a) normale; (b) inverse

À des concentrations encore plus élevées, une série de mésophases apparaît dans le système, qui correspond aux phases liquides cristallines. La structure de ces phases cristallines dépend de la nature et de la concentration du tensioactif en solution (Tadros et al., 2006). Tadros (2014) avait regroupé les structures les plus courantes que peuvent former les molécules amphiphiles (**Tableau 3**).

Tableau 3. Structures les plus courantes, formées par les tensioactifs selon Tadros (2014)

Structure	Notation
Micellaire	L_1, S
Micellaire inverse	L_2, S
Hexagonale	H_1, E, M_1
Hexagonale inverse	H_2, F, M_2
Cubique (micellaire normale)	I_1, S_{1c}
Cubique (micellaire inverse)	I_2
Cubique (bicontinue normale)	I_1, V_1
Cubique (bicontinue inverse)	I_2, V_2
Lamellaire	L_α, D, G
Gel	L_β
Eponge inverse	L_3, L_4

Dans un premier temps, nous allons décrire les trois structures les plus répandues formées par les cristaux liquides: la phase hexagonale, cubique et lamellaire.

2.1 La phase hexagonale

La phase hexagonale est construite à partir de longues micelles cylindriques disposées en motif hexagonal, chaque micelle étant entourée par six autres. Dans la phase hexagonale normale (H_1), les chaînes hydrophobes forment le noyau du cylindre (**Figure 13.a**), tandis que les têtes polaires sont orientées vers le solvant polaire. Dans le cas de la phase hexagonale inverse (H_2), ce sont les têtes polaires qui forment le noyau autour de l'eau et les chaînes hydrophobes s'orientent à l'extérieur, comme représenté sur la **Figure 13.b** (Rodriguez and Kunieda, 2004).

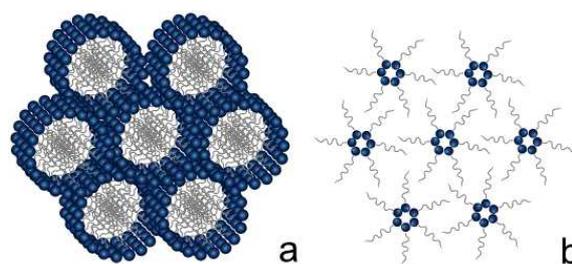


Figure 13. Phase hexagonale (a) H_1 normale et (b) H_2 inverse

Le rayon de la section transversale des structures hexagonales est très proche de la longueur du TA. La distance entre les cylindres adjacents dépend de la quantité d'eau dans le système, mais généralement elle varie entre 8 et 50 Å (Tiddy, 1980). Les phases liquides hexagonales contiennent entre 30% et 60% d'eau en poids et, malgré cette forte teneur en eau, cette phase est très visqueuse (Collings and Hird, 1997).

2.2 La phase cubique micellaire ou bicontinue

La phase cubique est construite d'une combinaison régulière de petites micelles qui ont des propriétés semblables aux propriétés des micelles en solution. Cette phase est encore appelée «visqueuse isotrope» (Tiddy, 1980).

En ce qui concerne la structure de cette phase, elle n'a pas été aussi bien caractérisée que les phases lamellaires ou hexagonales. Néanmoins, deux types de phases cubiques ont été établis et chacun peut se présenter sous la forme « normale » ou « inverse ». La phase cubique la plus connue est celle composée d'agrégats qui ressemblent fortement à des micelles ; I_1 est la structure cubique pour les micelles normales (**Figure 14.a**) et I_2 structure cubique pour les micelles inverses (**Figure 14.b**).

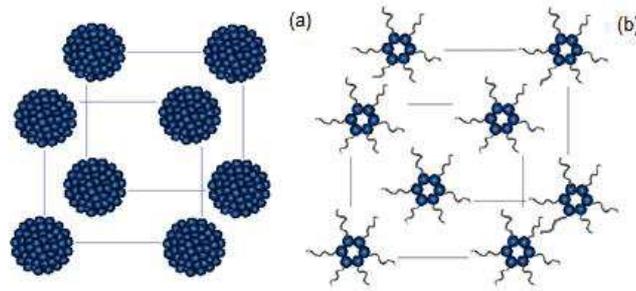


Figure 14. Phase cubique (a) I_1 normale; (b) I_2 inverse

Le deuxième type de phases liquides cristallines cubiques consiste en de grands réseaux de canaux continus qui sont normaux (V_1 - **Figure 15.a**) ou inverses (V_2 - **Figure 15.b**). Ce système est souvent appelée bicontinue (Collings and Hird, 1997).

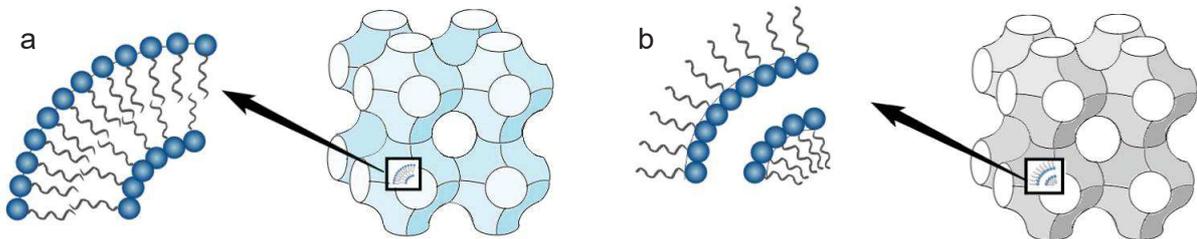


Figure 15. Phase cubique bicontinue (a) V_1 normale et (b) V_2 inverse

Les cristaux liquides cubiques ont la plus grande viscosité parmi toutes les phases lyotropes, qui est provoquée par l'absence des plans de cisaillement au sein de la structure, empêchant ainsi le mouvement de glissement. Ce sont, de ce fait, des bons stabilisateurs de l'émulsion (Rodríguez-Abreu and Lazzari, 2008).

2.3 La phase lamellaire

La phase lamellaire est construite à partir de bicouches organisées de tensioactifs. La nature amphiphile de ces molécules force leur association en deux couches, en orientant les têtes polaires à l'extérieur et les queues hydrophobes des deux molécules opposées à l'intérieur. Cette construction permet l'incorporation de l'eau entre les bicouches en formant le système présenté en **Figure 16**.

L'épaisseur de la bicouche lamellaire est de 10-30% plus petite que le double de la longueur des chaînes apolaires sous la forme *trans*. Souvent, les phases lamellaires existent à des concentrations en tensioactifs assez élevés (>50%), mais il y a des cas où la phase lamellaire lyotrope se forme dans les solutions extrêmement diluées. Les phases lamellaires sont moins visqueuses que les phases hexagonales, malgré le fait qu'elles contiennent moins d'eau. Cela est dû au glissement des couches parallèles entre elles, ce qui rend le système plus mobile (Collings and Hird, 1997).

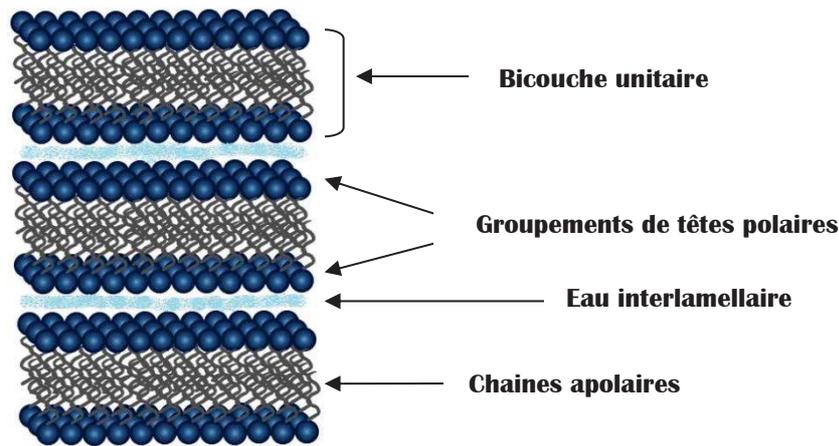


Figure 16. Structure de la phase lamellaire

Les phases lamellaires sont caractérisées par une distance de répétition :

$$d = l + \delta \quad (1)$$

δ - l'épaisseur de la bicouche

l - l'épaisseur de la couche du solvant

Cette distance d , gouvernée par la balance des forces attractives/répulsives, augmente avec l'augmentation de la quantité du solvant dans le système ; ce phénomène provoque le gonflement des bicouches (Marques and Silva, 2013).

La bicouche du tensioactif peut varier entre un état rigide et un état flexible, ondulant. Il existe donc trois types de phases lamellaires. La phase L_α liquide cristalline (Figure 17.a) est constituée d'un réseau lamellaire unidimensionnel, avec les chaînes hydrocarbonées qui se trouvent dans un état désordonné, de type « liquide » (liquid-like), orientées perpendiculairement au plan lamellaire. La phase L_β (qui est aussi appelée « α -gel ») est constituée d'un réseau lamellaire unidimensionnel ; les chaînes hydrocarbonées se trouvant, cette fois-ci, dans un état ordonné, de type « solide » (solid-like), orientées perpendiculairement au plan lamellaire (Figure 17.b). La troisième phase, P_β , consiste d'un réseau monoclinique bidimensionnel, avec la bicouche déformée par une ondulation périodique (Figure 17.c) (Rodriguez and Kunieda, 2004).

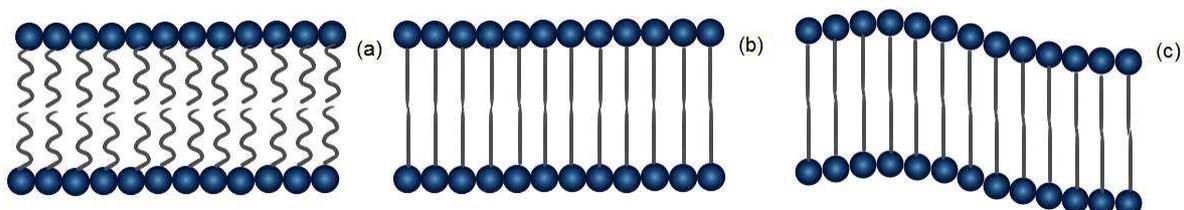


Figure 17. Phase lamellaire (a) L_α (b) L_β (c) P_β

Dans la phase de type gel, la quasi-totalité des chaînes alkyl sont sous la forme trans ; leur mouvement est restreint, d'où ses propriétés « solides ». A son tour, la phase lamellaire de

type gel peut être divisée en trois sous-classes : normale, inclinée et interdigitée. Dans la phase gel normale, la hauteur de la bicouche est égale (approximativement) au double de la longueur de la chaîne alkyl trans (**Figure 18.a**). La phase gel inclinée L_{β} , qui diffère de la phase L_{β} par l'inclinaison de l'axe des chaînes carbonées par rapport à la position des lamelles, est retrouvée dans les systèmes où la tête polaire est plus grande que la largeur de la chaîne hydrocarbonée (**Figure 18.b**). Enfin, la phase interdigitée est représentative des molécules amphiphiles, présentant une longue chaîne carbonée (**Figure 18.c**) (Fairhurst et al., 1998).

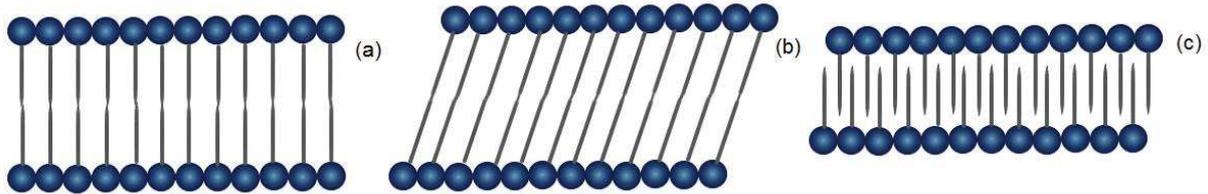


Figure 18. Phase de type gel (a) L_{β} normale (b) L_{β} inclinée (c) interdigitée

De plus, Neto and Salinas (2005) proposent des structures des phases lamellaires spécifiques, qui peuvent apparaître dans certains systèmes (**Tableau 4**).

Tableau 4. Caractéristiques des phases lamellaires de type L_{γ} , L_{δ} , P_{β}'

L_{γ}	Cette structure est formée par une séquence des couches de structures L_{α} et L_{β}
L_{δ}	Au sein de cette structure, les chaînes carbonées restent rigides, perpendiculaires au plan des lamelles, et les axes sont organisées en forme de grille carrée bidimensionnelle.
P_{β}'	Cette structure représente la version ondulée de la phase L_{β}'

Ces informations peuvent être complétées par Schmiedel and von Rybinski (2006), qui proposent deux structures complémentaires spécifiques de la phase lamellaire : les vésicules, composées de bicouches de tensioactifs (**Figure 19.a**), et les structures L_3 , ou encore appelées «éponge». Elles sont composées de bicouches bicontinues de tensioactif, qui ne sont ni plates, ni avec des vésicules d'une courbure uniforme, mais avec des structures semblables à des points ou des tubes ramifiés (**Figure 19.b**).

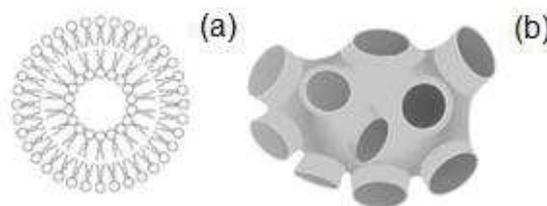


Figure 19. Phase lamellaire de type (a) vésicule et (b) L_3 (issue de Schmiedel and von Rybinski, 2006)

Ces vésicules peuvent être composées de plusieurs bicouches, en formant des structures de type «oignon» (onion-like), ou des tubes en multicouches. Normalement, les phases liquides cristallines de type lamellaire sont bidimensionnelles, mais les défauts de la structure

peuvent provoquer leur fermeture sur elles-mêmes, et donc l'apparition de ces dernières structures (Mortensen, 2001).

Marques and Silva (2013), contrairement à Schmiedel and von Rybinski (2006), positionnent la phase de type « éponge » comme la version désordonnée de la phase cubique bicontinue, et non lamellaire, qui apparaît souvent dans le cadre des microémulsions.

Toutes les phases liquides cristallines présentées peuvent apparaître dans le diagramme de phase d'une molécule amphiphile.

3 Diagramme de phase d'un tensioactif

Le meilleur moyen d'illustrer le comportement d'une molécule amphiphile dans l'eau est de le présenter sous forme d'un diagramme de phase. Les diagrammes de phase sont des cartes thermodynamiques qui représentent le comportement des systèmes macroscopiques et colloïdaux en fonction des concentrations de chaque constituant ou en fonction des différentes variables (température, pression, etc.) (Rhein et al., 2006). Par conséquent, il est possible de lire dans un diagramme de phase combien de phases sont formées dans le système, quelles sont ces phases et quelle est leur composition.

Pour un système binaire, composé uniquement de tensioactif et d'eau, un diagramme avec la concentration en TA au long de l'axe horizontal et la température en axe vertical peut être envisagé. Par exemple, Tadros (2014) propose un diagramme de phase pour montrer les effets de la température et de la concentration en tensioactif sur les différentes phases qui se forment dans un système dodecyl hexaéthylène glycol ($C_{12}EO_6$)/eau (**Figure 20**). Lorsque la concentration en tensioactif augmente, le système évolue de la phase micellaire vers la phase micellaire inverse, en passant par les phases liquides cristallines : hexagonale, cubique et lamellaire.

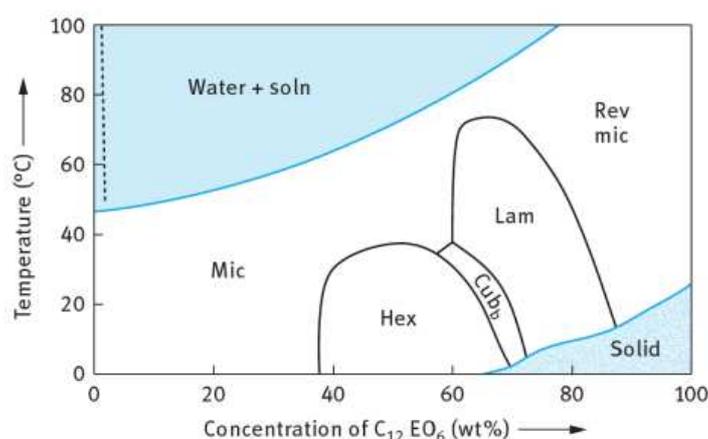


Figure 20. Diagramme de phase du $C_{12}EO_6$ (issue de Tadros, 2014)

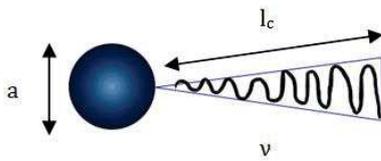


Figure 21. Les paramètres caractéristiques de chaque tensioactif :
 v, l_c, a

Cet exemple n'est pas universel, la présence et la position des différentes phases dépendant de la structure de la molécule amphiphile analysée. La force motrice de la formation des structures liquides cristallines est le paramètre de compactage P (the critical packaging parameter), qui est égal à (Tadros, 2006):

$$P = \frac{v}{l_c a} \quad (2)$$

v – volume de la chaîne hydrocarbonée
 l_c - longueur de la chaîne étendue
 a - aire de section transversale de la tête

Ce paramètre, caractéristique de chaque tensioactif, est représenté sur la **Figure 21**.

Le travail sur la compréhension de l'organisation de tensioactif a été commencé depuis les années 70 par Israelachvili et Tanford (Israelachvili et al., 1976; Tanford, 1974, 1972). Le concept de «paramètre de compactage» a été développé pour relier la structure moléculaire du surfactant à la forme d'agrégat attendue (Israelachvili, 1994a; Nagarajan, 2002; Nagarajan and Ruckenstein, 1991).

Le paramètre P fournit un modèle semi-quantitatif simple permettant d'interpréter l'influence de la modification de la structure des tensioactifs sur la taille et la forme des micelles résultantes. Israelachvili (1994b) a proposé l'exemple d'organisation des molécules de tensioactif dans un solvant aqueux lorsque le paramètre de compactage évolue (**Figure 22**): I - solution isotropique, M_I – micelles, H – phase hexagonale, C – phase cubique, structures tridimensionnelles ou bicontinues, L – phases lamellaires, C_{II} – cubique inverses, H_{II} – phase hexagonale inverse, M_{II} – micelles inverses, I – solution aqueuse dans la phase surfactant.

Lorsque dans la solution eau/tensioactif sont ajoutés d'autres composés comme, par exemple, une phase huileuse, un co-tensioactif ou autre, ces paramètres complémentaires doivent aussi être pris en compte. Dans ce cas, trois variables doivent être choisies alors que tous les autres paramètres restent fixés (ex : la température). Ce diagramme montre l'effet de la composition du système, à une température donnée, sur le nombre et le positionnement de différentes phases dans le système et se présente sous la forme d'un triangle de Gibbs (**Figure 23**).

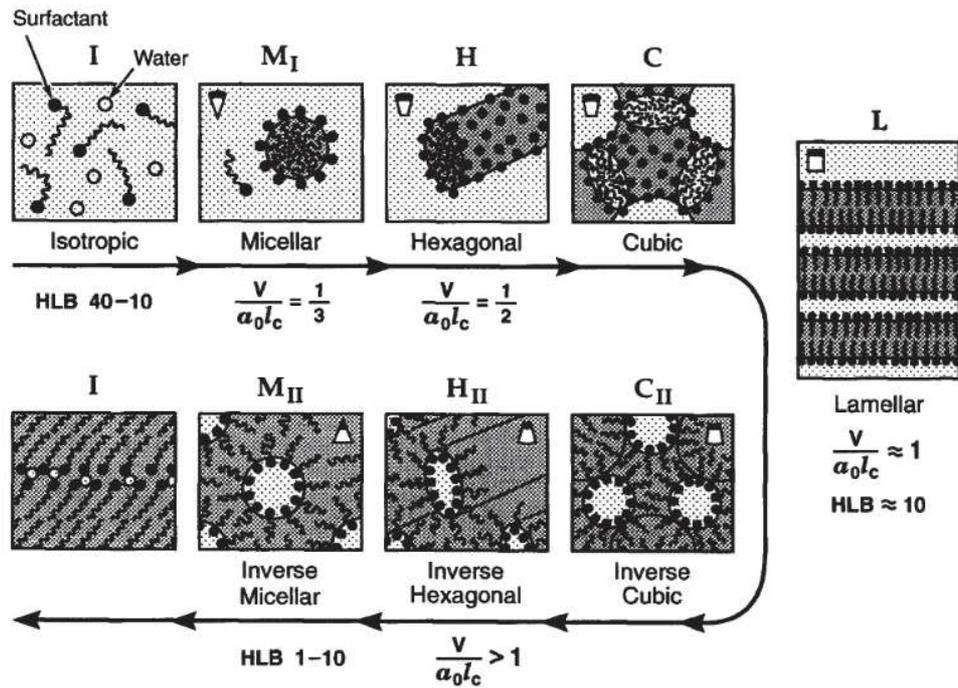


Figure 22. Structures des surfactants dans l'eau ou dans les solutions aqueuses (issue d'Israelachvili, 1994b).

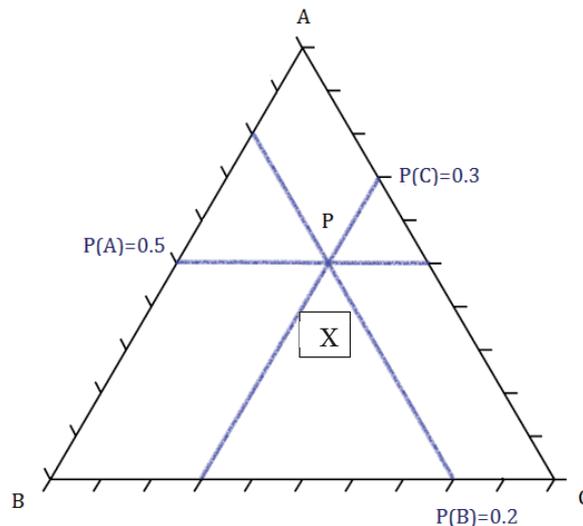


Figure 23. Triangle de Gibbs : le diagramme de phase de trois composés A, B et C à une T°C fixée

La détermination de différentes zones présentes dans le diagramme de phase nécessite l'utilisation de plusieurs techniques d'analyse, capables de fournir les informations sur la structure interne des échantillons. Jönsson *et al.* (2000), Marques and Silva (2013), Tadros (2005) citent les techniques les plus adaptées, utilisées pour dépister la présence des différentes structures :

➤ **Microscopie sous la lumière blanche et polarisée**

Avant de comprendre le principe de dépistage des phases cristallines grâce à la microscopie, il faut revenir sur les termes d'anisotropie et isotropie. Dans les systèmes isotropes, les

propriétés sont identiques quelle que soit la direction d'observation, tandis que dans les systèmes anisotropes, les propriétés peuvent varier selon les axes d'orientation. Dans le cas des phases liquides cristallines, les phases hexagonales et lamellaires ne sont pas identiques en fonction de l'axe de l'observation et sont donc anisotropes, par contre les phases cubiques, malgré le fait que ce sont des cristaux liquides, présentent les mêmes caractéristiques suivant tous les axes et sont donc isotropes (Borné et al., 2000). De plus, les motifs obtenus sous la lumière polarisée sont différents en fonction du type de phase ce qui permet, par exemple, de distinguer la phase lamellaire de la phase hexagonale (Wlodzimierz Sulek and Bak, 2010), comme indiqué sur la figure **Figure 24**. Les phases hexagonales se traduisent par des structures en éventail tandis que les structures lamellaires donnent des stries huileuses et/ou des croix de Malte.

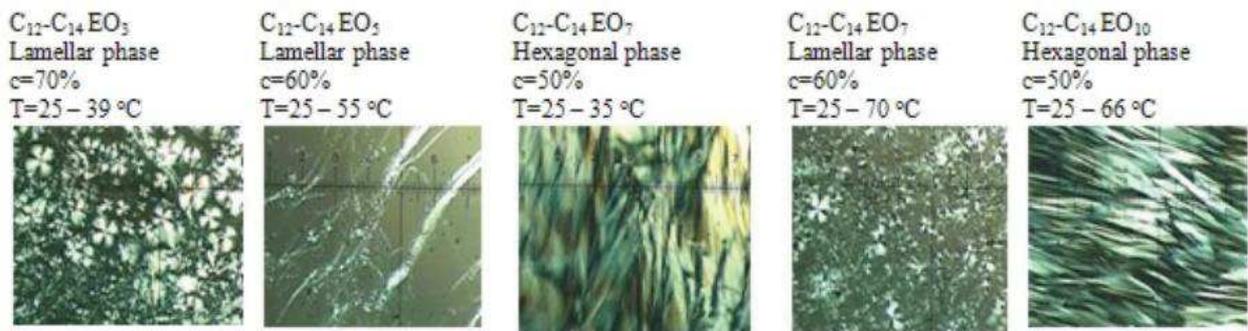


Figure 24. Alcools gras éthoxylés avec 3 (70%), 5 (60%), 7 (50% et 60%), 10 (50%) moles d'oxyde d'éthylène sous lumière polarisée (issue de Wlodzimierz Sulek and Bak, 2010)

➤ RMN

Il s'agit d'une technique très utile, surtout la RMN en deutérium, car différents spectres sont obtenus pour chaque phase, ce qui permet leur identification directe.

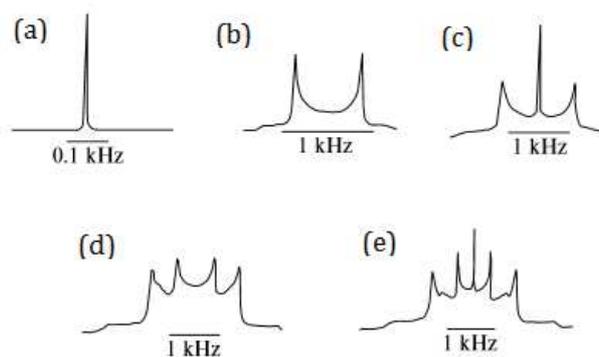


Figure 25. Spectre 2H RMN des différentes structures obtenus dans le système eau/tensioactif (issue de Khan et al., 1982)

Sur la **Figure 25** sont présentés les spectres suivants (Khan et al., 1982): (a) singulet correspondant à des phases isotropes (solution micellaire, phase « éponge », phase cubique ou microémulsion) ; (b) le doublet pour une seule phase liquide cristalline anisotrope ; la

coexistence de deux phases : anisotrope et isotrope (c) et deux anisotropes (d) ; (e) région de trois phases avec deux anisotropes et une isotrope.

Malheureusement cette technique n'est pas envisageable dans le cas des émulsions cosmétiques, car elle nécessite la formulation directement avec de l'eau « lourde » (deutérée) pour la réalisation des spectres RMN.

➤ Rayons-X

Pour la discrimination des diverses phases liquides cristallines, deux techniques sont utilisées :

La caractérisation par la SAXD (la diffraction des rayons X aux petits angles) permet de déterminer la dimension et la forme de structures moléculaires ayant quelques nanomètres de diamètre (1 à 150 nm). Pour les cristaux liquides, la position relative des réflexions de Bragg est propre à chaque phase cristalline, selon des formules mathématiques existantes (Siddig et al., 2004). Par exemple, pour les structures lamellaires et hexagonales, les ordres des principaux espacements se trouvent au ratio 1: 2: 3: 4 et 1: $\sqrt{3}$: 2: $\sqrt{7}$: 3 respectivement (Alexandridis et al., 1998)

La WAXD (la diffraction des rayons X aux grands angles), quant à elle, fournit les informations sur la conformation des chaînes hydrocarbonées. Par exemple, dans le cas des phases lamellaires, cette technique permet de distinguer les chaînes hydrocarbonées entre les deux phases, α -gel (L_β) et la phase lamellaire liquide cristalline (L_α), grâce à des signaux caractéristiques à 0,415-0,42 nm (Fairhurst et al., 1998; Kalnin et al., 2002) et à 0,45 nm, respectivement (Fairhurst et al., 1998; Larsson, 1976; Rand and Luzzati, 1968).

➤ Rhéologie

Chaque structure cristalline possède des propriétés rhéologiques uniques.

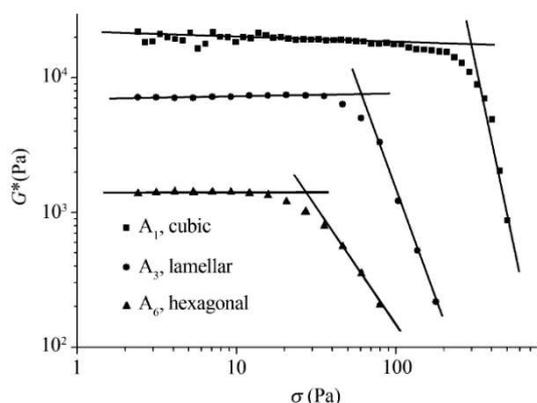


Figure 26. Module G^* en fonction de la contrainte des trois phases liquides cristallines (issue de An et al. 2006)

An *et al.* (2006) décrit le comportement du module complexe G^* des trois phases liquides cristallines (hexagonale, lamellaire et cubique) en fonction de la contrainte appliquée (**Figure 26**). Dans le cas présent, la phase cubique se manifeste comme la plus consistante et résistante, suivi par la phase lamellaire et, respectivement, par celle hexagonale. Le test de balayage en contrainte peut être utilisé pour

discriminer les phases liquides cristallines entre elles. Par contre, ce test est comparatif et non-universel et nécessite une confirmation via, par exemple, un balayage en fréquence.

Németh *et al.* (1998) donne un exemple de balayage en fréquence d'une phase hexagonale **Figure 27.a** et d'une phase lamellaire **Figure 27.b** (entre 0.01 et 100 Hz).

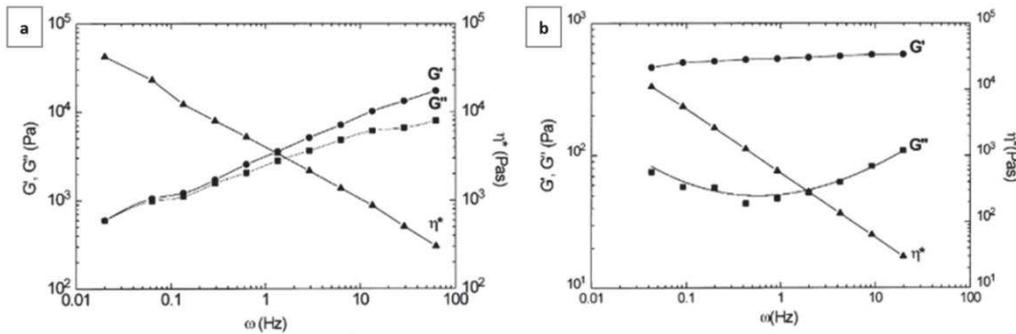


Figure 27. Module élastique (G'), visqueux (G'') et la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence pour une phase (a) hexagonale et (b) lamellaire (issue de Németh et al. 1998)

Le croisement des deux modules G' et G'' dans la zone des fréquences analysées traduit l'organisation hexagonale en trois dimensions qui « s'écoule » à des basses fréquences (Cordobés et al., 1997; Montalvo et al., 1996). En revanche, les phases lamellaires ne sont pas affectées par la fréquence grâce au phénomène de glissement des bicouches de tensioactifs les unes sur les autres (Siddig et al., 2006; Zheng et al., 2011).

La combinaison de ces diverses techniques permet de décrire le comportement d'un tensioactif dans un système binaire ou bien ternaire (lorsque la matrice est complétée par une phase grasse), en identifiant les structures cristallines obtenues. Laughlin (1996) décrit un exemple de diagramme de phase ternaire du système sodium octanoate/decanol/eau (**Figure 28**).

On peut observer la formation de différentes structures au sein de ce système. Par exemple, à 20% de tensioactif, une addition progressive d'huile conduit au passage par les phases suivantes : normale micellaire \rightarrow phase lamellaire \rightarrow phase hexagonale inverse \rightarrow micelles inverses. En même temps, le système binaire eau/sodium octanoate montre la formation uniquement de phases micellaires et hexagonales (Marques and Silva, 2013). Ainsi, l'ajout de la phase grasse dans un système binaire peut conduire à la formation des nouvelles structures liquides cristallines.

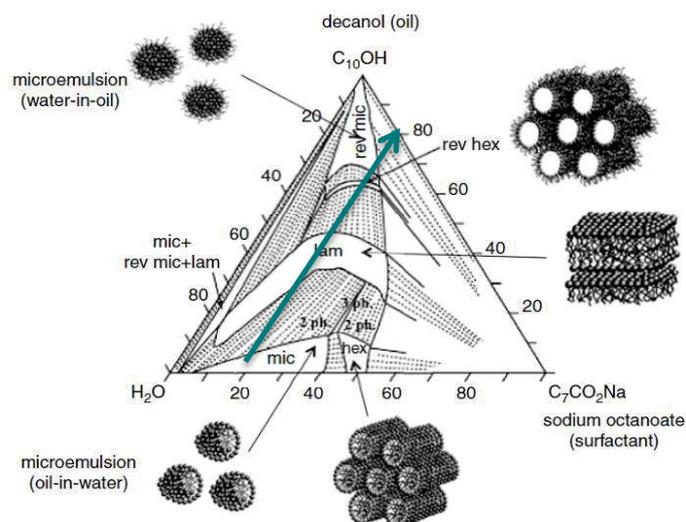


Figure 28. Diagramme de phase ternaire du système sodium octanoate/decanol/eau (issue de Laughlin, 1996)

4 Diagramme de phase des APG et leur capacité de former des cristaux liquides

Les tensioactifs à base du sucre forment des phases liquides cristallines thermotropes, lors de l'échauffement, et lyotropes, lors de l'addition du solvant (Stubenrauch, 2001).

Jusqu'à la concentration micellaire critique (CMC), les APG se trouvent dans l'eau sous la forme de monomères; après la CMC, les APG forment des micelles. En fonction de leur structure moléculaire, les APG peuvent former des micelles de différentes formes. Les composés avec une chaîne alkyl de longueur C_8 - C_{10} forment des micelles en forme de balle ou en forme de disque à des concentrations au-dessus de $7 \cdot 10^{-3}$ wt.%. Avec une augmentation en concentration, le nombre des agrégats augmente, les micelles se déforment, et à des concentrations autour de $5 \cdot 10^{-2}$ wt.% elles se transforment en cylindre (Sulek and Wasilewski, 2006).

L'analyse de l'activité de surface des C_8 - C_{10} APG, C_{10} - C_{12} APG, C_{12} - C_{14} APG montre deux points d'inflexion, ce qui signifie que deux types de micelles sont en équilibre. Balzer (1997) indique que la CMC_{II} correspond à la concentration à laquelle les micelles de type « tige » sont formées, par contre les phénomènes qui se passent à la CMC_I ne sont pas connus précisément.

Le diagramme de phase des APG est fortement influencé par leur structure chimique, par la longueur de la chaîne hydrocarbonée, etc. En fonction de la longueur de chaîne, les structures formées par les molécules amphiphiles lorsque leur concentration dans l'eau augmente ne sont pas les mêmes :

- n-octyl- β -D-glucoside / eau \rightarrow hexagonale \rightarrow cubique \rightarrow lamellaire (Nilsson et al., 1996)
- C₁₀/C₁₂-APG1.3 / eau \rightarrow phase micellaire \rightarrow 2 ϕ non miscibles \rightarrow lamellaire (L α) (Balzer, 1997)
- C₁₂/C₁₄-APG1.3 / eau \rightarrow phase micellaire \rightarrow 2 ϕ non miscibles \rightarrow micellaire concentrée en TA \rightarrow 2 ϕ non miscibles \rightarrow lamellaire (L α) (Balzer, 1997)

Une augmentation de la longueur de la chaîne alkyl jusqu'à C₁₂-C₁₄ entraîne une baisse significative de la CMC et une augmentation de la longueur des micelles cylindriques, ce qui résulte en une plus grande viscosité du système par rapport aux chaînes plus courtes (Sulek and Wasilewski, 2006). En conséquence, un changement de longueur de chaîne, de seulement deux carbones, peut entraîner une différence de comportement moléculaire, comme représenté sur la **Figure 29**.

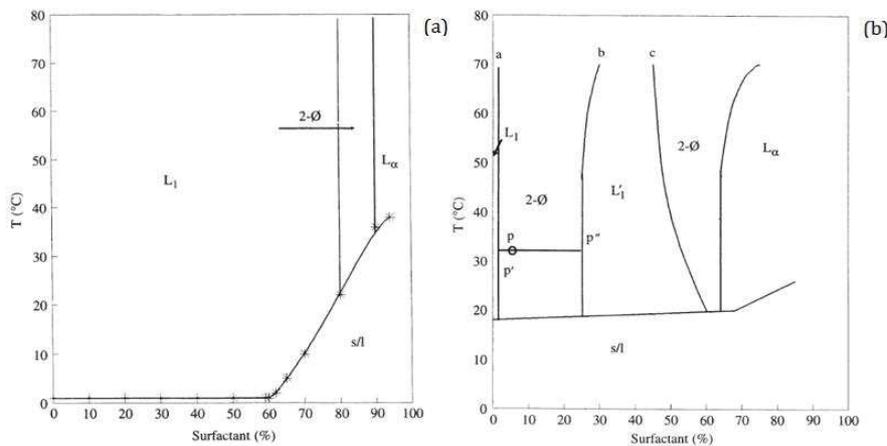


Figure 29. Diagramme de phase pour (a) C₁₀/C₁₂-APG1.3 et (b) C₁₂/C₁₄-APG1.3 (issue de Balzer, 1997)

Une caractéristique générale des APG est la faible tension de surface qui assure leur pouvoir émulsifiant. Ce type de tensioactif peut être utilisé dans différents types d'émulsions, mais la meilleure émulsification est assurée quand le HLB des APG et de la phase grasse «organique» coïncident.

L'addition des alcools gras dans le mélange APG/eau conduit à l'apparition des phases lamellaires sur toute la plage de concentrations, ce qui est très courant dans le cas des systèmes binaires TA/eau (Platz et al., 1992). Plusieurs phases lamellaires sont ainsi formées, à côté de la phase de type « éponge ». Une tendance presque linéaire des phases en fonction des concentrations d'APG et hexanol indique que la structure formée en **Figure 30** dépend du ratio APG/AG (Mackay, 1987).

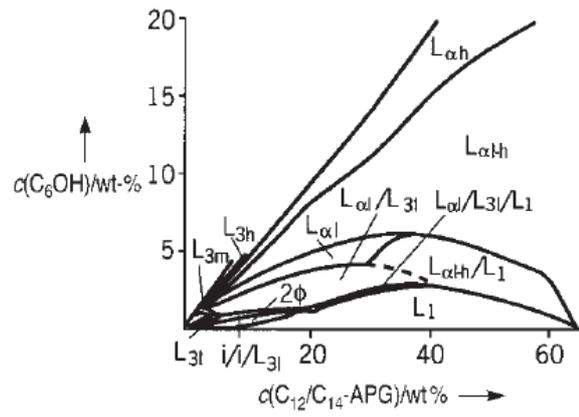
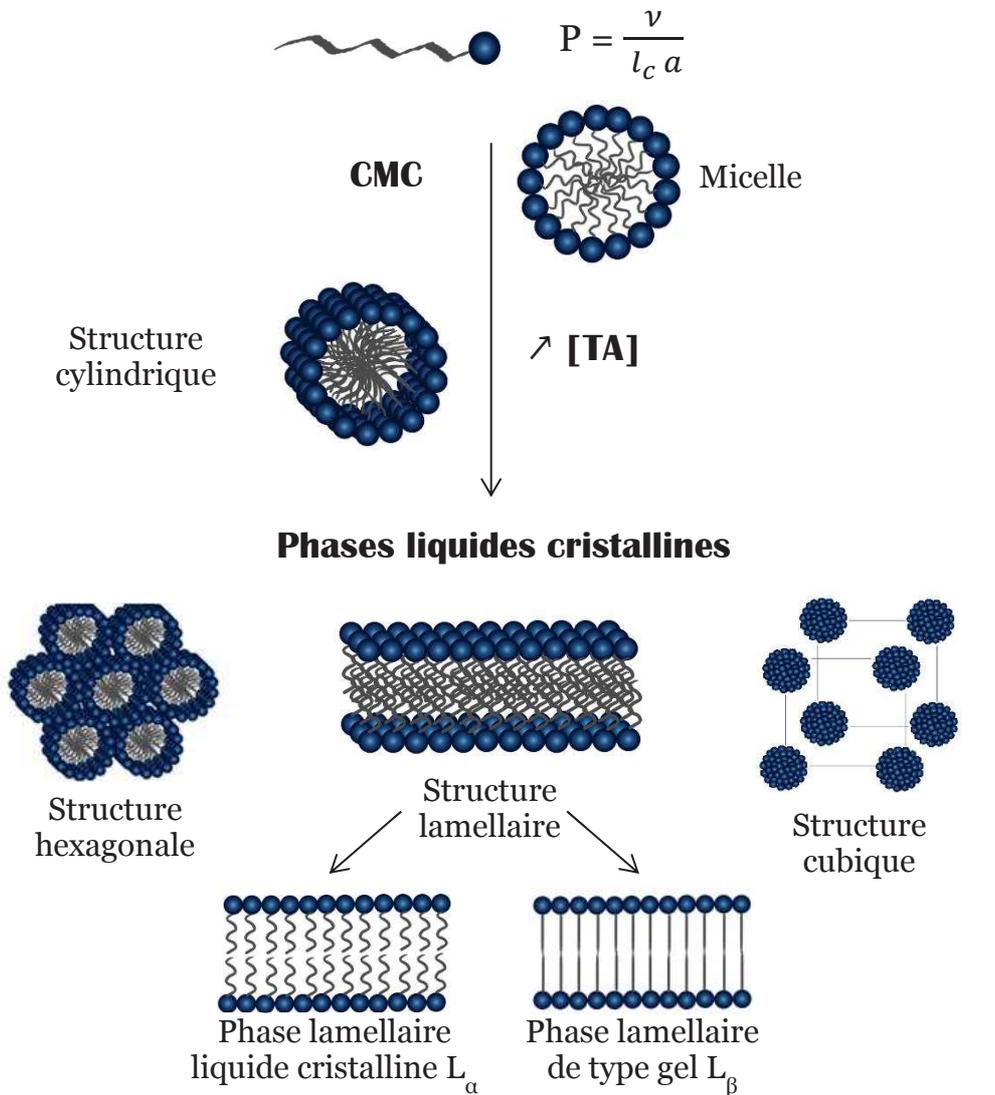


Figure 30. Diagramme de phase de $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ APG/hexanol/eau à 25°C (Mackay, 1987)

5 Conclusion du chapitre

Tensioactif en solution



Mise en évidence via les techniques : microscopie, RMN, rayons X, rhéologie.

Construction du diagramme de phase

Tensioactif APG – l’image du diagramme change en fonction de la longueur de chaîne alkyl, \nearrow de la chaîne entraîne \searrow de la CMC.

Ajout d’alcool gras dans le système APG favorise la formation des phases lamellaires.

CHAPITRE 3 : LES EMULSIONS

1 Définition d'une émulsion

Selon l'IUPAC, une émulsion est « un système colloïdal fluide dans lequel les gouttelettes de liquide et / ou des cristaux liquides sont dispersées dans une phase liquide. Une émulsion est désignée par le symbole H/E, si la phase continue est une solution aqueuse, et par E/H, si la phase continue est un liquide organique (une «huile»). Des émulsions plus complexes de type H/E/H par exemple (c'est-à-dire des gouttelettes d'huile contenues dans des gouttelettes aqueuses dispersées dans une phase huileuse continue), correspondent également à cette notion. » (IUPAC, 1997)

Les émulsions sont donc des systèmes complexes qui peuvent être complétés par d'autres composés : conservateurs, modificateurs de rhéologie, colorants, parfums, actifs, etc. en fonction des propriétés recherchées (Tadros, 2008).

Souvent, la structure interne de l'émulsion est présentée comme une simple dispersion de gouttelettes (eau ou huile) dans la phase continue (huile ou eau), stabilisée par des tensioactifs. En réalité, en fonction des systèmes émulsionnants choisis et des concentrations des différents composés, divers systèmes peuvent être formés. Par exemple, dans les systèmes contenant une combinaison tensioactif/co-tensioactif, des phases additionnelles se forment généralement lorsque l'émulsifiant en excès (teneur supérieure à celle nécessaire pour former une couche monomoléculaire à l'interface des gouttelettes d'huile) et interagit avec l'eau de la phase continue (Barry, 1968; Barry and Eccleston, 1973).

Ainsi, beaucoup de travaux ont été menés par T.Tadros, H.Junginger, J.Isrealachvili, G.Eccleston pour expliquer les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu dans les systèmes formulés de type émulsion (Eccleston, 1976a; Israelachvili, 1994b; Junginger, 1992, 1994; Tadros et al., 2008; Tadros, 2013).

2 Le rôle du TA dans la formation et stabilisation d'une émulsion

Dans ses travaux, Junginger et al. (1984) ont proposé le modèle de quatre phases comme celui traduisant l'organisation moléculaire d'une émulsion (**Figure 31**). Le système analysé était composé d'une « cire » émulsionnante (alcool cetostéarylique + sulfate d'alcool cetostéarylique), de la vaseline, de la paraffine liquide et d'eau.

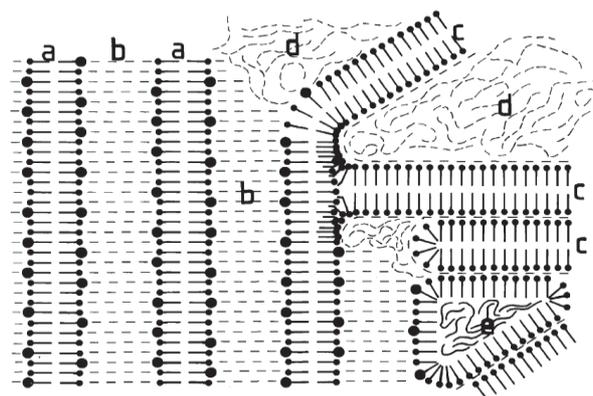


Figure 31. Système de quatre phases (issue de Junginger et al., 1984)

Les matrices dominantes dans le système sont les phases gel : hydrophile et lipophile. Les deux phases se forment à partir des bicouches de cristaux mixtes. Les bicouches s'orientent d'une manière que les queues hydrocarbonées soient dirigées les unes vers les autres, de même que les groupements polaires. Le gel hydrophile est composé de l'alcool cetostéarylique et de sulfate d'alcool cetostéarylique (**Figure 31-a**). Les molécules d'eau, quant à elles, s'insèrent entre les têtes polaires des molécules de tensioactif (**Figure 31-b**). Les régions a et b forment ensemble le gel hydrophile. Le surplus d'AG, qui ne fait pas partie du gel hydrophile, construit une matrice avec des propriétés lipophiles, donc une phase gel lipophile (**Figure 31-c**). La phase dispersée (**Figure 31-e**) est principalement immobilisée mécaniquement par ce gel lipophile. Le gel, composé de molécules pures d'AG, n'est pas capable de former que des semi-hydrates avec l'eau. Les molécules d'eau interlamellaire (qui sont piégées dans le gel hydrophile) sont en équilibre avec les molécules d'eau libre (**Figure 31-d**). Les deux phases aqueuses forment la phase continue du système. Par contre, il est évident que les molécules d'eau interlamellaire ont des propriétés différentes de celles de l'eau libre.

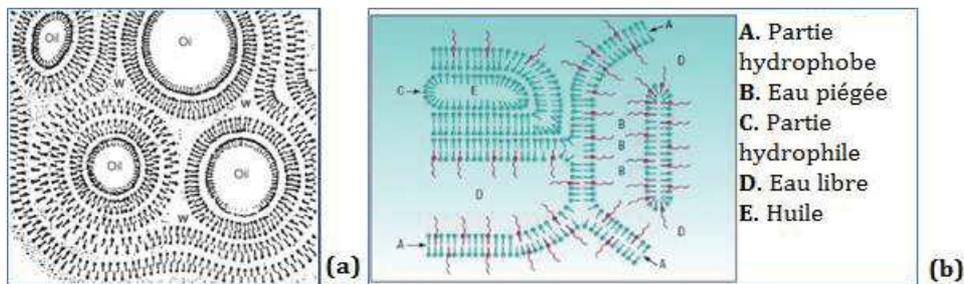
Tadros et al. (2008) discutent la formation des phases liquides cristallines au sein d'une émulsion et proposent deux types de structures qui peuvent être formées en fonction du mélange des émulsionnants et de leur concentration : les oléosomes et les hydrosomes.

Dans le cas des *oléosomes*, les gouttelettes d'huile sont entourées par les multicouches des cristaux liquides lamellaires, qui se distribuent d'une manière plus aléatoire lorsqu'ils s'éloignent de la gouttelette. Les cristaux liquides restants produisent la phase « gel », qui est viscoélastique (**Figure 32.a**). Dans cet exemple les auteurs avaient utilisé une combinaison de Steareth-2, Steareth-21, d'alcool gras et d'un émollient de polarité moyenne afin d'obtenir ce type de structure.

La polarité de l'émollient choisi a un impact primordial sur la structure finale du système formulé. Ainsi :

- les huiles trop polaires (l'isostéarate de propylène glycol ou l'isostéarate glycéryl) perturbent la structure des oléosomes,
- les huiles de polarité moyenne sont les plus adaptés pour la formation des oléosomes,
- les huiles apolaires empêchent la formation de ce type de système.

Lorsqu'il s'agit des *hydrosomes*, le réseau gélifié est produit dans la phase aqueuse par les phases liquides lamellaires. Le mélange des tensioactifs (par exemple sorbitan stearate et sucrose cocoate) est dispersé dans l'eau à une température élevée pour créer la phase lamellaire, qui gonfle à cause de l'eau qui s'insère entre les bicouches (**Figure 32.b**). Les auteurs ont cherché à confirmer qu'il existe une différence entre les propriétés texturales de ces deux structures, et globalement elles peuvent être discriminées, ce qui confirme que les propriétés d'une émulsion sont premièrement influencées par le type du système émulsionnant choisi.



Il faut remarquer que dans les systèmes proposés par les auteurs, l'AG joue souvent le rôle de co-tensioactif. Le lien entre l'utilisation de l'alcool cétéarylique et la stabilisation des émulsions a été premièrement évoqué par Fukushima *et al.* (1976). Les auteurs ont discuté l'amélioration de la stabilité des formules contenant le mélange d'alcools cétylique et stéarylique par rapport aux versions contenant exclusivement un seul type d'alcool gras combiné à un tensioactif. Cette stabilité a été ultérieurement expliquée par la formation des phases lamellaires par l'alcool cétéarylique (Fukushima *et al.*, 1977).

Un nombre remarquable de travaux a été mené par G.Eccleston à ce sujet. Les combinaisons surfactant / AG ont été étudiées dans l'eau (systèmes ternaires), et ont servi en tant que modèles structuraux des phases continues des émulsions, et dans des émulsions-type simples, souvent contenant de la paraffine comme phase grasse (Barry and Eccleston, 1973; Eccleston, 1984, 1980, 1977, 1976b, 1975, 1985, 1982; Eccleston *et al.*, 2000; Eccleston and Ofpharmacy, 1990)

Ainsi, Eccleston (1997) propose deux représentations schématiques des émulsions stabilisées par un mélange de:

- Surfactant ionique / alcool gras (Figure 33.a). Les alcools gras en présence de petites quantités de tensioactif ionique subissent un gonflement phénoménal. Le mécanisme de gonflement est de nature électrostatique. Le tensioactif chargé s'insère dans les α -cristaux de l'alcool gras et les charges créées à la surface des bicouches augmentent significativement les forces de répulsion entre elles.
- Surfactant non ionique (type POE) / alcool gras (Figure 33.b). Les alcools gras gonflent en présence des tensioactifs polyoxyéthylène (POE), bien que le mécanisme soit différent des systèmes ioniques. Dans les systèmes non ioniques, le tensioactif est inséré entre les molécules d'alcool et le gonflement des cristaux d'alcool est dû à l'hydratation des chaînes polyoxyéthyléniques du surfactant qui sont orientées et étendues dans les couches d'eau interlamellaire (Vringer et al., 1987a, 1987b, 1984).

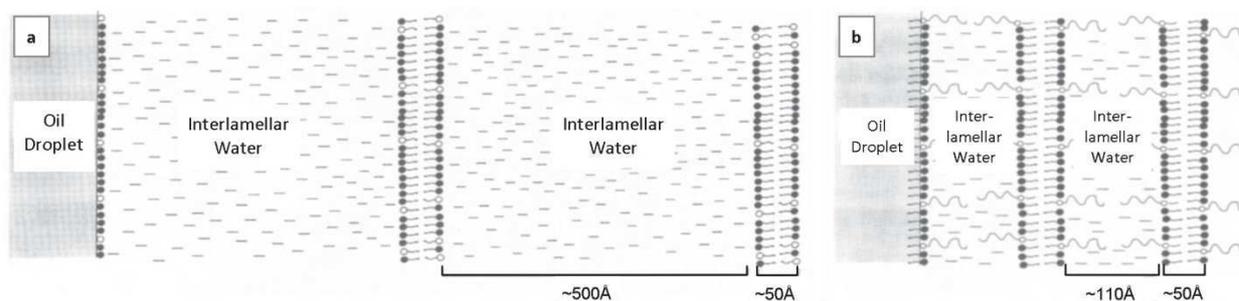


Figure 33. Représentation schématique d'une crème H/E multiphasique stabilisée par : (a) une cire émulsionnante ionique et (b) cire émulsifiante non ionique, pour illustrer l'épaisseur de la couche d'eau interlamellaire (issue de Eccleston, 1997).

Un autre composé indispensable pour former une l'émulsion est la phase grasse qui, en fonction de sa composition, peut influencer l'organisation moléculaire de la matrice.

3 Emollients

La phase grasse ou bien huileuse d'une émulsion regroupe tous les composés lipophiles qui entrent dans sa composition. Ces composés peuvent être classés selon leur classe chimique ou bien selon leurs propriétés fonctionnelles. Comme exemple du premier classement, Brochette (2013) cite:

- les huiles minérales qui sont apolaires (huiles paraffiniques, huiles naphthéniques, polymères de synthèse tels que le polyisobutène, etc.) ;
- les alcools et acides gras longs, dont la chaîne grasse comporte de 8 à 24 carbones. Il s'agit de corps gras polaires, la polarité augmentant lorsque le nombre de carbone diminue ;
- les composés estérifiés (esters d'acide gras, esters de glycol, triglycérides, etc.). Ce sont des corps gras polaires, la polarité variant en sens inverse de la masse molaire) ;
- les huiles silicones (par exemple, le polydiméthylsiloxane) ;

- les huiles perfluorées (par exemple, le perfluoropolyéthers) ;
- les cires, que l'on émulsifie fondues (cire de carnauba, cire d'abeille, etc.). Il s'agit de mélanges complexes d'esters gras, d'alcools gras, de triglycérides, etc. Leur polarité dépend de leur composition.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous focaliser sur une sous-catégorie fonctionnelle spécifique des composés lipophiles – les émoullients.

Les émoullients sont définis comme des « ingrédients cosmétiques qui aident à maintenir l'aspect doux, lisse et souple de la peau. Les émoullients restent à la surface de la peau ou dans la couche cornée pour agir comme lubrifiant, réduire l'écaillage et améliorer l'apparence de la peau » selon le dictionnaire CTFA (Wenninger et al., 2000). Les émoullients lipophiles correspondent à la famille d'ingrédients les plus couramment utilisés dans les émulsions cosmétiques (Parente et al., 2010), représentés par les huiles et graisses d'origine naturelle ou obtenues par synthèse chimique. Ces composés sont classés comme "non polaires" (paraffines et isoparaffines) et "polaires" (esters et triglycérides), bien que ce paramètre de polarité soit rarement déterminé ou disponible (Zocchi, 2005).

Comme les produits cosmétiques sont appliqués sur la peau, la compréhension et l'anticipation des interactions ingrédient – peau sont essentielles. La couche supérieure de la peau ou du *stratum corneum* (SC) a une perméabilité limitée et constitue la principale barrière à la pénétration des éléments extérieurs. Elle est composée essentiellement de protéines et de lipides (Elias and Friend, 1975). Le raisonnement général pour utiliser certaines huiles dans les cosmétiques est basé sur la conviction que les triglycérides avec des acides gras (de composition similaire à la peau humaine) auront des propriétés bénéfiques sur la peau. Cette particularité explique le haut pouvoir émoullient de certaines huiles (Hernandez and Kamal-Eldin, 2013).

En conséquence, différentes études (Chorilli et al., 2011; Lodén, 2003; Savary et al., 2013; Stojiljković et al., 2013) ont montré que la structure chimique et la polarité des émoullients affectent la structure des émulsions, leurs propriétés sensorielles ainsi que leurs interactions avec la peau. De plus, ils peuvent également jouer le rôle de solvants pour les ingrédients actifs, les exhausteurs de perméation ou même les protecteurs de la peau contre les effets environnementaux (Dederen et al., 2012).

4 Cristaux liquides dans les émulsions : intérêt applicatif

4.1 Stabilité et propriétés rhéologiques

Le rôle des cristaux liquides lyotropes dans la stabilisation des émulsions a été premièrement évoqué par Friberg et al., (1976) puis confirmé par des travaux plus récents (Al-Bawab and Friberg, 2006; Kudla et al., 2010; Prestes et al., 2009). Cette stabilisation est une stabilisation d'origine entropique (stérique) : les cristaux liquides se forment à l'interface et créent une barrière qui inhibe fortement le phénomène de coalescence (Brochette, 2013).

Les propriétés rhéologiques des cristaux liquides lyotropes sont souvent affectées par leur historique thermomécanique. Comme déjà évoqué précédemment, la rhéologie peut fournir des indices sur le type des structures cristallines présentes dans le système (Siddig et al., 2006). Le balayage en fréquence permet de différencier ces deux types de phases cristallines (**Figure 34**). La phase lamellaire a un comportement plutôt « gel-like », avec les valeurs G' et G'' presque constants en fonction de la fréquence (**Figure 34.a**). Pour les phases hexagonales, les valeurs de G' et G'' augmentent avec l'augmentation de la fréquence (**Figure 34.b**) (Zheng et al., 2011).

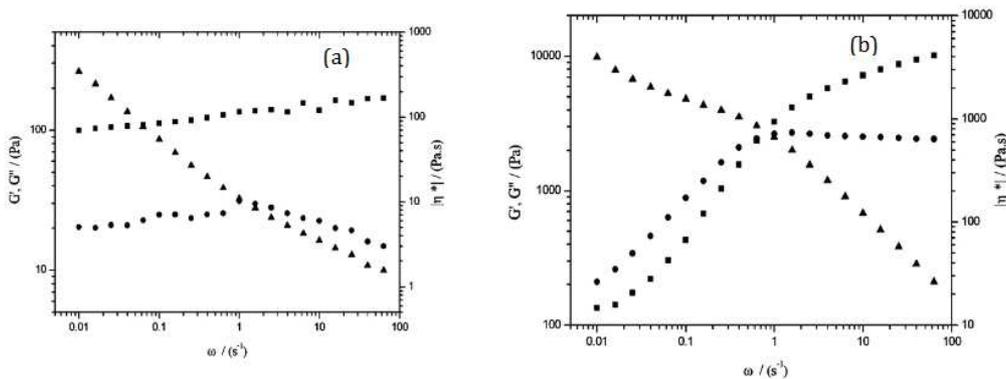


Figure 34. Les valeurs des modules G' (Pa) et G'' (Pa) et de la viscosité η (Pa.s) en fonction de la fréquence pour (a) la phase lamellaire, (b) la phase hexagonale (issue de Zheng et al., 2011).

L'effet de la température sur un échantillon peut également être observé grâce à la rhéologie. L'évolution des modules élastique et visqueux en fonction de la température permet de mettre en évidence les changements au sein de la matrice de l'échantillon. La température à laquelle a lieu une chute brusque du module élastique est considérée comme une température de « fonte » ou bien de « déstructuration » de l'échantillon. De plus, cette technique permet d'observer les effets des différents constituants de l'échantillon à analyser (des huiles, des cires, des modificateurs de rhéologie) sur la stabilité du système. Par exemple, dans le système ternaire, contenant C_8C_{10} -Alkyl polyglucoside/eau/heptane, l'augmentation de la proportion de phase huileuse augmente cette température de transition et donc la stabilité du système (**Figure 35**) (Siddig et al., 2004).

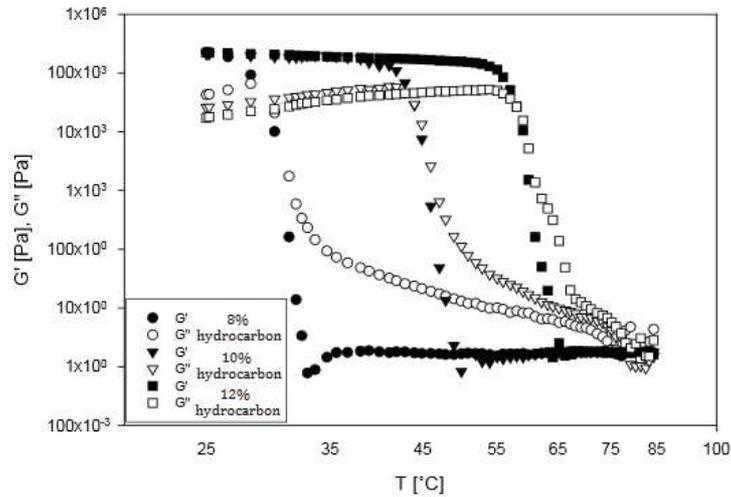


Figure 35. Evolution des modules G' , G'' du système C_8C_{10} -Alkyl polyglucoside /eau/heptane en fonction de la température (issue de Siddig et al., 2004).

D’autre part, les cristaux liquides ont été étudiés en tant que systèmes de délivrance dans les industries cosmétiques et chimiques, ainsi que dans le domaine de la pharmacie (Attwood and Florence, 1983; Wahlgren et al., 1984). Parmi les principaux types de systèmes, les mésophases à structure lamellaire (qui présentent la plus grande similarité avec la membrane lipidique intercellulaire de la peau) sont principalement recommandées pour le développement d'une forme posologique dermique (Roux et al., 1994).

4.2 Propriétés sensorielles

Selon la norme NF ISO 5492, l’analyse sensorielle est un « examen des propriétés organoleptiques d’un produit par les organes des sens ». L’homme réagit au stimulus du monde extérieur grâce à des récepteurs, qui se trouvent dans les différents organes sensoriels (Tableau 5).

Tableau 5. Stimulus, récepteur et organe sensoriel (Pensé-Lhéritier, 2014)

Stimulus	Récepteur	Organe sensoriel
Photons	Photorécepteur	Œil
Ondes acoustiques	Cellules cillés	Oreille
Molécules odorantes	Cellules olfactives	Nez
Molécules sapides	Bourgeons	Langue
Chaleur	Terminaisons	Peau
Toucher léger	Corpuscules de Meisner	Peau
Pression profonde	Corpuscules de Pacini	Peau

Dans le cadre de la perception des produits cosmétiques, les organes sensoriels qui sont plus impliqués que les autres sont : la vue, le nez et, bien sûr, la peau.

La vue et l’odorat permettent d’observer les effets de la brillance et de la texture, ainsi que de l’odeur sur la perception du produit. Le toucher est un sens extrêmement important, par

lequel nous percevons, par contact ou par palpation, certaines propriétés physiques des corps (épaisseur, viscosité, texture, etc.). Ce sens permet de décrire et de quantifier les nombreux descripteurs liés aux effets thermiques, au toucher léger ou à la pression (Pensé-Lhéritier, 2014).

Lorsqu'un produit est évalué sensoriellement, il faut mettre en place la méthode avec un groupe d'individus appelé « panel ». Les panels sont définis dans les normes de la commission sensorielle de l'AFNOR (Vo9) suivant le degré de connaissance des méthodes sensorielles, comme par exemple le panel naïf ou le panel expert (Bacle, 2009).

Le panel naïf est composé d'un nombre important d'individus qui n'ont pas été formés à l'analyse sensorielle, tandis que le panel expert est composé de personnes formées et entraînées, qui sont capables de qualifier et quantifier les grandeurs sensorielles des produits et ce panel doit être composé de douze personnes minimum.

La première définition de la texture, qui provient du domaine alimentaire (Szczesniak, 1963), a été adaptée pour le domaine cosmétique par Schwartz (1975). Il a divisé la notion de la texture en trois sous-catégories :

- Le pick-up : les propriétés du produit lorsqu'il est prélevé du contenant,
- Le Rub-Out : l'application du produit sur la peau,
- L'after-feel : l'évaluation de l'effet du produit après application sur la peau.

Schwartz (1975) avait défini les paramètres mécaniques, comme la viscosité, la dureté, la cohésion, le filant et le collant, qui peuvent être évalués pendant le prélèvement et l'application, et les paramètres géométriques, qui sont liés à la forme et à l'arrangement des particules dans le produit et qui peuvent être perçus à n'importe quelle phase d'analyse. Tous ces paramètres constituent aujourd'hui la base de l'analyse sensorielle cosmétique.

Un exemple d'analyse sensorielle de crèmes contenant des structures cristallines a été réalisé par Tadros *et al.* avec l'objectif de discriminer les oléosomes des hydrosomes (Tadros *et al.*, 2008). Les paramètres suivants ont été évalués : l'intégrité de la forme (l'apparence), le filant (le prélèvement), le cireux (perception pendant et après application) et le gras (après application), décrits dans le **Tableau 6**. Ces paramètres ont été choisis comme les plus reliés à la structure de l'émulsion.

Tableau 6. Les paramètres sensoriels évalués par Tadros *et al.* (2008) pour discriminer les oléosomes des hydrosomes

Intégrité de la forme (INToSHP)	Ce paramètre caractérise un critère de l'apparence du produit et est évalué en mettant une quantité de produit sur une boîte de Pétri, en utilisant un mouvement en spirale (en partant des bords vers le centre). Le panel évalue si le produit conserve sa forme.
---------------------------------	---

Filant (COHES)	Ce paramètre sensoriel est observé pendant le prélèvement et est évalué suite à une lente compression du produit entre le pouce et l'index puis séparation des doigts. La propriété du produit à s'étirer, en formant un fil, plutôt qu'à casser, est appelée le caractère filant. Plus le produit est filant, plus la note pour cette propriété est grande.
Cireux WAXro, WAX%	Ce paramètre représente la quantité de « cire » perçue pendant (WAXro) et après l'application du produit (WAX%)
Gras GRS%	Ce paramètre évalue la quantité de « gras » perçue après l'application du produit

Les auteurs arrivent à discriminer les deux systèmes en fonction des cinq paramètres choisis (**Figure 36**), suite à un traitement statistique SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy).

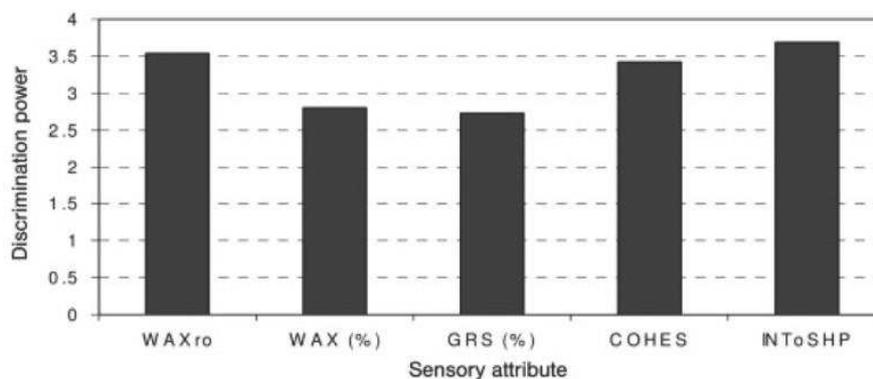


Figure 36. Graphique du pouvoir discriminant de cinq paramètres sensoriels montrant la capacité de discriminer les oléosomes des hydrosomes (issue de Tadros et al., 2008)

En réalité, l'analyse sensorielle de diverses phases liquides cristallines en systèmes binaires et leur discrimination entre elles n'ont pas été beaucoup développés dans la littérature. Les concentrations des tensioactifs nécessaires pour la formation de certaines phases dépassent les limites de toxicité fixées pour l'application cutanée, ce qui rend impossible une analyse sensorielle pour de nombreuses régions du diagramme de phase d'un tensioactif.

4.3 Effet hydratant

Grâce à leur structure, certains types de cristaux liquides peuvent retenir une partie de l'eau du système, le cas le plus connu étant les phases lamellaires.

Plusieurs exemples dans la littérature ont évoqué la technique ATG (analyse thermogravimétrique) comme une bonne méthodologie pour décrire les types d'eau présents dans le système émulsionné (Nesseem, 2001; Peramal et al., 1997; Prestes et al., 2012). Tous ces exemples sont basés sur le travail de Junginger *et al.* (1984). Ces auteurs donnent un exemple du comportement thermique d'une émulsion possédant la structure de gel cristallin. Ils précisent les trois étapes distinctes de l'évaporation de l'eau:

- Jusqu'à 56°C: évaporation de l'eau libre;

- Entre 56°C (fusion de l'alcool cétostéarylique monohydraté) et 72°C: évaporation de l'eau semi-hydratée de l'alcool cétostéarylique et de l'eau piégée mécaniquement dans le réseau de gel d'alcool cétostéarylique ;
- A partir de 72°C: évaporation de l'eau fixe interlamellaire après fusion de la phase de gel hydrophile.

Selon les auteurs, il existe un équilibre dynamique entre l'eau interlamellaire et l'eau libre. Lorsqu'une partie de l'eau libre s'évapore, un volume équivalent de l'eau interlamellaire va la remplacer. Les auteurs ont aussi analysé plusieurs types de crèmes (TA ionique, non ionique, E/H, H/E) par l'ATG pour conclure que le type d'émulsion, sa composition, le TA et la quantité d'eau peuvent avoir un impact sur le ratio de l'eau liée et libre.

De plus, il est possible d'utiliser cette technique afin d'observer le vieillissement des émulsions et donc de déterminer s'il y a un changement des ratios eau libre / eau liée en fonction du temps.

Comme les systèmes lamellaires liquides contiennent une proportion majeure d'eau incorporée concentrée dans les couches entre les régions hydrophiles, son évaporation est moindre que dans le cas des crèmes H / E traditionnelles (Ballmann and Müeller, 2008; Kónya et al., 2003). Ainsi, quand le produit est appliqué sur la peau, la libération de l'eau est progressive, tout au long de la destruction de l'organisation lamellaire. Ce phénomène peut donc compenser la perte insensible en eau (Mehling et al., 2007; Savić et al., 2007), un phénomène naturel physiologique qui désigne l'évaporation naturelle de l'eau par la peau. La perte insensible en eau (PIE) est aussi appelée TEWL en anglais – transepidermal water loss.

5 Emulsifiant de type APG/AG dans les systèmes formulés

A présent, l'émulsifiant mixte APG/AG (alkyl polyglucoside/alcool gras) dans les systèmes formulés sera discuté. Il s'agit de systèmes binaires eau/tensioactif et de systèmes ternaires, avec une phase grasse complémentaire.

5.1 Propriétés microscopiques et structurales

Les analyses microscopiques sous la lumière polarisée des systèmes binaires contenant le TA (tensioactif) Cetearyl Glucoside & Cetearyl Alcohol et l'eau, montrent des textures en mosaïque, des stries huileuses, ainsi que des croix de Malte (**Figure 37**), ce qui indique la présence des cristaux liquides dans le système, notamment des phases lamellaires. Dans les systèmes binaires, les croix de Malte « déformées » ont été observées et leur nombre croît lorsque la concentration en émulsionnant augmente (Savic et al., 2011; Savić et al., 2007). Une augmentation graduée de la concentration en émulsionnant influence l'anisotropie de la

texture mosaïque et provoque la présence partielle d'AG (alcool gras) cristallisé. Les mélanges deviennent donc plus secs, plus cireux et plus solides (Savic et al., 2004). Des résultats très similaires ont été obtenus pour l'émulsifiant mixte Arachidyl glucoside, Arachidyl alcohol, Behenyl alcohol (Lukic et al., 2012).

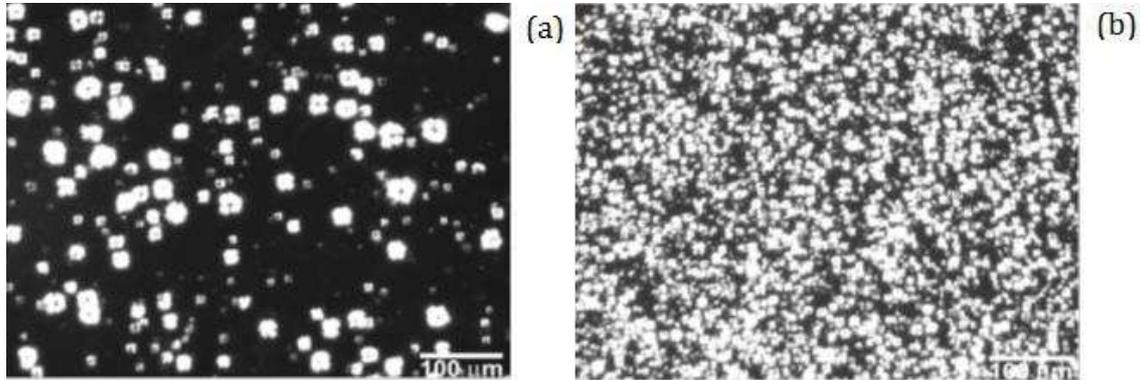


Figure 37. Système binaire Cetearyl Glucoside & Cetearyl Alcohol /eau sous la lumière polarisée (issue de Savic et al., 2004): (a) 8,75/91,25 ; (b) 20/80

La cryo-microscopie électronique à transmission (TEM Freeze-fracture transmission electron microscopy) est une technique d'observation des échantillons fluides (des gels, des dispersions colloïdales, des phases organisées de tensioactif ou bien des cellules biologiques), qui subissent une congélation ultrarapide, au microscope électronique. Cette technique fournit des informations intéressantes sur les systèmes APG/AG : les couches lamellaires étendues peuvent être observées dans les systèmes binaires (**Figure 38.a**), qui sont une particularité de la phase gel organisée, tandis que dans les crèmes, les multicouches d'organisation planaire sont mises en évidence dans la phase continue (**Figure 38.b**).

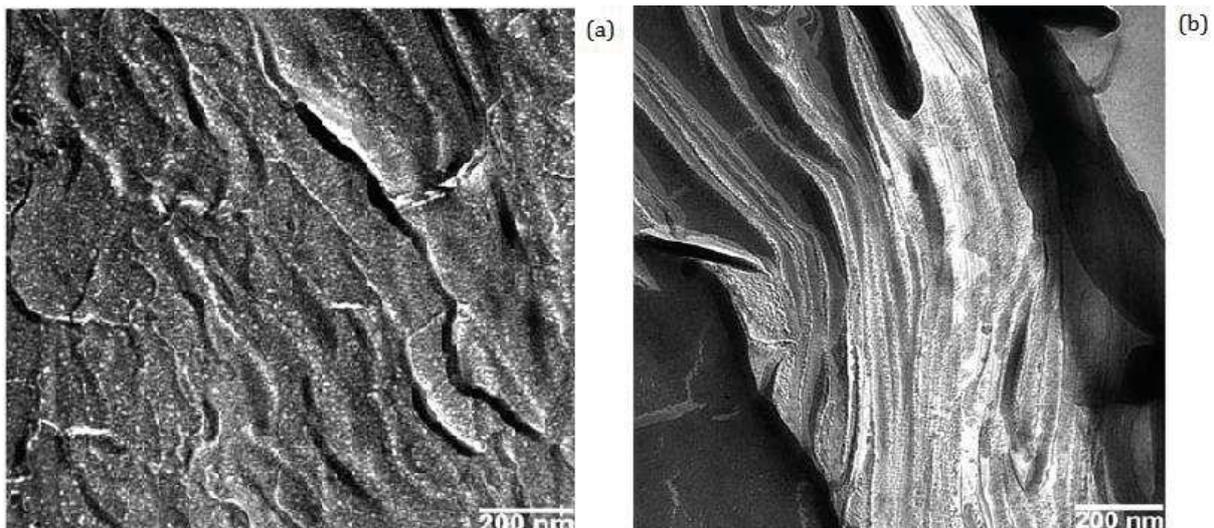


Figure 38. Images TEM du Cetearyl Glucoside & Cetearyl Alcohol en : (a) système binaire, (b) émulsion (issue de Savic et al., 2004)

Lorsque, dans ce système binaire, une phase grasse est ajoutée, il se transforme en un système de type émulsion classique (H/E). Savic *et al.* (2004) ont analysé les systèmes

ternaires de l'émulsifiant Cetearyl Glucoside & Cetearyl Alcohol avec les caprylic/capric triglycérides (émollient polaire) en tant que phase grasse à différents pourcentages. La microscopie sous la lumière polarisée a montré la présence des gouttelettes anisotropiques («onion rings»), uniformément réparties dans la phase continue (**Figure 39**). Ces gouttelettes d'huile agissent comme des foyers pour les multicouches de la phase gel qui s'orientent d'une façon plus aléatoire lorsqu'ils progressent dans la phase continue (cas des oléosomes). La quantité des «onion rings» augmente avec la quantité de phase huileuse.

Les résultats obtenus pour les caprylic/capric triglycérides sont valables pour les huiles de polarité moyenne. Par contre, lors de l'utilisation de l'huile de paraffine apolaire, une diminution de la biréfringence spécifique peut être observée. Ce phénomène est interprété comme une déstabilisation de la structure lamellaire par l'insertion des alcanes apolaires dans le système APG/AG (Lukic et al., 2012). La formation des cristaux liquides dans le système ternaire dépend donc de la polarité de la phase huileuse utilisée.

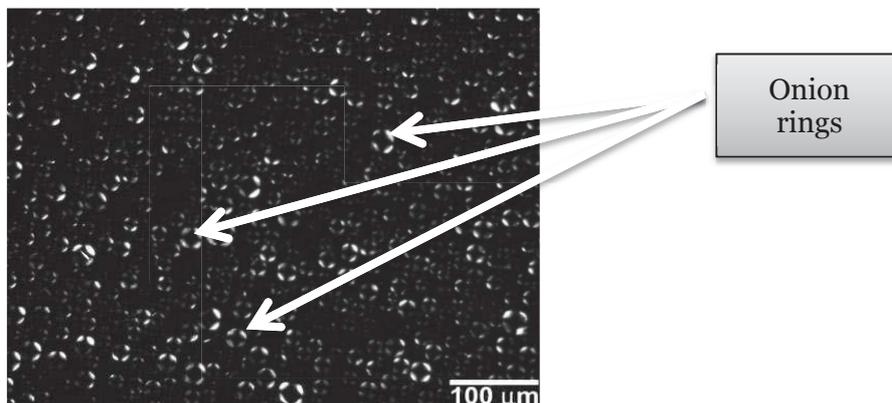


Figure 39. Système ternaire Cetearyl Glucoside & Cetearyl Alcohol /eau/ caprylic/capric triglycérides sous la lumière polarisée (Savic et al., 2004)

Comme cela a déjà été évoqué, la caractérisation des phases liquides cristallines par la diffraction des rayons X est basée sur l'ordre de longue portée dans le liquide cristallin, ce qui donne lieu à des réflexions de Bragg avec des positions qui sont propres à chaque phase liquide cristalline (Siddig et al., 2004).

Les propriétés biréfringentes des systèmes décrits auparavant sont assurées par les cristaux liquides, dont l'organisation peut être illustrée via la diffraction des rayons X.

La WAXD (diffraction des rayons X aux grands angles) des échantillons a confirmé la présence prédominante de la structure cristalline de type α -gel dans les systèmes contenant APG/AG. Dans la phase gel, les bicouches possèdent des chaînes alkyl rigides, pratiquement toutes organisées sous la forme trans (étendue), avec le mode de conditionnement des chaînes de type hexagonal et une orientation normale ou inclinée au plan des couches. En revanche, l'eau fixée entre les « lamelles » du gel est à l'état liquide, avec une mobilité de

rotation et de translation importante. La partie glucopyranoside du TA, avec les groupements hydroxy des monosaccharides, constituant la tête polaire, est donc dirigée vers l'eau interlamellaire. Les chaines alkyl étendues des TA se placent entre les chaines alkyl des alcools gras et forment la bicouche lipophile (Eccleston et al., 2000; Savic et al., 2004). En fonction de cette description, la structure suivante de l' α -gel (**Figure 40**) peut être proposée :

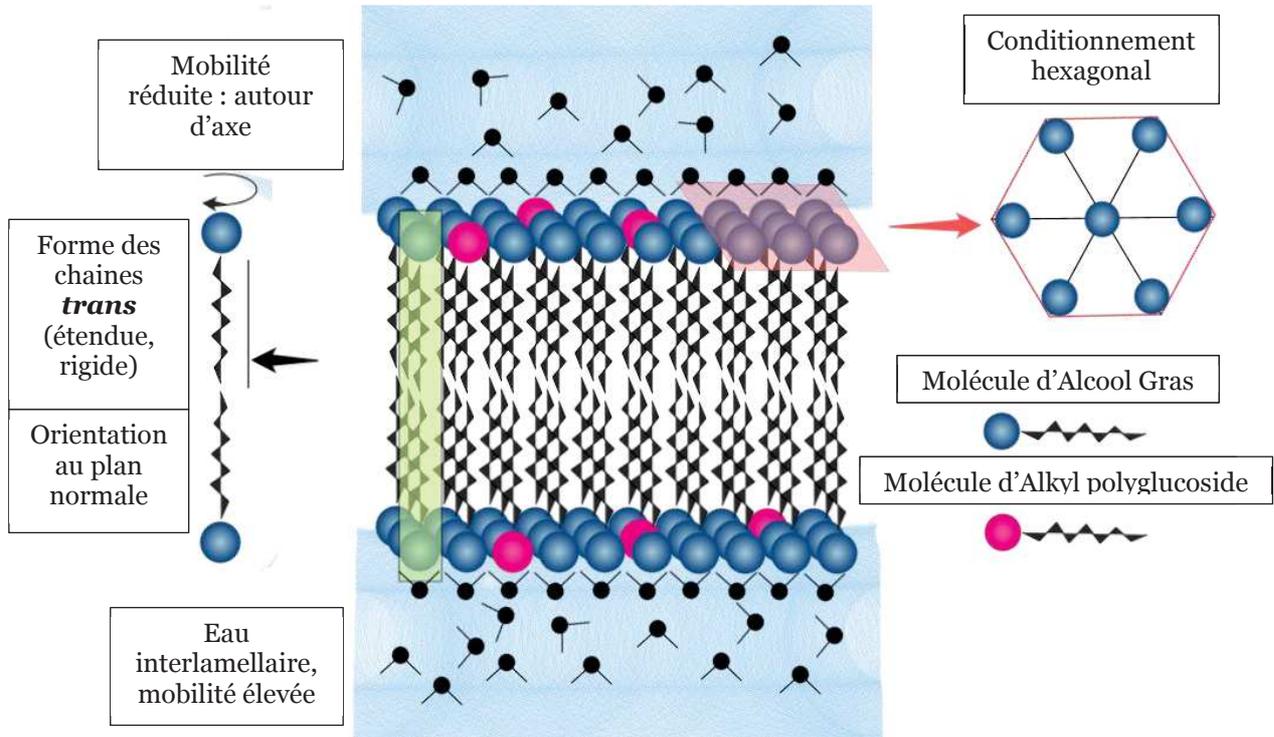


Figure 40. Structure de la phase lamellaire de type α -gel

Savic *et al.* (2004) prouvent l'existence de la phase gel α -cristalline dans tous les échantillons APG/AG comme la phase dominante grâce au diffractogramme WAXD (**Figure 41**).

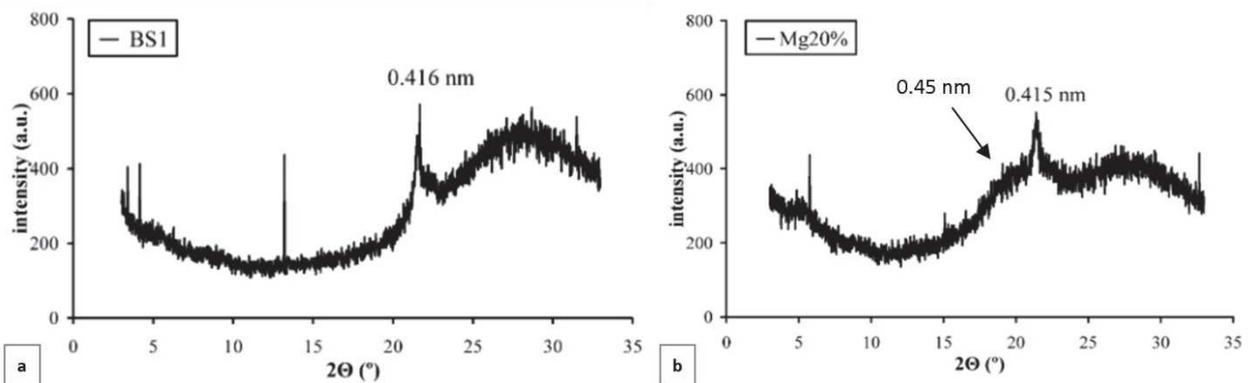


Figure 41. Spectre WAXD des systèmes (a) Cetearyl Glucoside & Cetearyl Alcohol /eau (8.75/91.25;) et (b) Cetearyl Glucoside & Cetearyl Alcohol/eau/ caprylic/capric triglycérides (7/73/20) (adaptée de Savic et al., 2004)

Le pic pointu à 0,415nm, présent pour les deux systèmes – binaire (tensioactif/eau) et ternaire (tensioactif/eau/caprylic/capric triglycérides), correspond à la phase gel. Le signal diffus à 0,45nm, qui ne ressort que dans le cas de l'émulsion H/E, correspond à la phase

lamellaire liquide cristalline (Fairhurst et al., 1998). La SAXD (diffraction des rayons X aux petits angles) a montré que dans le cas des émulsions, l'insertion d'huile provoque une expansion des espacements dans tous les systèmes, probablement à cause d'une solubilisation limitée de la phase huile dans les bicouches du gel hydrophile.

Les auteurs suggèrent que la stabilisation de la phase gel contenant l'APG est essentiellement due aux liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxy des monosaccharides par un mécanisme qui peut être décrit comme un encombrement stérique. Ces structures gélifiées forment la phase continue de l'émulsion. Quant aux phases lamellaires liquides cristallines, avec les chaînes alkyl plus flexibles, elles immobilisent les gouttelettes d'huile (**Figure 42**). Ces conclusions sont confirmées par les résultats de la WAXD de (Lukic et al., 2012) pour l'émulsifiant mixte de type C₂₀/C₂₂ APG.

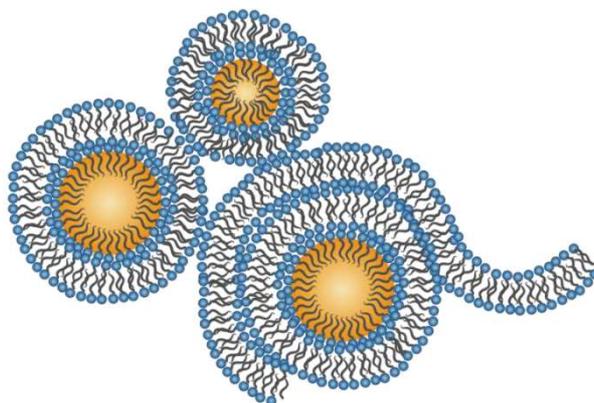


Figure 42. Structure de la phase lamellaire liquide entourant les gouttelettes dans un système de type émulsion.

Markovic *et al.* (2014) ont travaillé sur des systèmes ternaires contenant le hydroxystéaryl alcohol/ hydroxystéaryl glucoside, en tant que tensioactif, à 3%. Les auteurs révèlent, via la microscopie sous la lumière polarisée, des structures anisotropes faiblement prononcées autour des gouttelettes (beaucoup moins évidentes que dans les publications précédentes, où un pourcentage de TA beaucoup plus élevé était utilisé). Ils ont aussi analysé l'impact des émoullissants sur ce tensioactif, qui avait montré une bonne tolérance pour les huiles de polarité moyenne, tandis que la durée de vie des émulsions contenant les huiles végétales dépendait de la nature de ces huiles.

5.2 Propriétés thermiques

Les structures cristallines dépistées dans les systèmes APG/AG ont une influence sur les propriétés thermiques des matrices les contenant. La DSC (differential scanning calorimetry), qui décrit les phénomènes de fusion et de cristallisation en termes de températures et d'enthalpies, montre que les systèmes ternaires (Cetearyl alcohol & Cetearyl

glucoside/eau/huile) possèdent de plus petites enthalpies et des températures de fusion plus basses par rapport aux résultats obtenus pour les systèmes binaires. (Savić et al., 2007).

Savic *et al.* (2011) observent les mêmes phénomènes pour l'émulsifiant C₁₂/C₁₄ APG, notamment une différence de résultats entre les systèmes binaires et ternaires (**Figure 43**). Dans les émulsions, l'huile s'est dispersée dans le système sous forme de gouttelettes, mais s'est aussi insérée dans les bicouches lipidiques. Ceci a probablement causé un passage de l'organisation rigide cristalline des lamelles vers l'organisation liquide cristalline.

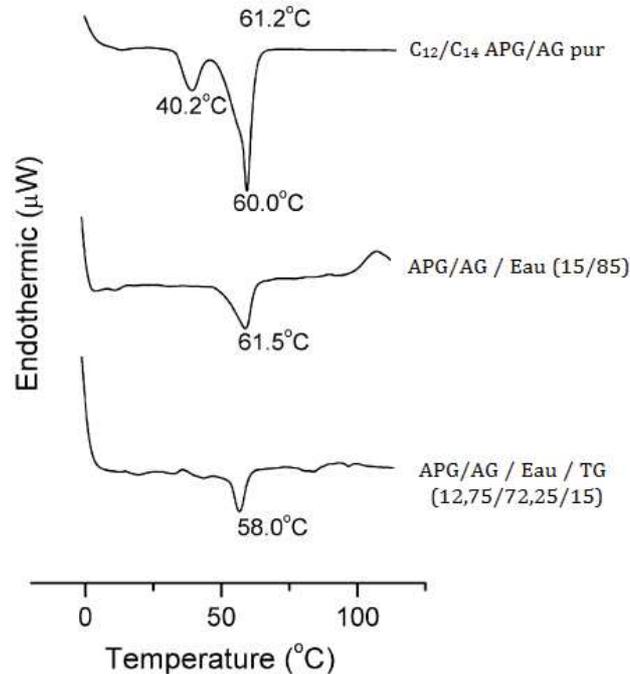


Figure 43. Les courbes DSC de l'émulsifiant pur C₁₂/C₁₄, du système binaire TA/Eau et du système ternaire TA/Eau/ caprylic/capric triglycérides (issue de Savic et al., 2011)

La compatibilité des émulsions APG avec la peau est supposée du fait de leur structure similaire. Il a été montré que les APG « transporteurs » répètent l'organisation du *Stratum Corneum* par formation de cristaux liquides lyotropes. En contrôlant la distribution de l'eau dans le système, il est possible de jouer sur les capacités hydratantes de l'émulsion. Dans ce contexte, le comportement mésomorphe de l'émulsifiant APG peut être responsable de différents modes d'incorporation de l'eau. Il est intéressant de maîtriser ce phénomène, car l'eau « libre » s'évapore rapidement après l'application de l'émulsion, quand l'eau interlamellaire nécessite un certain temps pour être libérée du système (Lukic et al., 2012).

Dans le chapitre précédent il a été supposé qu'ils existent plusieurs types d'eau dans le système :

- Eau libre
- Eau liée au gel lipophile, « secondaire »

- Eau interlamellaire, fixée entre les bicouches lipidiques (gel hydrophile), « depot water »
- Eau piégée entre les lamelles à l'état liquide cristallin

Lors de l'analyse ATG par Savic *et al.* (2004), dans les systèmes binaires, une importante perte en eau a eu lieu pendant la deuxième rampe (50-70°C), ce qui montre la présence de l'eau «secondaire» dans la phase de gel lipophile (**Figure 44.a**). Les crèmes, par contre, perdent plus d'eau pendant la troisième rampe de température (70°C - 100°C), ce qui correspond à l'eau interlamellaire (**Figure 44.b**). Les auteurs ont supposé que les structures lamellaires du gel lipophile sont principalement formées à partir des molécules semihydratées des alcools gras et peuvent retenir l'eau grâce aux interactions Van der Waals et aux forces capillaires attractives (**Figure 31c**), tandis que les lamelles hydrophiles retiennent l'eau par des liaisons hydrogène (**Figure 31a**). Il est donc logique que les systèmes binaires soient stabilisés plutôt par une phase gel lipophile, pendant que dans les crèmes, l'addition de l'huile de polarité moyenne altère la structure en faveur de la phase gel hydrophile et des feuillet lamellaires liquides cristallines entourant les gouttelettes d'huile dispersées (Savic et al., 2011, 2004).

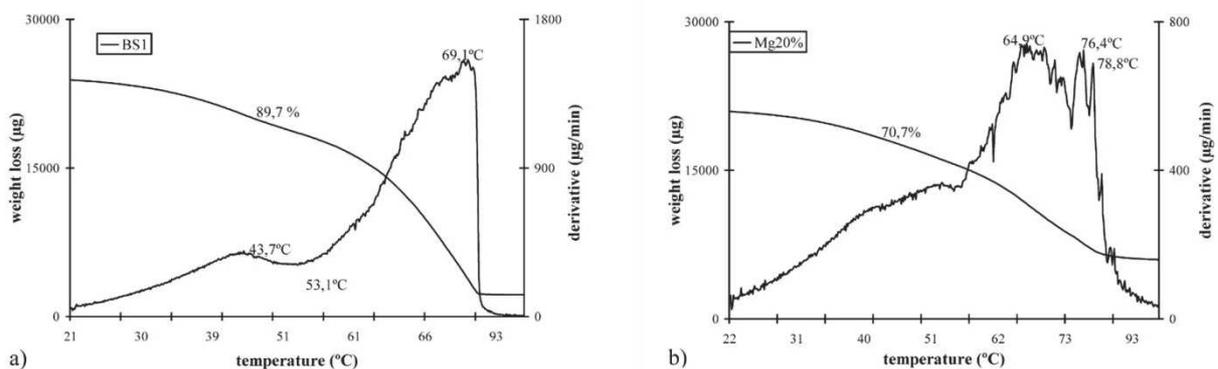


Figure 44. Courbe DTGA: (a) système binaire avec un rapport TA / eau de 1:10,43 (BS1); (b) crème correspondante avec 20% d'huile (Mg20%) (issue de Savic et al., 2004)

Le type de la phase grasse de l'émulsion a aussi un impact sur la cinétique de l'évaporation de l'eau. Par exemple, l'échantillon contenant l'huile de paraffine a des valeurs plus importantes d'évaporation lors des premières étapes et non pas la troisième, ce qui suggère l'incompatibilité des huiles apolaires avec les APG de longues chaînes et donc un impact sur la stabilité du système (Lukic et al., 2012; Savic et al., 2007).

5.3 Propriétés rhéologiques

Afin de décrire les propriétés macroscopiques des systèmes contenant APG/AG, un appel aux analyses rhéologiques est indispensable.

Tous les échantillons d'APG/AG manifestent un comportement thixotrope (**Figure 45**), ce qui est le plus souvent recherché pour les crèmes topiques (Lukic et al., 2012; Savic et al.,

2004; Savić et al., 2007). La thixotropie est une diminution continue de la viscosité, dépendante du temps, quand une contrainte est appliquée à l'échantillon et une récupération ultérieure de la viscosité dans le temps quand la contrainte est annulée (Mewis and Wagner, 2009).

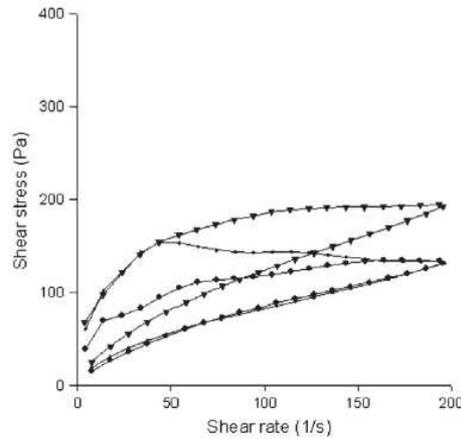


Figure 45. Exemple d'un comportement thixotrope des émulsions contenant C_{12/14} APG / AG (issue de Savić et al., 2011)

Savić *et al.* (2007) a démontré que le type de phase grasse de l'émulsion impacte non seulement la cinétique de l'évaporation de l'eau mais aussi les propriétés rhéologiques des systèmes. De cette façon, la crème contenant de la paraffine liquide a un comportement différent des autres. La formation des structures lamellaires dépend de la capacité des molécules à se serrer ensemble et à interagir avec l'eau. Comme la paraffine liquide est composée d'alcane apolaires de taille moyenne, son insertion dans les bicouches lipidiques (alcools de longue chaîne) perturbe fortement la structure lamellaire. Par conséquent, la capacité des APG à stabiliser les émulsions diminue en milieu apolaire.

Markovic *et al.* (2014), par contre, signalent que des résultats très similaires ont été obtenus pour des échantillons contenant différentes phases huileuses, lorsque le tensioactif APG/AG est utilisé à faible pourcentage (3%). Ainsi, la viscosité des échantillons est très faiblement affectée par le changement de la phase huileuse.

En conséquence, l'effet de la phase grasse sur les propriétés macroscopiques des émulsions formulées avec APG/AG dépend non seulement du type de la phase grasse, mais aussi de la quantité de l'émulsionnant dans le système, et respectivement, de leur interaction.

5.4 Effet hydratant des phases lamellaires prouvé par les tests SCH et TEWL

Des mesures de SCH (stratum corneum hydration) et de TEWL (transepidermal water loss), désignant la perte insensible en eau en français (PIE), sur trois crèmes APG/AG contenant différentes phases huileuses (huile de paraffine, huile d'avocat, caprylic capric triglycérides)

ont été réalisées. À t+1h, une diminution d'hydratation a été remarquée, sauf avec l'huile de paraffine. La quantité d'eau disponible pour hydrater la peau à court terme juste après l'application est ainsi insuffisante dans le cas des triglycérides et de l'huile d'avocat. Par contre, à t+2h et t+3h, les valeurs de SCH augmentent pour aboutir à leur valeurs maximales à t+5h. L'explication de ce phénomène peut être la libération progressive de l'eau interlamellaire, particulièrement pour les crèmes avec les caprylic/capric triglycérides et l'huile d'avocat. Contrairement aux tensioactifs classiques, la perte insensible en eau n'a pas été observée, probablement grâce à une similitude entre la structure liquide cristalline des crèmes et la structure physiologique des lipides de la peau. Ceci confirme l'intérêt des tensioactifs de type APG (Lukic et al., 2012; Savic et al., 2009).

D'autre part, l'incorporation de la glycérine peut fluidifier les lamelles, en attirant plus d'eau entre elles et en augmentant le potentiel hydratant des crèmes. Dans les échantillons contenant de la glycérine, des meilleurs résultats d'hydratation sont obtenus (Savic et al., 2011) (coco glucoside et cetearyl alcohol (C₁₂-C₁₄ APG)). A côté de la structure lamellaire elle-même, la composition de la phase grasse peut jouer un grand rôle sur les propriétés hydratantes de l'émulsion. Par exemple, l'étude réalisée par Markovic *et al.* (2014) sur l'effet hydratant des crèmes contenant l'hydroxystéaryl alcool et l'hydroxystéaryl glucoside à 3% et différents types de phase grasse a montré de meilleurs résultats pour l'échantillon contenant un mélange de triglycérides et d'huile de noisettes (qui a une composition en acides gras similaire à l'épiderme de la peau humaine), contrairement à l'huile de jojoba, très utilisée dans l'industrie cosmétique.

5.5 Suivi de stabilité

Afin de comprendre le comportement des structures cristallines au sein d'un système à long terme, il est indispensable de suivre la stabilité des échantillons dans le temps. Selon Zhang and Liu (2013), les émulsions qui possèdent un émulsifiant de type APG, même à faible pourcentage, gardent leur structure intacte pendant au moins 12 mois.

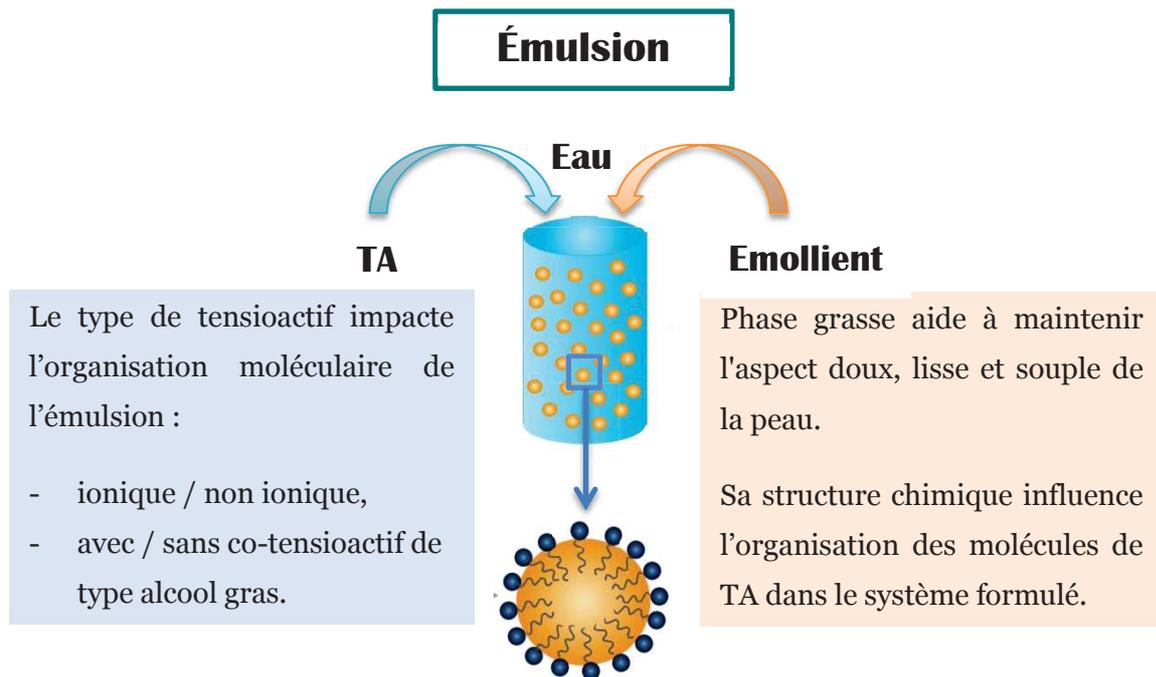
Markovic *et al.* (2014) ont suivi la stabilité de crèmes contenant le tensioactif hydroxystéaryl alcool & hydroxystéaryl glucoside à 3%. Les auteurs ont utilisé le CST (cyclic stress test) à 4°C, 20°C et 40°C, en appliquant chaque température pendant 24h (6 cycles – 18 jours). Ils concluent que le comportement rhéologique des échantillons a changé après le test CST, mais ces changements sont considérés comme acceptables étant donné les conditions assez sévères du test. Aussi, les caractérisations réalisées à J+7, J+30 et J+90 (pH, conductivité) n'ont pas révélé de changements significatifs du pH des échantillons. Par contre, une observation intéressante a été mise en avant par les auteurs : à J+90 a lieu une augmentation importante de la conductivité. La conductivité est une mesure de la quantité d'eau libre et des ions libres

dans l'échantillon (Korhonen et al., 2000), donc les valeurs de conductivité élevées révèlent plus d'eau libre que liée dans l'échantillon, et ce phénomène se manifeste par une diminution de la consistance, ce qui a été confirmé par les résultats rhéologiques.

Il est intéressant de remarquer que ces résultats sont en désaccord avec ceux obtenus par Vucinic-Milankovic *et al.* (2003), qui ont travaillé sur les émulsions contenant 10% de tensioactif Cetearyl alcohol & Cetearyl glucoside et 10% (ou 30%) de phase grasse (paraffinum liquidum ou triglycérides). Les auteurs ont analysé les échantillons à J+3 et J+180 et ont observé une augmentation de consistance des produits, qu'ils expliquent par la formation d'un système structuré au sein de l'échantillon. Pendant la période du stockage, le gel cristallin avec sa bicouche lipidique « lie » de plus en plus d'eau libre, ce qui change les propriétés rhéologiques et améliore la stabilité des émulsions.

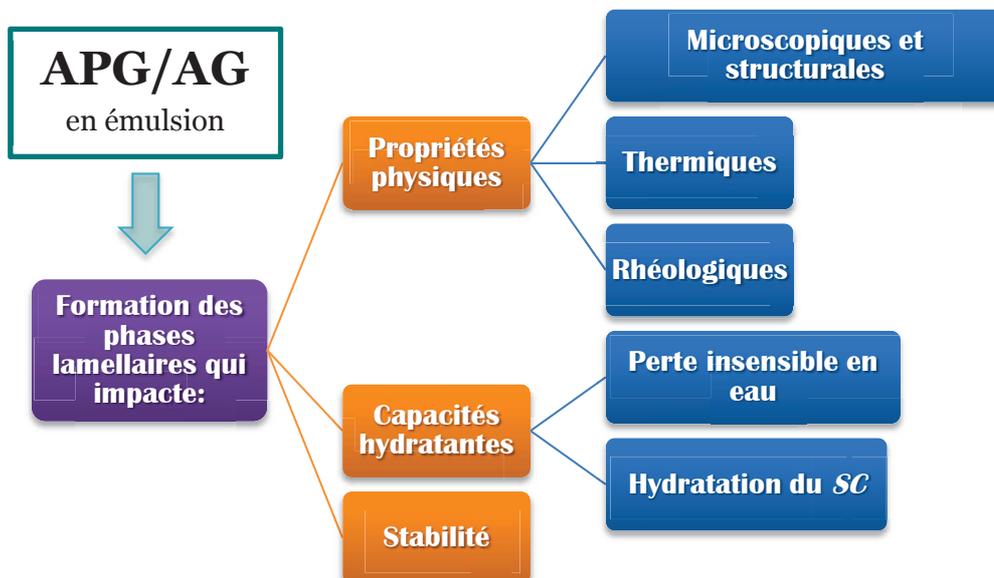
En analysant ces exemples, il est possible de proposer l'explication suivante des phénomènes observés : le pourcentage d'utilisation du tensioactif de type APG et APG/AG dans un système ternaire, voire une émulsion, est crucial dans la formation des structures liquides cristallines ; le suivi de stabilité doit être réalisé à long terme et plusieurs techniques doivent être envisagées pour confirmer les résultats. Le suivi de stabilité (à long terme) a été souvent négligé dans certaines études, ce qui malheureusement ne permet pas de savoir si les propriétés attribuées aux certains systèmes sont durables ou éphémères. En plus, les résultats publiés sur le suivi de stabilité des émulsions contenant les phases liquides cristallines, formées par les émulsifiants de type APG/AG, sont assez restreints, avec des pourcentages et des compositions variables, ce qui rend difficile la transposition de ces résultats à d'autres systèmes non étudiés.

6 Conclusion du chapitre



Différentes interprétations du système formé (en fonction des ≠ paramètres) :

- Junginger H. – système de quatre phases ;
- Tadros T. – oléosomes et hydrosomes ;
- Friberg S., Siddig M. – éventuelle formation de cristaux liquides.



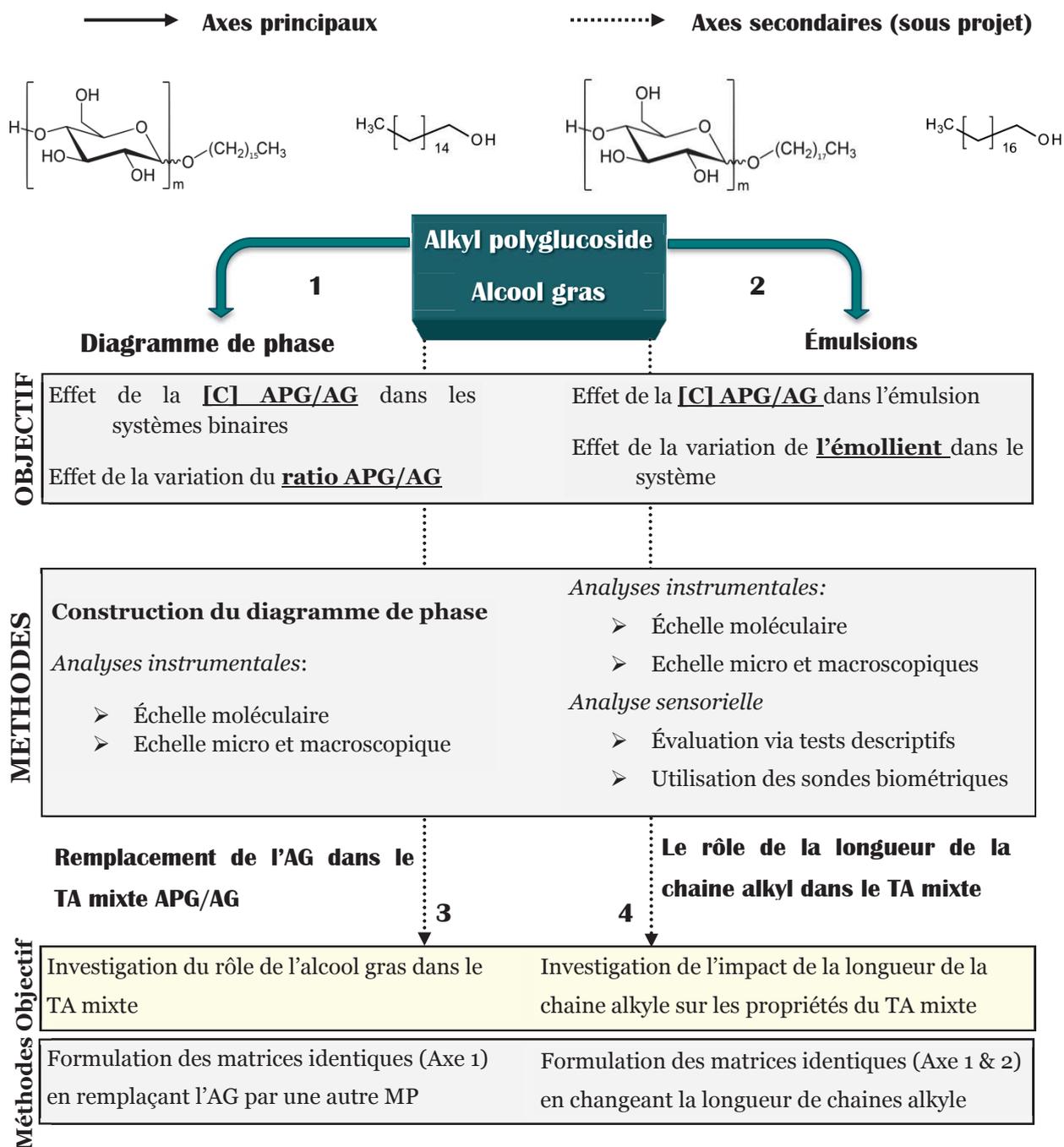
OBJECTIFS DE LA THESE

L'étude bibliographique a mis en évidence les deux types d'approche utilisés pour l'analyse de la molécule alkyl polyglucoside. Ainsi, le comportement de la molécule seule, souvent de chaîne courte ($\leq C_{14}$), était investigué via la construction de diagrammes de phase. Alkyl polyglucoside de chaîne plus longue, combiné aux alcools gras de même longueur de chaîne (à un ratio fixe), étaient analysés en tant qu'émulsifiant mixte dans des systèmes de type émulsion. Il existe donc des lacunes entre les deux approches, notamment la compréhension du comportement de tensioactif alkyl polyglucoside de chaîne plus longue et son interaction avec les molécules de type alcool gras.

L'objectif de ce travail a été donc de répondre aux plusieurs questions qui n'ont pas été abordés précédemment :

- Comprendre le comportement du tensioactif alkyl polyglucoside de chaîne C_{16}/C_{18} , combiné à l'alcool gras, en variant le ratio des deux molécules APG/AG et leur concentration dans des solutions aqueuses. Identifier les différentes structures liquides cristallines qui peuvent être formées par ce type de systèmes ;
- Décrire le comportement du système lors de l'ajout d'une phase grasse et l'effet de la phase grasse sur les propriétés physico-chimiques et applicatives des émulsions cosmétiques, en s'appuyant sur les connaissances acquises lors de la première étape ;
- Conclure quant à l'importance de l'alcool gras dans la composition du tensioactif mixte. Est-ce qu'ils existent d'autres molécules qui peuvent le remplacer tout en apportant les qualités co-tensioactives recherchées ?
- Déterminer l'impact de la longueur de la chaîne alkyle sur les propriétés du tensioactif mixte APG/AG.

Pour répondre à ces quatre problématiques, le tensioactif Cetearyl glucoside / cetearyl alcool sera analysé suivant les quatre axes présentés dans le tableau suivant :



PARTIE 2 – MATÉRIELS ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

Chapitre 1 : Matériels

Chapitre 2 : Préparation des systèmes

Chapitre 3 : Caractérisation instrumentale

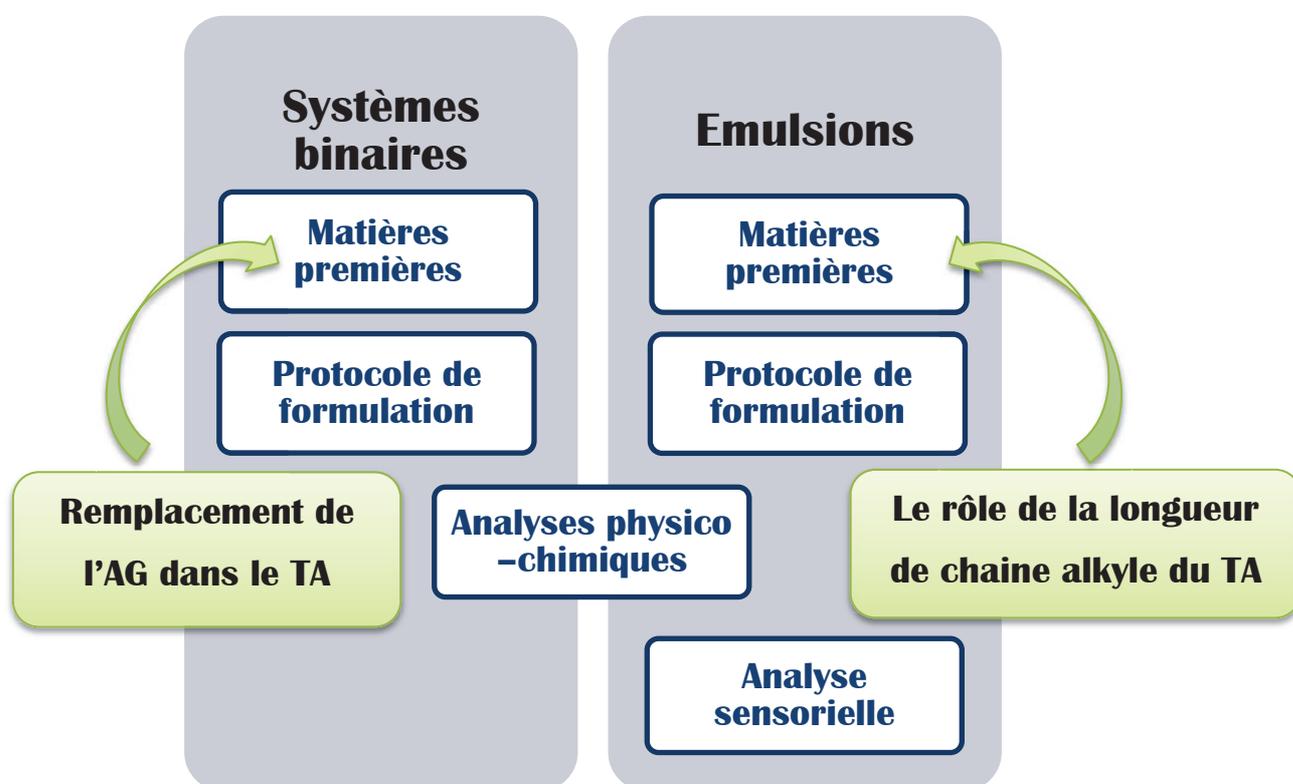
Chapitre 4 : Effet sur les propriétés sensorielles et biométriques

Chapitre 5 : Analyse statistique des données

INTRODUCTION

Comme il a été déjà expliqué dans la partie « Objectifs de la thèse », celle-ci est composée de deux principaux axes et deux secondaires. Cette information est nécessaire pour la compréhension de la deuxième partie concernant le matériel et les méthodes.

Les deux principaux axes (en bleu) concernent les systèmes binaires et les émulsions et seront décrits indépendamment en ce qui concerne les matières premières utilisées pour la formulation de ces systèmes et le protocole de formulation. Les techniques qui seront développées dans la partie analyses physico-chimiques seront communes pour les deux axes. Et, finalement, la partie sensorielle ne sera développée que dans le cadre des émulsions.



Les deux axes secondaires (en vert) ont pour objectif de comprendre le rôle de chaque composé du tensioactif mixte alkyl polyglucoside/alcool gras. De cette manière, les axes secondaires seront décrits dans la partie dédiée aux matières premières, alors que les protocoles de formulations et les techniques d'analyse physico-chimiques seront les mêmes que pour les principaux axes.

CHAPITRE 1 : MATÉRIELS

Comme l'indique l'intitulé « Evaluation et compréhension de la structure de l'émulsifiant et son impact sur les propriétés physiques, physico-chimiques et sensorielles d'émulsions cosmétiques », le noyau de cette étude est le tensioactif de type alkyl polyglucoside / alcool gras (APG/AG). En partant de ses propriétés physico-chimiques, son comportement dans les systèmes formulés sera analysé. Dans ce premier chapitre, les matières premières utilisées lors de cette thèse seront décrites.

1 Tensioactif

Le tensioactif cetearyl alcool / cetearyl glucoside, fourni par SEPPIC (producteur de matières premières cosmétiques, partenaire du projet ALGRAAL), a été utilisé comme émulsifiant dans tous les systèmes formulés de type émulsion (**Figure 46**).



Figure 46. Matière première cetearyl alcool/ cetearyl glucoside.

Cetearyl alcool / cetearyl glucoside est un tensioactif « mixte » car il est composé de deux classes de molécules distinctes :

- *Alkyl polyglucoside* - tensioactif de base
- *Alcool gras* - co-tensioactif

En plus, le mélange cetearyl traduit la présence de deux longueurs de chaîne alkyl C₁₆ et C₁₈. En combinant ces informations, la structure chimique de ce tensioactif peut être résumée sous la forme suivante (**Figure 47**) :

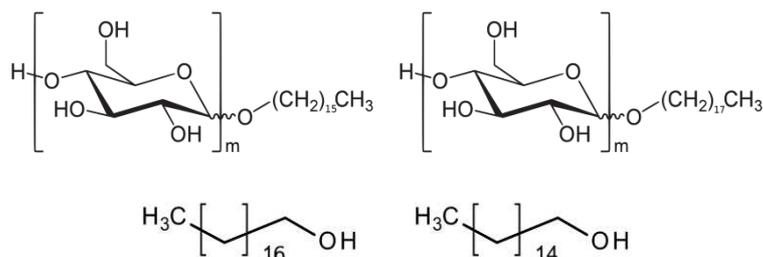


Figure 47. Structure chimique du tensioactif mixte cetearyl alcool / cetearyl glucoside avec le degré de polymérisation $m \sim 1.3$.

Composé de longues chaînes alkyl, ce tensioactif est solide à la température ambiante. Selon le fournisseur, la température de fusion de cette matière première se trouve entre 61 – 65 °C, avec un pH à 5% entre 5.5 et 7.5.

Cette matière première sera utilisée :

- Avec un ratio variable d'APG/AG (du 84,5/15,5 jusqu'à 20/80) pour la construction du diagramme de phase (axe 1) ;
- Avec un ratio fixe 20 d'APG/ 80 AG pour la partie émulsions (axe 2), choisi suite à la 1^{re} étape ;

Cette variation du ratio pour l'axe 1 est susceptible de changer l'aspect physique et les propriétés émulsionnantes. Ce phénomène sera discuté plus en détail dans le deuxième chapitre.

2 Phase grasse

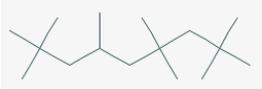
2.1 Choix des émoullients

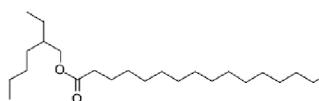
Pour décrire le comportement de ce tensioactif dans les systèmes formulés de type émulsion, l'incorporation d'une phase grasse est indispensable. Il a été décidé d'utiliser en tant que phase grasse un seul composé, de type émoullient, afin de rester sur des systèmes modèles. Parmi la longue liste d'émoullients cosmétiques, sept matières premières ont été choisies en fonction de quelques critères. Les émoullients sélectionnés devaient être :

- Couramment utilisés dans le domaine cosmétique,
- Liquides à la température ambiante,
- Avec une structure chimique variée,
- Composés d'une seule molécule ou d'un mélange de molécules, en privilégiant les composés purs.

En respectant ces critères, les matières suivantes ont été retenues (**Tableau 7**) :

Tableau 7. Liste des sept émoullients choisis pour l'étude.

Nom INCI	Nom Commercial	Fournisseur	Structure chimique
Huiles apolaires			
Mineral oil (MO)	Huile Codex AAB2	Aiglon	Mélange purifié d'hydrocarbures saturés liquides obtenus à partir du pétrole
Isohexadecane (IHD)	Isohexadecane	IMCD	$C_{16}H_{34}$ 

Esters			
Ethylhexyl palmitate (EHP)	DUB PO	Stearinerie Dubois	$C_{24}H_{48}O_2$ 
Ethylhexyl stearate (EHS)	DUB SO	Stearinerie Dubois	$C_{26}H_{52}O_2$ 
Huiles polaires			
Caprylic/Capric Triglyceride (CCT)	Myritol 318	BASF	Triglycérides d'acides gras saturés C_8C_{10} <ul style="list-style-type: none"> - C_{24} ($C_8 C_8 C_8$) 33 - 41 % - C_{26} ($C_8 C_8 C_{10} + C_8 C_{10} C_8$) 41 - 46 % - C_{28} ($C_{10} C_{10} C_8 + C_{10} C_8 C_{10}$) 13 - 19 %
Propylene glycol dicaprylate / dicaprinate (PGDD)	Myritol PC	BASF	Octanoate / decanoate de propylene glycol
Cocoglycérides (COCOGL)	Myritol 331	BASF	Octanoate / decanoate / cocoate de Glyceryl

En s'appuyant sur les données des fournisseurs, trois groupes de produits ont été retenus : les huiles apolaires, les esters et les huiles polaires (contenant plusieurs hétéroatomes). Une fois le choix « théorique » des émoullients fait, diverses techniques d'analyse ont été utilisées dans le but de décrire ces matières premières du point de vue physico-chimique.

2.2 Classification des émoullients en fonction des propriétés physico-chimiques

A priori, la classification recherchée des émoullients est basée sur leur structure chimique et, notamment, sur leur polarité. Souvent, les fournisseurs de matières premières utilisent ce terme pour décrire si une matière est polaire ou apolaire, sans indiquer les valeurs précises. Cette approche est acceptable lorsque la matière première est mono-composée et sa valeur de polarité peut être estimée en fonction de sa structure chimique précise. Mais que faire s'il s'agit d'un mélange complexe de molécules chimiquement différentes ? La valeur précise de polarité dans ce cas est impossible à déterminer. Pour cette raison, certains fournisseurs d'ingrédients cosmétiques et certains inventeurs de brevets (Behrens et al., 2011; Nielsen and Kropke, 2004) ont remplacé ce terme par les valeurs de la tension interfaciale des huiles par rapport à l'eau. Compte tenu des propriétés de l'émulsion, lorsque la phase huileuse est

dispersée dans l'eau (phase continue), cette approche peut être une alternative intéressante de classement.

Quelques autres propriétés physico-chimiques, telles que la viscosité, la tension de surface, l'angle de contact et la densité peuvent avoir un rôle en émulsion. Nous avons sélectionné quelques techniques pour caractériser les phases grasses choisies. Elles ont été classées en fonction de leur tension superficielle et interfaciale versus l'eau, ainsi que en fonction de leur angle de contact formé sur la peau humaine.

2.2.1 Tension de surface et interfaciale des émoullants

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la tension superficielle (une force qui existe au niveau de toute interface entre deux milieux à différents états physiques) et à la tension interfaciale (qui existe entre des milieux au même état physique).

Dans le premier cas, il s'agit de la mesure du travail requis pour augmenter la taille de la surface d'une phase, qui s'exprime en mN/m. La tension interfaciale, quant à elle, est définie comme le travail qui doit être effectué pour augmenter la taille de l'interface entre deux phases adjacentes qui ne se mélangent pas complètement ensemble (Le Neindre, 1993).

Avant tout, la densité de chaque émoullant a été caractérisée avec un densimètre portable Densito 30PX (Mettler Toledo, France). Ces valeurs sont nécessaires pour la mesure de la tension de surface.

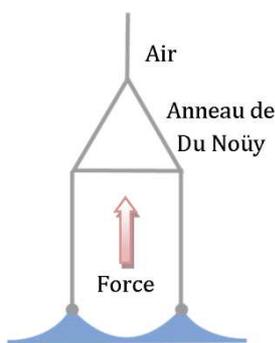


Figure 48. Mesure de la tension superficielle par la méthode de l'anneau de Du Noüy

La tension de surface, ainsi que la tension interfaciale versus eau, ont été mesurées avec un tensiomètre Krüss K11, en utilisant la méthode de l'anneau de Du Noüy. C'est une technique qui mesure la force nécessaire pour tirer (arracher) un anneau (de 2 cm de diamètre) avec une balance analytique. L'anneau est fait d'un fil de platine iridié (**Figure 48**).

Pour la tension de surface, une quantité suffisante d'émoullant est introduite dans le cristallisateur pour assurer la hauteur du liquide égale à 11 mm minimum. Pour la mesure de la tension interfaciale, 11 mm d'eau ont été recouverts de 11 mm (minimum) d'émoullant pour former l'interface. L'anneau « plonge » dans la phase aqueuse et forme un ménisque entre les deux interfaces - liquide/air ou liquide/liquide (**Figure 49**). L'appareil mesure ainsi la force (F_{\max}) nécessaire à la formation du ménisque maximal sans l'arracher, traduisant la valeur recherchée de la tension de surface ou de l'interface respectivement.

Quand on lève l'objet à arracher, on soulève une certaine quantité de liquide qui dépend de la forme et de la nature de l'objet ainsi que de la masse volumique et de la tension superficielle du liquide étudié. Donc, la tension de surface ou interfaciale est égale à :

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos\theta} \quad (3)$$

Avec :

- F, la force d'arrachement,
- L, la longueur mouillée de l'anneau,
- θ , angle de contact.

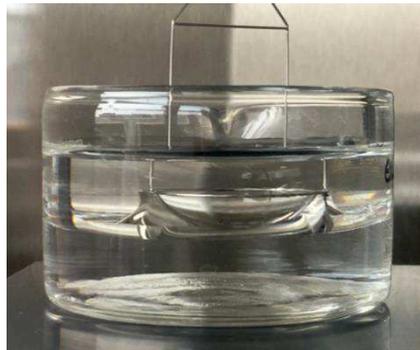


Figure 49. Mesure de la tension interfaciale entre l'émollient et l'eau

La tension interfaciale émollient/eau peut être projetée sur l'exemple de l'interface formée dans une émulsion entre les gouttelettes d'huile dispersées dans la phase continue, ce qui rend sa valeur intéressante à collecter.

2.2.2 Angle de contact des émollients

Une autre approche a été utilisée afin de caractériser les émollients, il s'agit de la mesure directe de l'angle d'une goutte de liquide déposée à la surface de la peau.

Quand une goutte de liquide est déposée sur la surface d'un solide elle va s'étaler et adopter une configuration d'équilibre. L'angle de contact (**Figure 50**) résulte de l'équilibre des tensions de trois interfaces solide – liquide (γ_{SL}), liquide – vapeur (γ_{LV}) et solide – vapeur (γ_{SV}), selon la loi de Young Dupré :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (4)$$

Donc, il existe plusieurs cas de figure (Lévêque, 2013):

- $\theta = 0$: mouillage parfait de la surface ;
- $0 < \theta < 90^\circ$: le mouillage est bon ;
- $90^\circ < \theta < 180^\circ$: le mouillage est mauvais ;

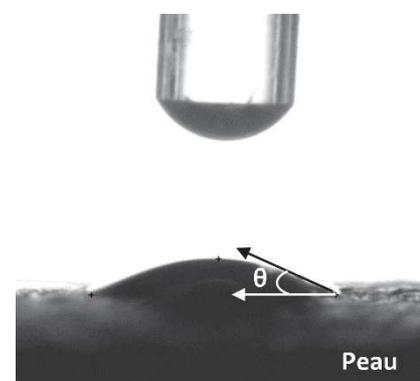


Figure 50. Angle de contact formé par un émollient sur la surface de la peau humaine

- $\theta = 180^\circ$: pas de mouillage.

La qualité de l'interaction peut être aussi influencée par certains paramètres de la peau, comme les caractéristiques de la surface : la rugosité, la présence des porosités ou des poils.

Pour mesurer les angles de contact des émoullients étudiés, le goniomètre portatif PGX + (ScanGaule, Gravigny, France) connecté au logiciel PGPlus a été utilisé. Il est équipé d'une caméra à haute résolution pour acquérir des images avec un système d'éclairage spécifique, associé à un miroir pour visualiser la gouttelette. La seringue de diamètre interne de 0.77mm a été utilisée pour déposer les gouttelettes sur la surface de la peau.

L'analyse est réalisée à la température ambiante ($22 \pm 1.5^\circ\text{C}$). Une petite goutte est déposée à la surface de la peau et son volume est augmenté en ajoutant cinq gouttes successives, jusqu'à un volume approximatif de $7\mu\text{L}$. Après chaque nouveau ajout, une photo est prise, grâce à laquelle le logiciel calcule la moyenne des deux angles de contact (droit et gauche). Finalement la valeur maximale de l'angle, parmi les cinq photos est retenue. L'angle de contact à l'avancée a été mesuré au moins en triple pour chaque émoullient étudié sur la même surface cutanée.

3 Matériels complémentaires

Comme le tensioactif cetearyl alcohol/cetearyl glucoside est composé de 4 molécules distinctes (**Figure 51**), il est important de savoir ce que chacune apporte au système formulé. Deux étapes complémentaires ont donc été nécessaires pour comprendre le fonctionnement du tensioactif mixte en élucidant :

1. Le rôle de l'alcool gras en tant que co-tensioactif (**Figure 51.1**);
2. L'impact de la longueur de la chaîne alkyle (**Figure 51.2**).

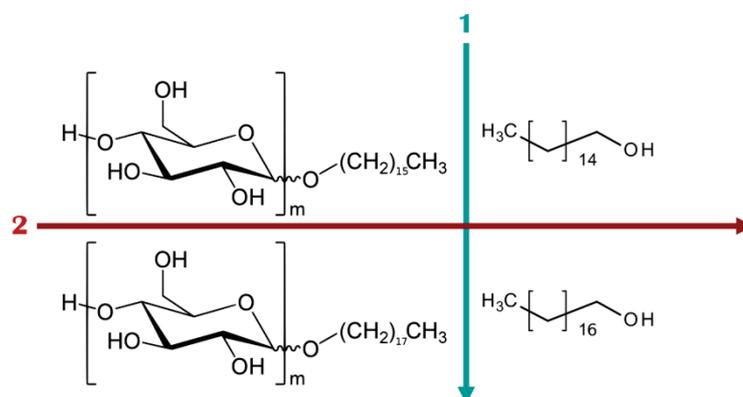


Figure 51. Étapes complémentaires. Compréhension du fonctionnement du tensioactif mixte via : 1. Le remplacement de l'alcool gras ; 2. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle vers C_{18}

3.1 Remplacement de l'AG dans le tensioactif mixte

Cette étape a pour objectif la compréhension du rôle de l'alcool gras dans le tensioactif mixte cetearyl alcohol/cetearyl glucoside. Pour cela, la version concentrée en APG du tensioactif mixte a été utilisée, avec un ratio APG/AG de 84,5/15,5. Il est à noter que l'APG pur n'est en effet pas disponible. Ensuite, une phase complémentaire lui avait été ajoutée, pour arriver à un ratio $APG / (AG + \varphi_{rempl}) = 20/80$ (**Figure 52**).

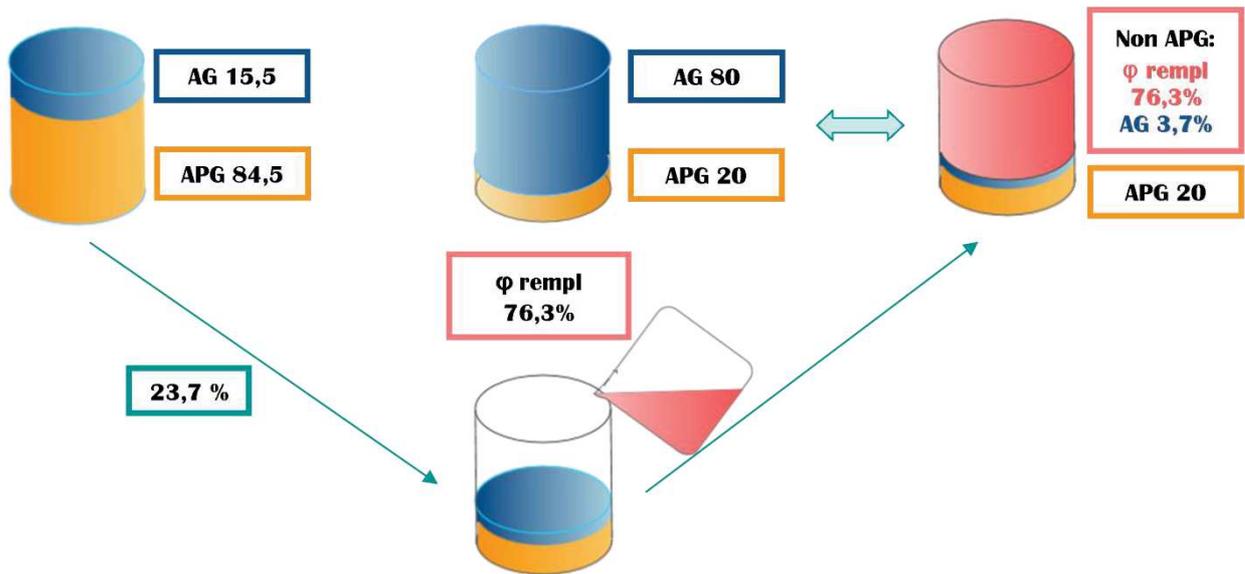


Figure 52. Reconstitution des tensioactifs 20%APG/80% co-tensioactif, en ajoutant à la version concentrée APG 84,5 / 15,5 une phase remplaçante de l'alcool gras

En tant que remplaçant de l'alcool gras C₁₆/C₁₈ ont été utilisés :

Alcool gras de chaîne C ₈ /C ₁₀	Liquide	C ₈ H ₁₈ O / C ₁₀ H ₂₂ O
Alcool gras de chaîne C ₁₂	Solide	C ₁₂ H ₂₆ O
Ethylhexyl palmitate	Liquide	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Paraffine	Solide	Mélange de n-alcanes linéaires (n = 20 à 40)
Cetyl palmitate	Solide	C ₃₂ H ₆₄ O ₂
Acide stéarique	Solide	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Myristyl Myristate	Solide	C ₂₈ H ₅₆ O ₂

Ce nouveau TA avec une phase complémentaire sera ensuite formulé comme un TA classique pour conclure quant à son impact sur les propriétés émulsifiantes.

3.2 Le rôle de la longueur de la chaîne alkyle du TA

Le but de cette dernière étape a été de comprendre l'importance de la longueur de la chaîne alkyle sur les performances du tensioactif mixte cetearyl alcohol/cetearyl glucoside. Pour cette raison deux types de systèmes ont été développés et comparés :

Cetearyl alcohol (APG C₁₆-C₁₈) / Cetearyl glucoside (AG C₁₆-C₁₈)	
Système 1	Système 2
Même ratio APG/AG	
C ₁₆ =C ₁₈	C ₁₆ <<C ₁₈

Dans les deux cas, le ratio d'APG/AG est identique et ce n'est que la longueur de chaînes qui change. Dans le premier cas, le mélange est équivalent (C₁₆=C₁₈), alors que dans le deuxième cas, il y a une présence presque exclusive de la chaîne C₁₈.

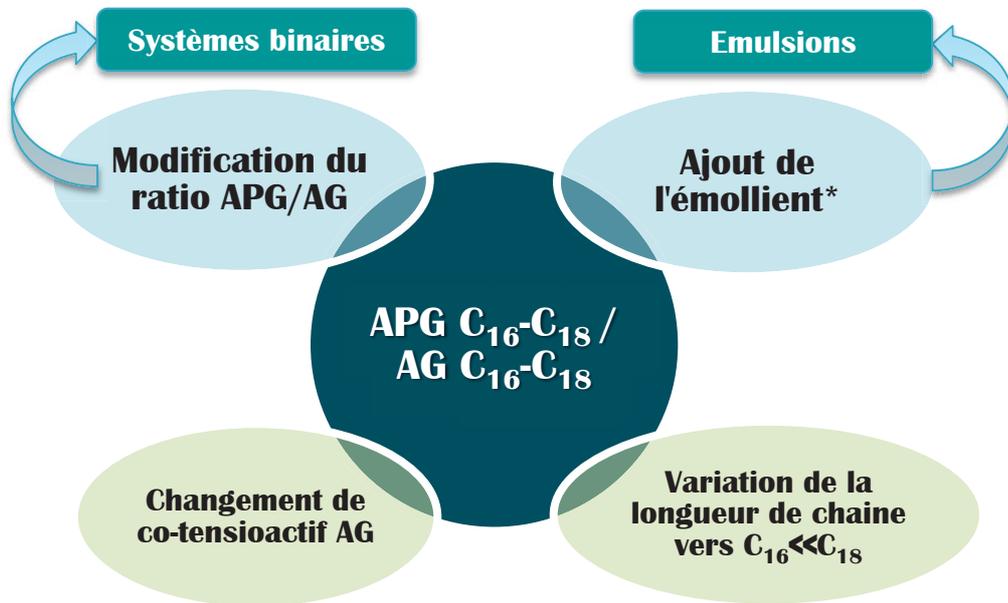
Les deux tensioactifs seront incorporés dans les systèmes de type binaire et émulsions pour comparer leur effet sur les propriétés des produits formulés.

4 Conclusion du chapitre

Tensioactif de base :

Cetearyl alcohol / Cetearyl glucoside

APG C₁₆-C₁₈ / AG C₁₆-C₁₈



*Sept émoullients sélectionnés en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques.

CHAPITRE 2 : PREPARATION DES SYSTEMES

Deux types de systèmes ont été formulés : les systèmes binaires et les émulsions. Dans le premier cas, la base émulsionnante APG/AG a été dispersée dans la phase aqueuse. Ce type de formulation a été élaboré pour comprendre l'organisation du tensioactif dans l'eau. Dans le deuxième cas, un émoullient a complété le système pour obtenir une émulsion classique H/E.

Il faut noter que les protocoles de formulation décrits pour les systèmes binaires et les émulsions (axe 1 et axe 2) sont identiques pour les axes supplémentaires (axe 3 et 4) concernant l'émulsifiant mixte reconstitué et ne seront détaillés qu'une seule fois.

1 Diagramme de phase

La construction du diagramme avait deux objectifs :

1. Comprendre le rôle de chaque composé du tensioactif mixte, cetearyl glucoside et cetearyl alcool, dans la structuration et la stabilisation des systèmes formulés.
2. Vérifier l'effet de la concentration du tensioactif mixte sur les propriétés des systèmes formulés.

Nous étions contraint de travailler dans la zone « diluée » du diagramme, afin d'obtenir la consistance d'émulsions classiques (**Figure 53**), en accord avec une application topique.

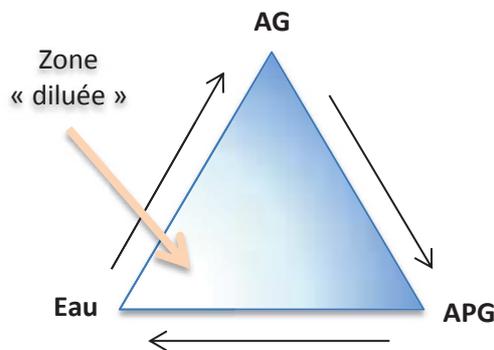


Figure 53. Diagramme de phase du tensioactif mixte en fonction de trois ingrédients : le cetearyl alcool (AG), le cetearyl glucoside (APG) et l'eau.

Six ratios d'émulsifiant mixte APG (cetearyl glucoside) / AG (cetearyl alcool) ont été émulsifiés dans l'eau à une concentration allant de 0,5% jusqu'à 30%. De cette manière, 36 solutions ont été formulées lors de cette étape, comme décrit dans le **Tableau 8**.

Tableau 8. Concentration de l'émulsifiant et sa composition (ratio APG/AG) utilisées pour la formulation de 36 solutions de TA.

APG/AG	% d'utilisation dans l'eau					
84.5/15.5	0.5	1	2.5	5	10	30
70/30	0.5	1	2.5	5	10	30
60/40	0.5	1	2.5	5	10	30
50/50	0.5	1	2.5	5	10	30
30/70	0.5	1	2.5	5	10	30
20/80	0.5	1	2.5	5	10	30

Un conservateur Sepicide HB (INCI : Phenoxyethanol and Methylparaben and Ethylparaben and Propylparaben and Butylparaben) a été ajouté dans chaque matrice à hauteur de 1% pour éviter une contamination bactérienne des systèmes. En plus, la masse initiale de l'eau était fixée à 105% pour compenser les pertes pendant la phase de chauffage.

Protocole de formulation :

- Dans un premier temps, les quantités nécessaires d'APG et AG sont broyées et mélangées pour former une poudre homogène,
- La poudre est introduite dans l'eau et l'ensemble est chauffé, sous agitation (400 -600 tr/min) à 80°C,
- Une fois la température atteinte, le mélange est passé sous un homogénéisateur de type rotor-stator à 10 000 tr/min (Ultra-turrax, tige T25, turbine rotor-stator S25N-25F, IKA) pendant une minute,
- Le tout se refroidit sous agitation de 250 – 500 tr/min (Turbotest, turbine à écoulement radial, VMI, Rayneri) jusqu'à 50°C, puis un bain d'eau à 15°C est placé sous le bécher afin d'accélérer le refroidissement,
- Lorsque la température du produit atteint 25°C, le conservateur est introduit dans la formule, toujours sous agitation,
- La formule est ensuite dégazée sous vide pour retirer l'air incorporé pendant l'émulsification.

Remarque :

Les vitesses d'agitation pendant le chauffage et le refroidissement ont été adaptées en fonction de la consistance du produit à formuler :

- 1 Chauffage - 400 tr/min (pour les produits plutôt liquides) et 600 tr/min (pour les produits plutôt solides) ;
- 2 Refroidissement – 250 tr/min (pour les produits plutôt liquides) et 500 tr/min (pour les produits plutôt solides).

2 Emulsions

Le principal objectif de la construction du diagramme de phase était la compréhension du fonctionnement du tensioactif mixte, alors que la formulation des émulsions contenant un émollient en tant que phase grasse avait pour but l'investigation de l'interaction émollient / tensioactif.

Dans ce cas de figure, l'émulsionnant cetearyl glucoside/cetearyl alcool avec un ratio 20/80 a été utilisé pour la formulation des émulsions (à 5% ou 10%), contenant 20% d'émollient et 1% de conservateur (**Figure 54**).

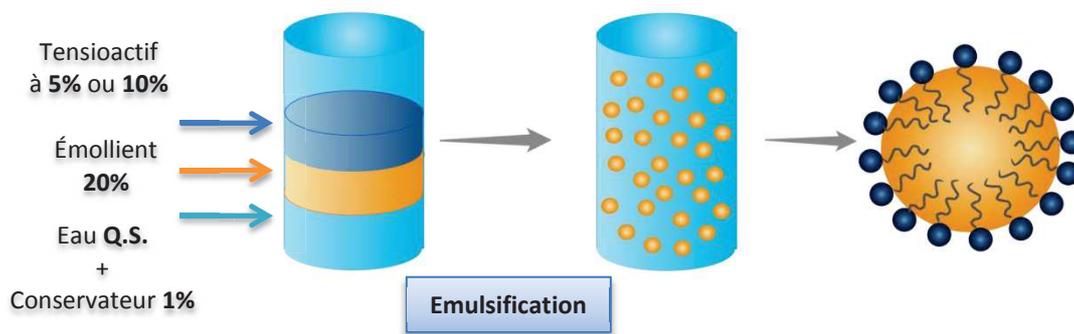


Figure 54. Représentation schématique du processus de formulation.

Protocole de formulation

- Le tensioactif et l'émollient sont chauffés sous agitation mécanique à 75°C, dans un bain thermostaté,
- En parallèle, la phase aqueuse est chauffée à 75°C dans le même bain thermostaté,
- Lorsque les deux phases ont atteint la bonne température et que la phase grasse est bien limpide, la phase aqueuse est transférée sous une pale défloculeuse (Turbotest, turbine à écoulement radial, 55 mm de diamètre, VMI, Rayneri),
- La phase grasse est incorporée progressivement dans la phase aqueuse sous agitation à 200 tr/min pendant 1 min,
- Ensuite, le mélange est homogénéisé à 10 000 tr/min à l'Ultra-turrax,
- L'émulsion se refroidit sous agitation de 250 – 400 tr/min à la défloculeuse jusqu'à 50°C, puis un bain d'eau à 15°C est placé sous le bécher afin d'accélérer le refroidissement,
- Lorsque le produit arrive à 25°C le conservateur est introduit dans la formule, toujours sous agitation,
- L'émulsion est ensuite dégazée sous vide pour retirer l'air incorporé pendant l'émulsification.

3 Stabilité physique et bactériologique

3.1 Stabilité physique

Une fois formulés, les produits ont été divisés en trois parties, pour suivre leur stabilité physique dans le temps à trois températures :

- **4°C** (80% de produits) – pour ralentir les phénomènes de déstabilisation ;
- **T^{amb}** (10%) – afin de suivre le comportement dans les conditions normales du vieillissement ;
- **40°C** – pour créer les conditions d'un vieillissement accéléré, qui favorisent les phénomènes de déstabilisation, comme la floculation ou le crémage (Brochette, 2013).

Ensuite, ces échantillons sont analysés régulièrement (J+1, J+7, J+1 mois, J+3 mois) par les différents techniques :

- **Microscopiques** (microscopie et granulométrie) – suivi de la forme et de la taille des gouttelettes et leur distribution dans le temps ;
- **Macroscopiques** (rhéologie, test de déformation) – suivi des propriétés rhéologiques ;
- **Chimiques** (pH-métrie) – suivi de l'évolution du pH des systèmes formulés.

Ces techniques seront détaillées dans la partie suivante : caractérisation instrumentale.

3.2 Analyse bactériologique

Une étape complémentaire d'analyse bactériologique d'une série d'émulsions a été réalisée. Elle était indispensable pour confirmer l'innocuité des produits qui ont été ultérieurement utilisés pour l'analyse sensorielle.

Cette analyse bactériologique, réalisée par le laboratoire ACM (Bellegarde, France), consiste en une mesure de contamination microbienne :

Dénombrement	Méthode(s)	Critère(s)	Unité(s)
Bactéries aérobies mésophiles	NF EN ISO 21149 (Sept. 2009)	<100	UFC/g ou/ml
Levures et moisissures	NF ISO 16212 (Août 2011)	<100	UFC/g ou/ml

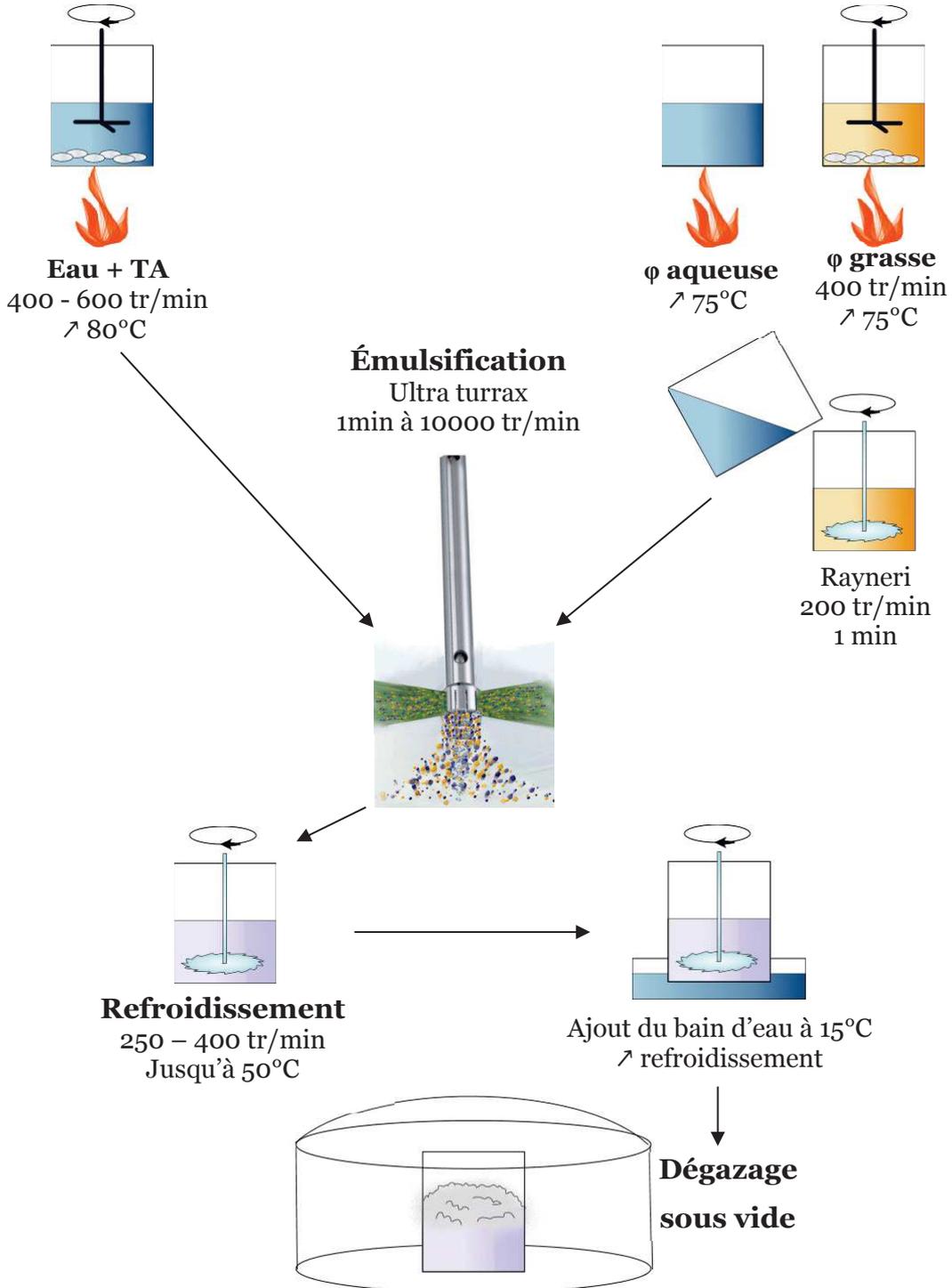
4 Conclusion du chapitre

Système binaire

Ratio APG/AG
84,5/15,5 → 20/80

Émulsion

20APG/80AG + émoullent



CHAPITRE 3 : CARACTERISATION INSTRUMENTALE

Dans ce chapitre, les techniques instrumentales utilisées pour la caractérisation des systèmes formulés seront décrites. Une approche multiparamétrique sera proposée, au niveau moléculaire, micro et macroscopique.

La première approche décrypte les structures formées par le tensioactif mixte seul ou en combinaison avec un émollient à l'échelle moléculaire.

1 Echelle moléculaire

Deux techniques seront décrites dans cette partie. Tout d'abord, la présence des cristaux liquides dans les systèmes formulés sera investiguée par la diffraction des rayons X à grands angles (WAXD – Wide angle X rays diffraction). Ensuite, les profils thermiques des matières premières seules seront comparés avec les profils thermiques des systèmes formulés les contenant, grâce à la DSC (differential scanning calorimetry).

1.1 Diffraction des rayons X

1.1.1 Principe

Cette technique utilise les ondes électromagnétiques afin de décrire la structure des matériaux cristallins. Un état cristallin traduit un arrangement ordonné et périodique d'atomes, d'ions ou de molécules constitutives (Stribeck, 2007a).

C'est une méthode simple, qui fournit l'information structurale à partir d'échantillons ayant une périodicité fortement contrastée, comme dans le cas des phases liquides cristallines (**Figure 55**).

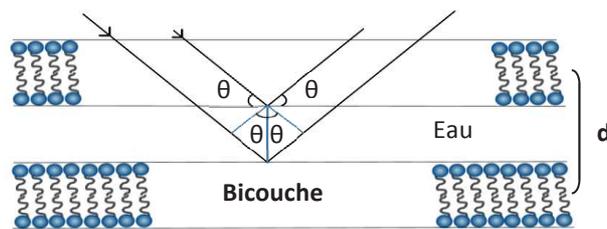


Figure 55. Diagramme schématisé de la diffraction des rayons X par les structures liquides cristallines, notamment par les phases lamellaires

Dans ces cas de figure, le maximum d'intensité de diffusion est considéré comme des réflexions d'une série de plans d'un angle θ (Eccleston et al., 2000). Ceci permet de calculer les distances de répétition selon l'équation de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

Avec :

- d – distance entre les bicouches (ou autres entités répétitives) ;
- θ – angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- n – ordre de diffraction ($n = 1$) ;
- λ – longueur d'onde.

Donc, logiquement, une même distance de répétition décrit un seul type de structure organisée. Par contre, dans un matériau semi-cristallin, la partie amorphe diffuse aussi les rayons X. Ces deux phénomènes se traduisent par deux types de formes qui apparaissent sur les diffractogrammes : les pics et les larges halos. Sur un exemple de la structure cristalline et amorphe du poly (éthylène téréphtalate) (PET), la coexistence de ces deux types de formes est bien visible (**Figure 56**).

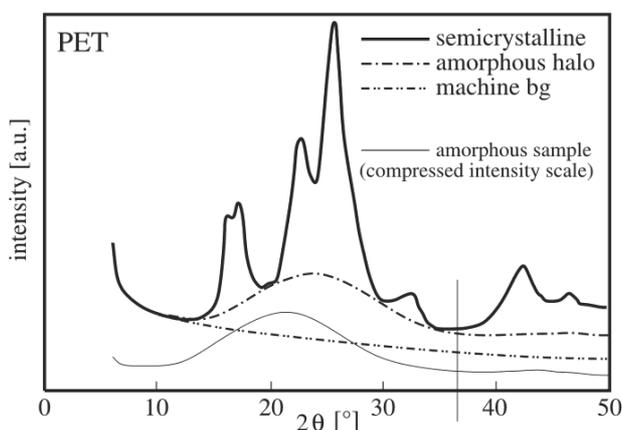


Figure 56. Diffractogrammes obtenus à partir de poly (téréphtalate d'éthylène) semi-cristallin et amorphe (issue de Stribeck, 2007b)

La diffraction des rayons X à grands angles fournit l'information sur l'arrangement des segments de chaînes moléculaires, contrairement aux petits angles, qui décrivent des nanostructures de tailles entre 3 nm – 50 nm. Dans le cadre de cette thèse, c'est la technique WAXD (wide angle x rays diffraction) qui sera décrite et utilisée.

1.1.2 Protocole adapté aux systèmes de type émulsion

Les échantillons ont été analysés en mode réflexion par diffraction des rayons X (XRD) en utilisant un diffractomètre PANalytical Xpert Powder (PANalytical B.V., Almelo, Pays-Bas) avec une source de rayonnement monochromatique CoKa ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$); la tension et l'intensité sont maintenues à 40 KV et 40 MA, respectivement.

La préparation de l'échantillon pour cette technique est représentée sur la **Figure 57**. Un porte-échantillon spécifique (1) est rempli avec l'émulsion (2), nivelé (3) et recouvert avec une feuille de kapton (3-4) afin d'éviter l'évaporation pendant la mesure. Le porte échantillon

est ensuite introduit dans des systèmes de fixation (5-6) pour empêcher toute fuite de produit une fois placé dans l'appareil.

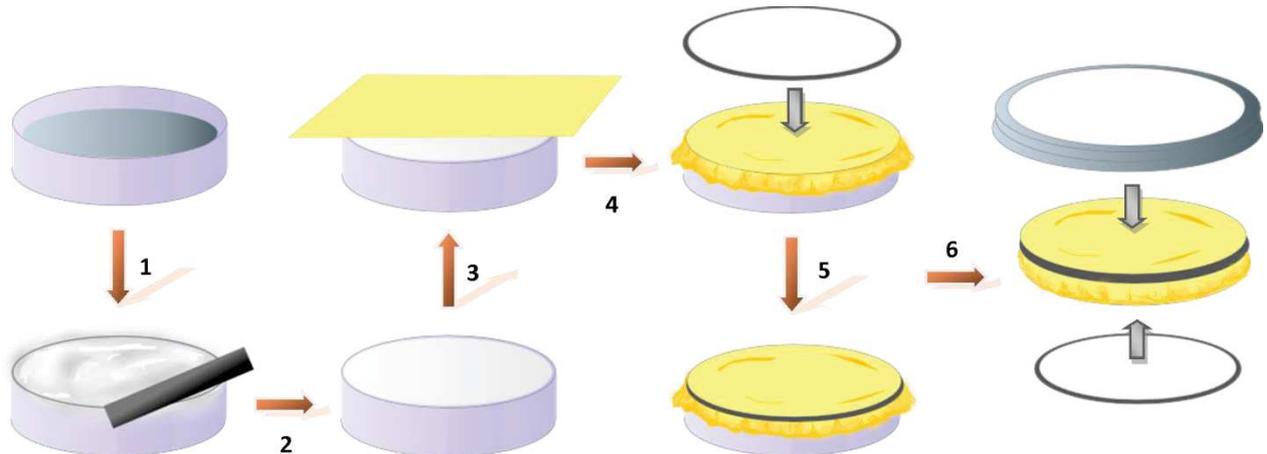


Figure 57. Préparation de l'échantillon pour le passage des émulsions sous les rayons X à grands angles

Programme utilisé:

- Detector : PIXcel1D
- Goniometer PW 3050/60 (θ/θ)
- Sample mode : réflexion
- Gamme : 2θ : de 1° à 50°
- Step size : $0,052^\circ$, 350sec/step
- Masque : 15 mm

Le diffractogramme donne la valeur de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . Ainsi, l'état cristallin de l'échantillon peut être déduit à partir de la position, de l'intensité et la largeur des bandes de diffraction.

1.2 Analyse enthalpique différentielle

1.2.1 Principe

La DSC (differential scanning calorimetry) est une technique calorimétrique qui mesure comment les propriétés physiques de l'échantillon changent en fonction de la température. Lorsqu'il y a un changement en température, la DSC calcule la quantité de chaleur, qui est fournie ou absorbée par l'échantillon par rapport à une référence. Cette différence de chaleur est observée lors de l'échauffement et du refroidissement et elle est reliée à des phénomènes comme le point de fusion, la chaleur spécifique, la transition vitreuse, la cristallisation, la sublimation, la décomposition et les transitions des cristaux liquides (Haines, 2002).

Dans le domaine cosmétique, la DSC peut être utilisé dans l'analyse des matières premières seules (Blake et al., 2014; Eccleston, 1985) ou dans le cas des systèmes formulés (Clausse and Dalmazzone, 2008; Labes-Carrier et al., 1995; Yoshioka et al., 1991), aussi bien que pour la

caractérisation des émulsions contenant des cristaux liquides (voir Partie 1 – Chapitre 3 – 5.2).

1.2.2 Analyse des matières premières

Toutes les MP analysées ont subi plusieurs cycles de chauffage/refroidissement. Cette approche a été utilisée pour observer l'histoire thermique de la matière, ainsi que pour mettre en évidence l'effet des différentes vitesses de refroidissement sur la cristallisation de la MP.

Entre 5 et 7 mg de la matière première sont pesés dans des capsules en aluminium et ensuite fermés hermétiquement. Une capsule vide sert de référence. Le programme suivant est appliqué :

Programme : (5°C à 90°C)

1. Isotherme 1 min à 5°C,
2. Chauffage de 5°C à 90°C à 10°C/min,
3. Isotherme 1 min à 90°C,
4. Refroidissement de 90°C à 5°C, à 5°C/min,
5. Isotherme 1 min à 5°C,
6. Chauffage de 5°C à 90°C à 10°C/min,
7. Isotherme 1 min à 90°C,
8. Refroidissement de 90°C à 5°C, à 100°C/min,
9. Isotherme 1 min à 5°C,
10. Chauffage de 5°C à 90°C à 10°C/min.

Le premier chauffage vise à observer le passé thermique de la matière analysée. Puis, l'échantillon subit un refroidissement lent à une vitesse de 5°C/min, pour assurer une cristallisation organisée des molécules, visualisée lors de la deuxième étape de chauffage. Finalement, un refroidissement brusque à 100°C/min provoque un durcissement rapide de la matière, dont l'effet est déterminé lors de la dernière montée en température.

Les paramètres relevés lors de ce test sont (**Figure 58**):

- Les températures précises de solidification et de fusion de la matière analysée,
- L'enthalpie (ΔH) associée à chaque étape de transition.

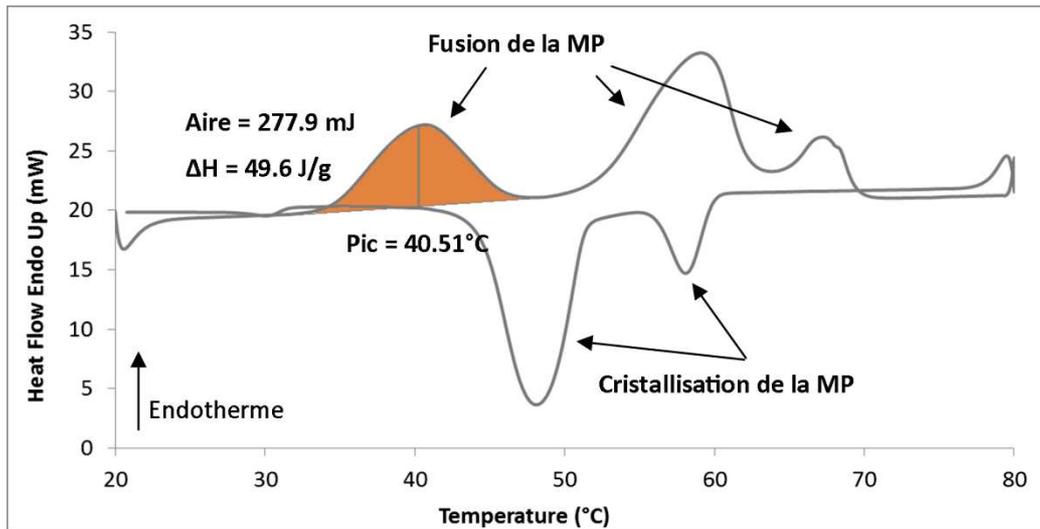


Figure 58. Thermogramme de DSC d'un tensioactif mixte, solide à la température ambiante

1.2.3 Analyse des systèmes formulés

Dans le cas des systèmes formulés, la masse de l'échantillon et le protocole doivent être adaptés. Comme il s'agit de systèmes dilués, la masse de l'échantillon a été augmentée jusqu'à 20-25 mg. En plus, comme le chauffage détruit le système (déphasage de l'émulsion), un seul cycle par échantillon est appliqué. Deux programmes de chauffage ont été appliqués :

Programme 1: (5°C à 90°C)

1. Isotherme 1 min à 5°C,
2. Chauffage de 5°C à 90°C à 10°C/min.

Programme 2: (20°C à 90°C)

1. Isotherme 1 min à 20°C,
2. Chauffage de 20°C à 90°C à 10°C/min.

L'objectif de ces deux tests a été de confirmer la répétabilité des résultats et de conclure quant à l'importance de la température de stockage. Le Programme 1 vise l'observation des phénomènes qui peuvent intervenir dans l'organisation structurale des systèmes lors du stockage à 5°C et il sera donc comparé avec le Programme 2, qui traduit un stockage à la température ambiante. Pour les systèmes formulés, les paramètres relevés sont : la température de fusion et l'enthalpie du pic associé.

1.3 pH

Aucun ajustement de pH des formules n'a été effectué au préalable. Le suivi de pH est effectué avec un pH-mètre SensION™ + pH3 muni d'une électrode avec une sonde de température 5021T (HACH Lange France S.A.S, Lognes, France). Les valeurs de pH des

émulsions étaient mesurées dans trois zones différentes pour assurer l'homogénéité de la mesure.

2 Echelle microscopique

Dans cette partie, deux techniques seront décrites : la microscopie optique et la granulométrie laser. Elles servent à la collecte de deux types d'information : pour décrire la microstructure des systèmes formulés et pour dépister la présence des cristaux liquides sous la lumière polarisée.

2.1 Microscopie sous la lumière blanche et polarisée

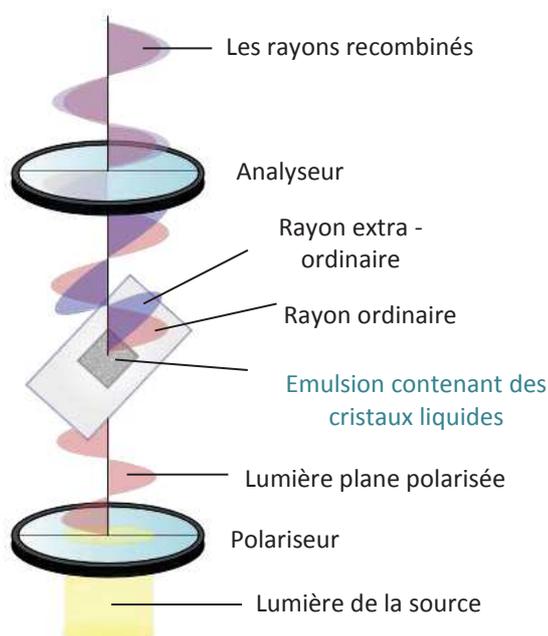


Figure 59. Schéma de fonctionnement du microscope sous la lumière polarisée

La microscopie des systèmes formulés a été analysée avec un microscope optique Leica en mode transmission (DMLP/DC 300, Leica Microsystems, Heerbrugg, Suisse). Cet appareil possède une caméra et permet l'enregistrement des photos aux grossissements *50, *100, *200 et *500. En plus, le microscope est muni d'un polariseur, ce qui permet de repérer la présence des cristaux liquides dans le système, comme décrit sur **Figure 59**. Les images sont enregistrées et analysées avec le logiciel IM 1000 (Leica).

Protocole :

Plusieurs prélèvements par produit sont effectués pour conclure sur l'homogénéité du système. Une pointe d'émulsion est placée entre une lame et une lamelle, et une photo sous la lumière blanche est enregistrée. Ensuite, le polariseur est activé pour observer la même zone sous la lumière polarisée. De cette façon il est possible de relier les phénomènes visibles sous la lumière blanche et polarisée (**Figure 60**).

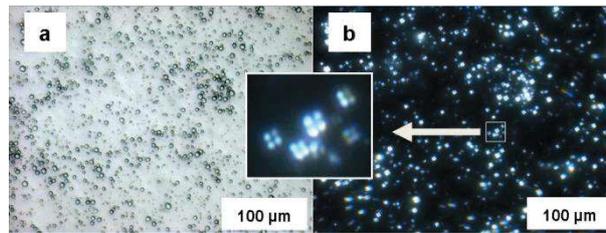


Figure 60. Micrographes d'une émulsion prises dans la même zone sous la lumière blanche (a) et polarisée (b) au grossissement *200

Cette technique permet d'observer visuellement la forme, la taille et l'organisation des gouttelettes sous la lumière blanche. En plus, elle met en évidence les premiers signes d'instabilité, lorsque les phénomènes de floculation ou coalescence sont observés.

Sous la lumière polarisée, les structures spécifiques peuvent indiquer la présence des cristaux liquides, comme les Croix de Malte (**Figure 60b**) et les Onion rings, signe de la présence des phases lamellaires.

2.2 Granulométrie

La diffusion statique de la lumière mesure la taille et la distribution des particules dans un système dispersé. Le principe de la méthode est de faire traverser par un faisceau laser un échantillon contenant des particules dispersées et de mesurer la variation angulaire de l'intensité de la lumière diffusée.

Lorsqu'un rayon frappe une particule, plusieurs phénomènes rentrent en jeu. Une partie de la lumière est :

1. Diffractée
2. Réfléchie
3. Réfractée
4. Absorbée
5. Rayonnée

Tous ces phénomènes réunis portent le nom de diffusion. En outre, la diffusion dépend de la taille de la particule et plus précisément du rapport taille/longueur d'onde incidente (Keck and Müller, 2008). En fonction de ce ratio, plusieurs modèles peuvent être proposées :

- Diffusion de Fraunhofer ($\varnothing \gg \lambda$, particules plus grandes que la longueur d'onde)
- Diffusion de Mie ($\varnothing \sim \lambda$ équivalence entre la taille des particules et la longueur d'onde)
- Diffusion de Rayleigh ($\varnothing < \lambda$ particules plus petites que la longueur d'onde)

Pour déterminer la taille et la distribution des particules, il est nécessaire de connaître ses propriétés optiques (Bodycomb, 2013) :

- Indice de réfraction réel (flexion de la lumière),
- Indice de réfraction imaginaire (absorption de la lumière dans les particules).

Ainsi, cette technique permet de déterminer les tailles des particules d'une part et, d'autre part, leur distribution. Elle est adaptée à l'analyse des suspensions de divers types de particules, comme les polymères, les poudres ou les gouttelettes d'une phase dispersée d'une émulsion (**Figure 61**).

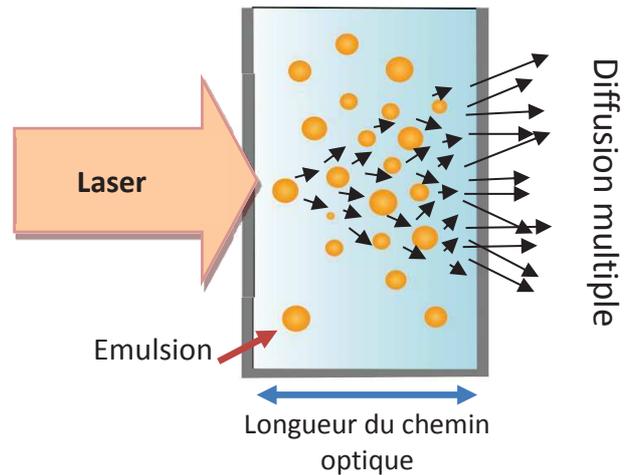


Figure 61. Diffusion de la lumière par des gouttelettes d'une émulsion diluée

Dans le cadre de cette étude, nous avons travaillé avec le modèle de Mie, selon lequel la particule à analyser est considérée sphérique, le système est homogène et l'indice de réfraction de la particule et du milieu environnant sont connus. Ainsi, la détermination de l'indice de réfraction de la phase dispersée (dans ce cas de figure de la phase grasse) est indispensable.

Détermination de l'indice de réfraction :

Le réfractomètre électronique Refracto 30PX/GS (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Suisse) a été utilisé pour calculer la partie réelle de l'indice de réfraction, égale à 1.45. La valeur de la partie imaginaire, quant à elle, s'appuie sur les phénomènes d'absorption et de la réflexion de la matière analysée. Elle a été fixée à 0,011 à cause de l'opacité des gouttelettes, contenant une quantité importante d'alcool gras. Finalement, l'indice de réfraction utilisé pour l'analyse granulométrique était donc de 1.45-0,011.

Protocole d'analyse :

La distribution et la taille des gouttelettes ont été mesurées par diffusion statique de la lumière (SLS) sur un diffractomètre SALD-7500 nano (Shimadzu, Kyoto, Japon). Il dispose d'un laser semi-conducteur violet (405 nm) et d'un système optique à transformation inverse de Fourier. Les mesures étaient menées en mode dilué, pour éviter les effets de diffusion multiple (**Figure 61**).

Une petite quantité d'émulsion à analyser (~ 0.1 g) est pré-diluée avec de l'eau ultra-pure dans un tube à essai pour être ensuite homogénéisée au vortex à 1000 tr/min pendant 10-15

secondes. Le mélange est ajouté dans la cellule de mesure SALD BC 75 (batch de 7 ml + un agitateur mécanique) jusqu'à l'obtention d'une valeur d'absorbance égale à 0.2 ± 0.01 .

Les données ont été collectées et exploitées à l'aide du logiciel Wing SALD II. Ces données ont été représentées suivant deux approches : en nombre et en volume.

Les deux approches sont complémentaires :

- La distribution en nombre attribue le même « poids » à tous les objets présents dans le système. Dans ce cas, les plus petites gouttelettes, qui sont logiquement plus nombreuses, prennent l'avant sur la représentation graphique. C'est pourquoi, cette distribution est aussi associée à l'observation visuelle (microscopique) de l'échantillon ;
- La distribution en volume, par contre, privilégie les objets qui occupent le plus de volume de l'échantillon. Dans ce cas, la représentation graphique va s'appuyer sur les gouttelettes moins nombreuses, mais plus volumineuses.

En conséquence, comme il peut être remarqué sur la **Figure 62**, la taille et la distribution des gouttelettes d'une même émulsion peuvent être représentée différemment en fonction du calcul de distribution utilisé.

En plus, les fractiles d_{10} , d_{50} (le diamètre médian) et d_{90} ont été notés pour chaque produit. D_{50} , par exemple, indique que 50% des gouttelettes sont plus petites que cette valeur.

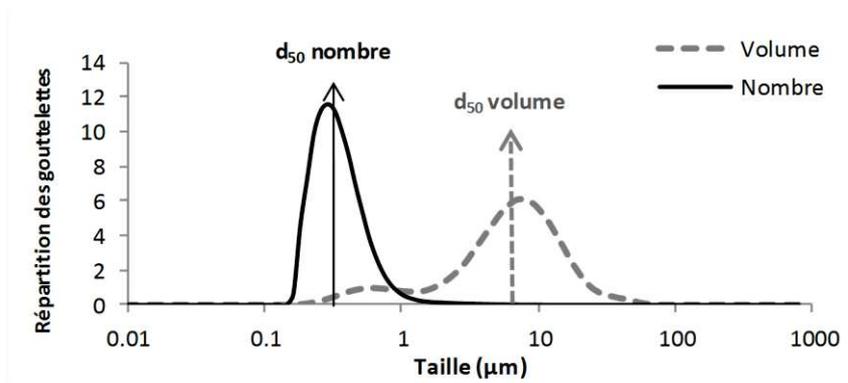


Figure 62. Représentation graphique des distributions en nombre et en volume de la phase dispersée d'une émulsion

3 Echelle macroscopique

3.1 Caractérisation rhéologique

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière. Il existe deux techniques qui peuvent être envisagées afin de caractériser un échantillon : la rhéologie rotative et oscillante.

En rhéologie rotative, l'échantillon à analyser est soumis à un cisaillement entre deux surfaces solides, dont une reste immobile et l'autre tourne autour de son axe. En rhéologie oscillante, l'échantillon est soumis à un mouvement oscillant, qui peut être de deux types : un balayage en déformation ou en contrainte, qui peut être effectué à une fréquence constante, ou bien un balayage en fréquence, qui est effectué à une déformation constante (Gilbert, 2012).

Il existe un nombre important de tests rhéologiques, mais dans le cadre de cette thèse nous avons sélectionné les tests suivants :

Rhéologie rotative :

- Ecoulement

Rhéologie oscillante (viscoélasticité) :

- Balayage en déformation (détermination du domaine linéaire de viscoélasticité)
- Balayage en fréquence
- Balayage en température

Toutes les analyses ont été menées sur un rhéomètre à contrainte imposée (Discovery HR1, TA Instrument, New Castle, Etats-Unis) avec une géométrie en aluminium de type cône-plan (\varnothing 40mm ; $1^{\circ}59'38''$; troncature 47 μ m). La température est contrôlée par l'élément Peltier. Les résultats obtenus sont traités au logiciel TRIOS 3.0.

3.1.1 Ecoulement

Lors d'un test d'écoulement, la viscosité et/ou la contrainte du produit analysé est tracée en fonction de la vitesse de cisaillement appliquée. En fonction de cette réponse, d'une manière générale, les produits peuvent être classés en deux groupes : fluides newtoniens et non newtoniens. Dans le premier cas, la contrainte sera toujours proportionnelle au gradient de cisaillement. Dans le deuxième cas, et les émulsions en font partie, la relation entre les deux paramètres n'est plus linéaire. Selon Tadros (2013), les émulsions huile dans eau ont un comportement viscoplastique avec une décroissance (de plusieurs ordres de grandeur) de la viscosité apparente en fonction de l'augmentation de la contrainte appliquée. Ce comportement est aussi appelé rhéofluidifiant.

Protocole : La mesure d'écoulement est réalisée à 25°C. La contrainte de cisaillement et la viscosité de l'échantillon à analyser sont enregistrées en fonction de la vitesse de cisaillement, allant de 0,001 à 8000s⁻¹ (mode logarithmique) pendant 300 s.

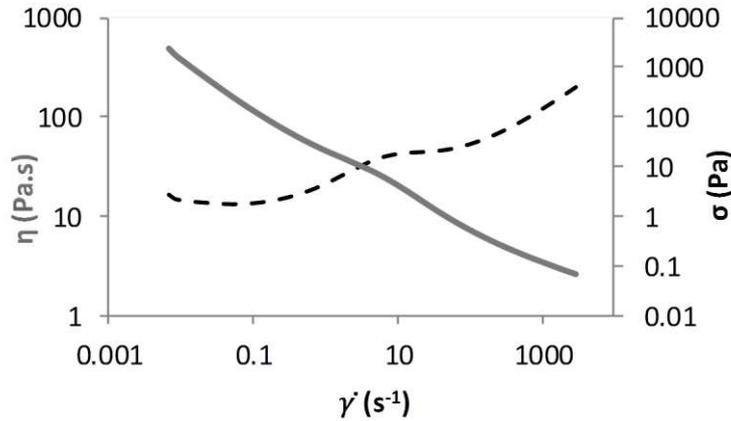


Figure 63. Exemple du comportement d'une émulsion H/E en fonction de la vitesse de cisaillement

Les courbes obtenues montrent l'évolution de la viscosité et de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement (**Figure 63**). Les paramètres collectés lors de cette analyse sont les valeurs de la viscosité et de la contrainte à 0,1, 1, 10, 100 et 1000 s⁻¹.

Remarque : le test d'écoulement a été aussi utilisé pour déterminer la viscosité dynamique de certains émoullissants. De cette manière, le test a dû être adapté aux produits liquides : une géométrie plane en aluminium (60 mm) a été utilisée pour enregistrer la viscosité des émoullissants en fonction de la vitesse de cisaillement allant de 0,1 jusqu'à 50000 s⁻¹ pendant 300 s.

3.1.2 Balayage en déformation

Lorsqu'un produit est soumis à une déformation (γ), qui varie sinusoïdalement avec le temps, la réponse en contrainte (σ) décrit le type du produit analysé. En fonction de l'angle de déphasage δ (qui décrit le délai de temps entre l'oscillation imposée et l'oscillation résultante), le produit peut être classé comme :

- Élastique, pour $\delta=0$ (la contrainte est proportionnelle à la déformation),
- Liquide, lorsque $\delta=\pi/2$;
- Viscoélastique, pour une réponse intermédiaire $0<\delta<\pi/2$.

L'angle de déphasage δ et le module de cisaillement G^* (qui exprime le rapport entre la contrainte et la déformation) sont nécessaires pour définir deux paramètres : le module élastique G' (aussi appelé module de conservation) et le module visqueux G'' (ou module de perte) (Mezger, 2006). Ainsi :

- $G' = G^* \cos\delta$
- $G'' = G^* \sin\delta$

Quand le $G' > G''$, le matériau porte le nom de solide viscoélastique et, inversement, lorsque $G'' > G'$, il s'agit d'un liquide viscoélastique. Les émulsions cosmétiques dans leur globalité s'inscrivent dans le premier cadre de figure, manifestant un comportement solide viscoélastique. Un exemple de celui-ci est donné sur la **Figure 64**.

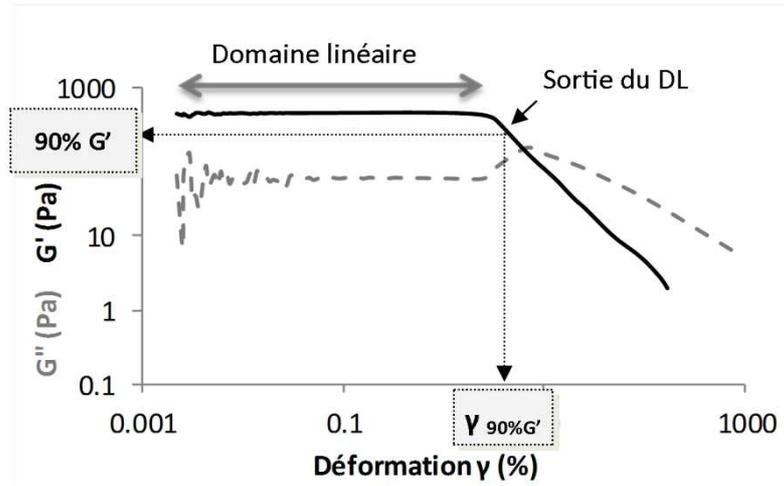


Figure 64. Evolution des modules élastique et visqueux en fonction de la contrainte oscillante d'une émulsion cosmétique

Généralement, les propriétés rhéologiques sont indépendantes de la déformation jusqu'à une certaine valeur de déformation. Cette zone est nommée le domaine linéaire (DL) et les valeurs de G' et G'' dans cette zone restent constantes. La déformation critique $\gamma_{90\%G'}$, qui indique la sortie du domaine linéaire, est la valeur pour laquelle le module élastique perd 10% par rapport à la valeur du plateau. Au-delà de cette valeur de déformation, le comportement du matériel n'est plus linéaire et le module élastique diminue.

Protocole : Le balayage en déformation est réalisé à 25°C, en imposant une déformation croissante entre 0,1% et 100% à une fréquence fixée à 1Hz. Les paramètres collectés lors de ce test sont : les modules G' (Pa) et G'' (Pa) dans le domaine linéaire, le $\tan \delta (= G''/G')$, ainsi que la valeur de la déformation critique $\gamma_{90\%G'}$.

3.1.3 Balayage en fréquence

Une fois le domaine linéaire du produit analysé et défini, sa structure peut être ensuite décrite par un balayage en fréquence.

Le balayage en fréquence est conduit à une température et contrainte constantes sur une plage définie de fréquences d'oscillation. En dessous de la déformation critique, le module G' est souvent presque indépendant de la fréquence, ce qui est observé pour un matériau structuré ou solide. Plus le module élastique dépend de la fréquence, plus le matériau est fluide (Franck, 2004).

Comme décrit dans la partie bibliographique (voir Partie 1 – Chapitre 2 – 3.3), le balayage en fréquence fournit des informations importantes sur la structure et le comportement des cristaux liquides. Selon An *et al.* (2006), les structures hexagonales sont plus affectées lors de balayage en fréquence (croisement visible entre G' et G''), tandis que pour les phases lamellaires, dans l'intervalle des fréquences étudiées, les valeurs de G' et G'' varient peu (**Figure 65**).

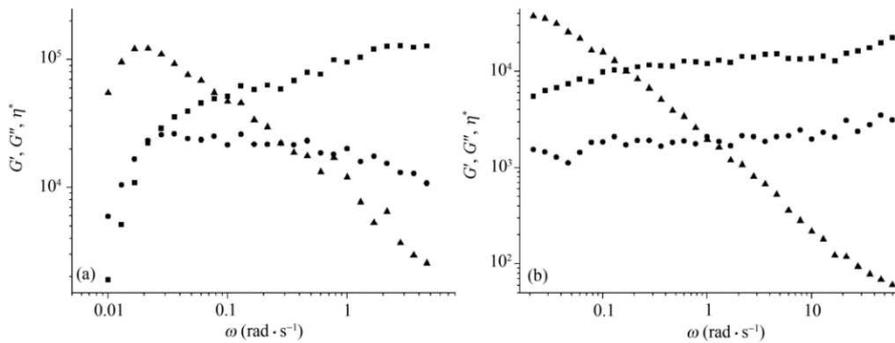


Figure 65. Modules G' et G'' , ainsi que la viscosité complexe η^* des structures (a) hexagonales, (b) lamellaires, en fonction de la fréquence angulaire (An *et al.*, 2006)

Ce phénomène peut être expliqué en s'appuyant sur le comportement général des liquides non Newtoniens schématisé en **Figure 66** (Wang and Zhou, 2009). Lorsqu'on analyse le produit dans le même domaine de fréquences, les phases lamellaires se placent dans la zone III du schéma proposé. Dans cette zone, le module G' domine sous la forme de plateau caoutchoutique. Pour les phases hexagonales, nous nous plaçons dans la zone II, où a lieu le croisement des deux modules G' et G'' .

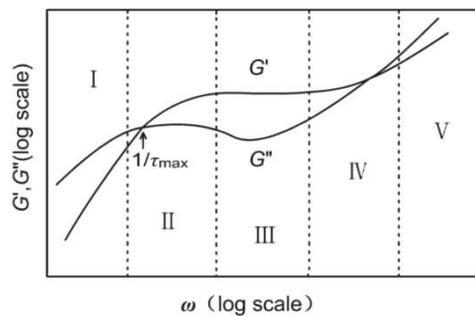


Figure 66. Comportement viscoélastique général des fluides structurés non Newtoniens (issue de Wang and Zhou, 2009)

Afin de visualiser ces phénomènes pour nos produits, un protocole adapté de balayage en fréquence a été utilisé.

Protocole : La rampe de balayage en fréquence appliquée aux échantillons est comprise entre 0,01 et 10 Hz. Le test est mené à une déformation constante, faisant partie de la région viscoélastique linéaire, déterminée par le test précédent. Les paramètres collectés lors de ce test sont : les modules G' (Pa) et G'' (Pa) et le $\tan \delta (= G''/G')$ aux fréquences 0,01, 0,1, 1 et 10

Hz. En plus, le point de croisement des deux modules est repéré lorsqu'il est observé dans la gamme de fréquences étudiées.

3.1.4 Balayage en température

Le balayage en température permet de tracer le profil thermique des produits analysés. Cette technique a été brièvement présentée dans la partie bibliographique (voir Partie 1 – Chapitre 3 – 4.2). Dans le cadre des systèmes contenant des cristaux liquides, il est intéressant d'observer la réponse de la formule lors d'une augmentation contrôlée de la température. L'intérêt de ce test dans la présente étude est lié à la composition des produits formulés. Le changement d'un seul composé qui mène vers un profil thermique distinct indique son importance dans l'organisation moléculaire du système.

Protocole : L'échantillon est chauffé de 25°C jusqu'à 80°C avec un pas de 1°C/min. Comme pour le test de fréquence, la déformation fixée fait partie de la région linéaire obtenue par le balayage en déformation. La fréquence appliquée est constante et de 1Hz. Plusieurs paramètres sont retenus lors de ce test : les modules G' (Pa) et G'' (Pa) et le $\tan \delta$ dans la zone linéaire, la longueur du plateau, le croisement des deux modules, qui affecte la courbe du $\tan \delta$ (**Figure 67**).

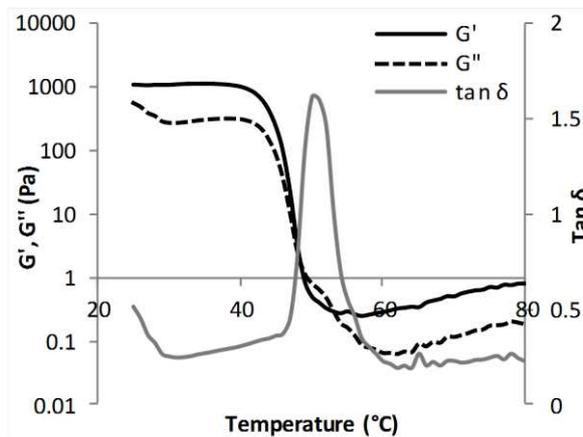


Figure 67. Exemple du comportement d'une émulsion H/E lors d'un balayage en température

3.2 Caractérisation instrumentale de la texture

La texturométrie permet d'identifier, de mettre en évidence et de développer les qualités texturales des produits. Le texturomètre va déformer le produit et va analyser sa réponse à cette déformation. Ce type d'analyse donne accès à un grand nombre de paramètres comme : la force d'adhésion, la fermeté, l'adhésivité, la friabilité, la résilience, le collant, l'élasticité, la cohésion, la dureté, la viscosité, etc.

Le texturomètre est un simple capteur de force qui fonctionne en deux modes – compression et traction. Une diversification des protocoles d'analyse de la texture peut être obtenue en jouant sur les paramètres comme la vitesse et la répétition du test, le type du montage et de la sonde utilisée. Il existe un grand nombre de sondes, qui peuvent être adaptées en fonction du produit analysé, de type cylindre, sphère, aiguille, disque, cône, lame, poignée, etc. Par contre, cette technique demande la reproduction identique des conditions du test pour que les résultats entre plusieurs produits soient comparables.

Cette technique a été initialement créée pour le domaine alimentaire. Alina Surmacka Szczesniak a été l'une des premières pionnières à avoir développé les paramètres originaux d'analyse de la texture en relation avec l'analyse sensorielle de produits alimentaires dans les années 1960 chez General Foods (Friedman et al., 1963). Depuis, cette technique a évolué pour être aussi adapté au domaine cosmétique.

L'analyse instrumentale de la texture complète efficacement la rhéologie rotative, en décrivant les propriétés géométriques, mécaniques et de surface des produits (Dubuisson, 2017). Le test de *Texture Profile Analysis* (Bourne, 1978), qui imite la mastication des produits alimentaires, a servi de point de départ pour les tests développés ultérieurement dans le domaine cosmétique. Ainsi, les tests de compression, pénétration, extrusion et autres sont utilisés pour déterminer divers paramètres comme la dureté, la fermeté, la consistance, l'élasticité, le collant, etc. des produits cosmétiques (Jachowicz and Smewing, 2008; Jones et al., 1996; McMullen et al., 2016; Roso and Brinet, 2004).

Un nombre important de tests a été développé par Laura Gilbert (2012) dans le cadre de la thèse « Caractérisation physico-chimique et sensorielle d'ingrédients cosmétiques : une approche méthodologique ». L'auteur a déterminé les conditions optimales (type de sonde, quantité de produit, vitesses) à utiliser pour les tests de pénétration, compression et extrusion. De plus, de nouveaux protocoles ont été mis en place pour décrire les propriétés du filant et de la difficulté de l'étalement de solutions de polymères et d'émulsions cosmétiques. Ce travail, complété par la thèse de Pauline Dubuisson (2017) a servi d'exemples lors de la mise au point des tests réalisés lors de ce projet.

Tous les tests d'analyse de la texture étaient effectués sur l'appareil TA.XT Plus (Stable Micro Systems, Cardiff, Royaume-Uni).

3.2.1 Compression

Protocole 1: 1 mL de produit est placé sur la base de texturomètre. La sonde P/35 vient comprimer le produit jusqu'à un gap de 0,5 mm, puis elle remonte à la position initiale avec une vitesse de 1mm/seconde (Figure 68).

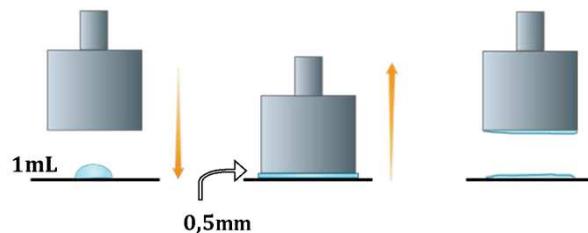


Figure 68. Schéma du test de compression

Protocole 2 : ce protocole était adapté pour l'analyse des produits étudiés sensoriellement. Pour cela 100 μ L sont comprimés par la sonde P/0.5R jusqu'au même gap et à la même vitesse que dans le cadre du premier protocole.

La force nécessaire pour comprimer le produit est enregistrée en fonction du temps. Les paramètres suivants sont ensuite relevés (**Figure 69**) :

- F_{\max} (g) – la valeur de la force maximale atteinte par la sonde ;
- F_{\min} (g) – la valeur de la force minimale obtenue lorsque la sonde commence à remonter à la position initiale ;
- A_+ (g.sec) – l'aire positive sous la courbe qui correspond au travail fourni par la sonde pour comprimer le produit ;
- A_- (g.sec) – l'aire négative sous la courbe qui exprime le travail de retrait de la sonde.

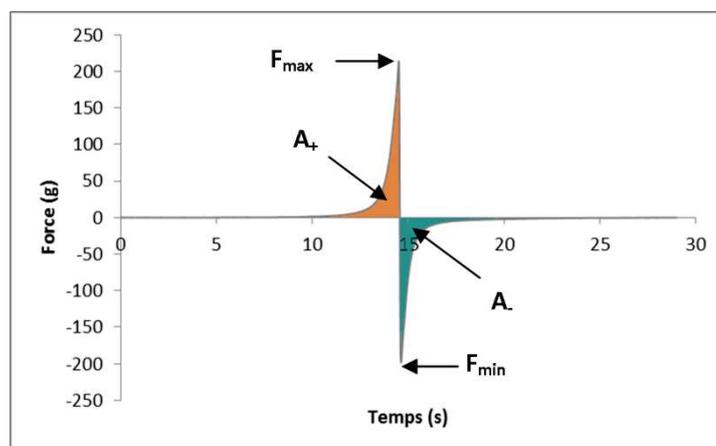


Figure 69. Exemple de courbe obtenue avec un test de compression

3.2.2 Pénétration

Protocole : Le test est réalisé directement dans les pots (250mL) contenant les crèmes cosmétiques. Les pots doivent être sortis du réfrigérateur et placés à la température ambiante au minimum deux heures avant le test. La sonde P/0,5 R va pénétrer le produit jusqu'à une distance de 10mm avec une vitesse de 5mm/seconde. La surface de la crème permet la réalisation de 5 répétitions dans des zones indépendantes (**Figure 70**).

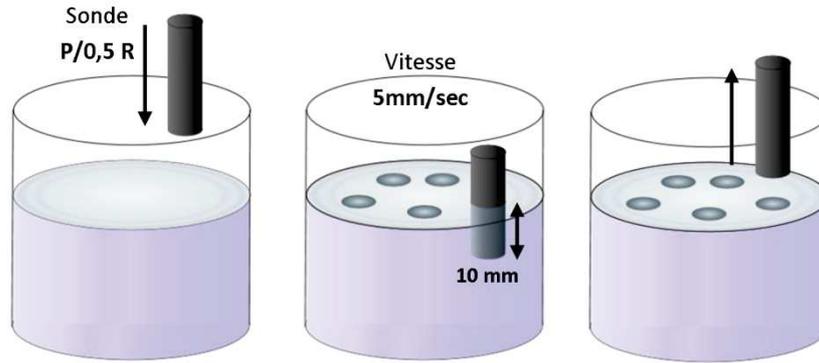


Figure 70. Schéma du test de pénétration

La force nécessaire pour faire pénétrer la sonde à la distance demandée et la faire ressortir complètement du produit est enregistrée en fonction du temps. Ainsi, quatre paramètres sont relevés (Figure 71) :

- F_{\max} (g) – la valeur de la force maximale lorsque la sonde atteint la distance maximale de pénétration ;
- F_{\min} (g) – la valeur de la force minimale lorsque la sonde est retirée du produit ;
- A_+ (g.sec) – l'aire positive sous la courbe, traduisant le travail de pénétration jusqu'à la valeur de F_{\max} ;
- A_- (g.sec) – l'aire sous la courbe qui exprime le travail de retrait de la sonde, à partir de la valeur de F_{\max} ;

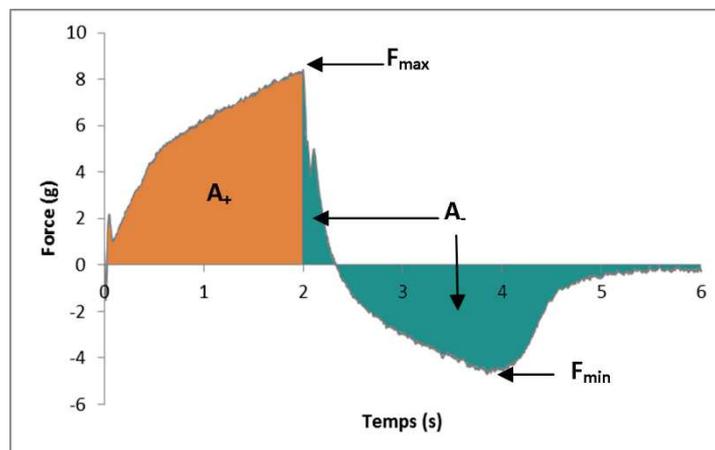


Figure 71. Exemple de courbe obtenue avec un test de pénétration

3.2.3 *Etalement*

Le test d'étalement a été mis au point par Laura Gilbert (Gilbert, 2012), suite aux tests préliminaires réalisés au laboratoire URCOM (Savary et al., 2013). Son objectif était d'optimiser le protocole, le plus proche possible en termes de résultats de l'analyse sensorielle. Ainsi, plusieurs paramètres étaient analysés et améliorés : la quantité et le moyen

de déposer le produit sur le montage, les vitesses et les rugosités des supports, etc. Finalement, le protocole considéré par les auteurs comme le plus adapté a été reproduit dans cette étude.

Protocole : pour la réalisation de ce test, le module de friction A/FR est utilisé. Une feuille de polypropylène est fixée sur la base du module pour mimer la rugosité de la peau. Une plaque en PMMA de rugosité 6 μm Helioplate™ HD 6 (Helioscreen, Marseille, France) est fixée sur le mobile, relié au texturomètre par un fil de nylon. 200 μL de crème sont déposées sur une surface de 2 cm^2 de la plaque en PMMA en quatre lignes parallèles (4*50 μL), suivant la direction du mouvement du mobile (**Figure 72a**). Dans le cas des émoullients purs, 40 μL sont placés directement sur le support en un seul dépôt. Le mobile est ensuite déplacé par traction sur une distance de 120 mm à une vitesse de 3 mm/sec le long de la feuille de polypropylène pour étaler le produit entre les deux surfaces (**Figure 72b**).

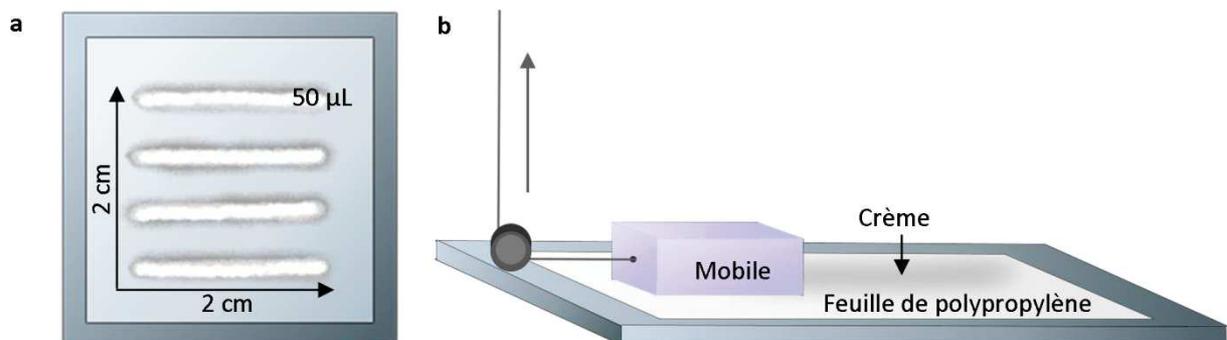


Figure 72. (a) Disposition de l'émulsion sur le module (4*50 μL sur 2 cm^2) (b) Montage du test d'étalement

La courbe tracée par le logiciel exprime la force nécessaire pour déplacer le mobile en fonction du temps (**Figure 73**). Plusieurs paramètres sont retenus de ce test :

- **A+** (g.sec) – l'aire positive sous la courbe, égale au travail fourni par le mobile pour étaler le produit entre les deux surfaces;
- **La pente** de la courbe respective (**Figure 73a,c**);
- **L'amplitude** du bruit de la courbe dans le cas des émoullients (**Figure 73b**).

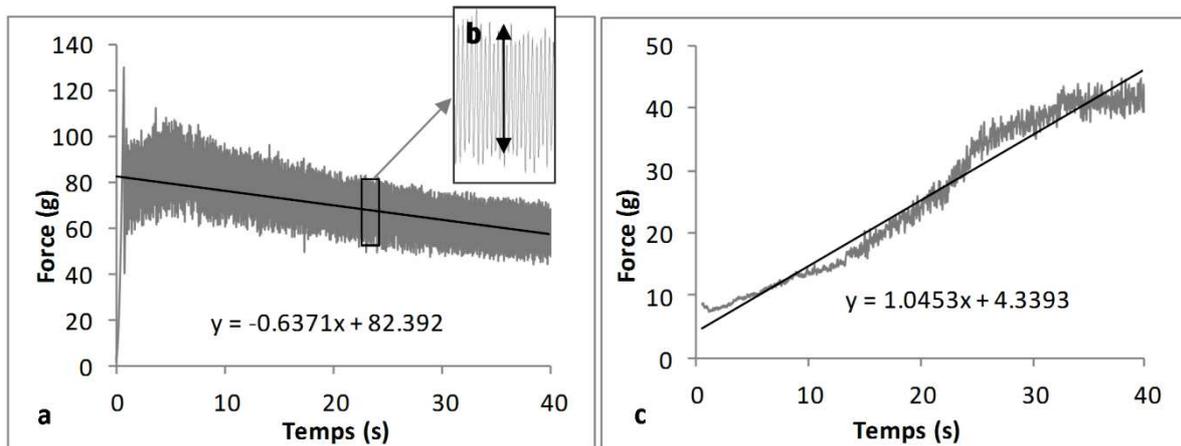


Figure 73. Exemple de courbe d'étalement : (a) pour un émollissant pur avec (b) l'amplitude de la courbe ; (c) pour une émulsion type

3.3 Caractérisation des propriétés thermiques par analyse thermogravimétrique

L'ATG (analyse thermogravimétrique) est une technique thermoanalytique, qui détermine les variations de la masse (lorsque l'échantillon perd ou gagne en masse) en fonction de la température et/ou du temps, pendant que l'échantillon est soumis à une variation contrôlée de la température.

Deux représentations graphiques sont obtenues suite à ce test :

- TG – la courbe de perte de masse. La TG suit la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température (**Figure 74**).
- DTG - la première dérivée de la courbe thermogravimétrique. Elle permet de visualiser les gains et les pertes en masse comme des pics, enregistrés en fonction du temps (dm/dt) ou de la température (dm/dT) (**Figure 75**). Le maximum de cette courbe est observé quand la courbe TG montre un point d'inflexion (Almeida et al., 2010).

Très souvent l'ATG est utilisée pour suivre les dégradations thermiques des différentes substances, mais elle peut être également utilisée pour l'analyse des produits cosmétiques. Elle met en évidence la présence et la quantité de certains composés dans un système complexe. Par exemple, il est possible de déterminer la quantité de silicones volatiles, d'alcools, de cires ou la quantité d'eau présente dans un échantillon analysé.

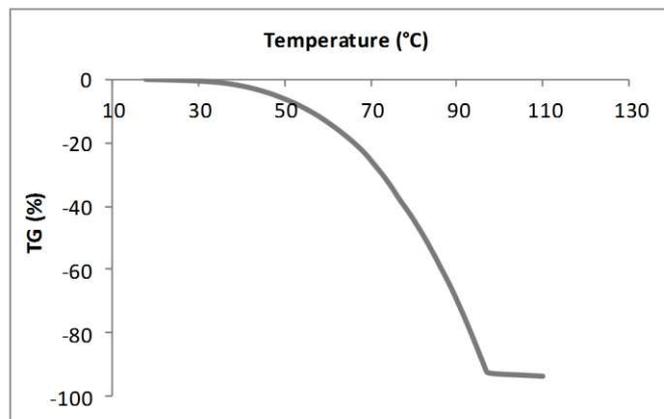


Figure 74. Exemple d'une courbe TG: perte de masse de l'échantillon en fonction de la température

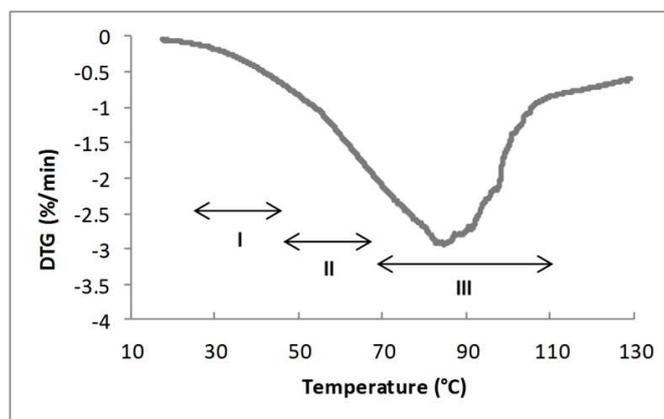


Figure 75. Exemple d'une courbe DTG et les trois plages de températures étudiées

Dans le cadre de cette recherche, l'ATG a été utilisée pour décrire le comportement de l'eau contenue par les systèmes formulés (voir Partie 1 – Chapitre 3 – 4.3 et 5.2).

Protocole :

Les analyses thermogravimétriques sont conduites sur l'appareil Setsys 12 (Setaram Instrumentation, Caluire-et-Cuire, France). 35-40 mg d'émulsion sont pesés directement dans la nacelle d'analyse. Chaque émulsion a été analysée en fonction de deux programmes :

	Programme 1	Programme 2
Isotherme	5 min à 25°C	
Rampe	25°C à 130°C	
	5°C/min (21 min)	2°C/min (52,5 min)
Isotherme	2 min à 130°C	

La rampe est menée entre la température ambiante et 130°C, la température qui dépasse largement la température d'évaporation de l'eau, pour assurer l'élimination totale de l'eau de l'échantillon.

Les données obtenues sont traitées grâce au logiciel CALISTO (Version 1.54a, Setaram Instrumentation, Caluire-et-Cuire, France). Deux types de thermogrammes sont ainsi tracés.

La pente de la courbe TG est retenue, pour indiquer la dynamique de l'évaporation de l'eau propre à chaque type d'émulsion. En plus, les pertes de masse les plus importantes sont mises en évidence grâce à la courbe DTG. Les pertes de masses dans les trois zones étudiées (I de 30°C à 50°C, II de 50°C à 70°C et III de 70°C à 110°C) décrivent les types d'eau présents dans le système, libre et liée (**Figure 75**). Plus l'eau s'évapore tardivement, plus elle est piégée dans la structure de l'émulsion.

4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les techniques de caractérisation des systèmes formulés ont été présentées:

- Echelle moléculaire :
 - Diffraction des rayons X – observation des cristaux liquides ;
 - DSC – profils thermiques des MP et des systèmes formulés ;
 - pH ;
- Echelle microscopique :
 - Microscopie sous la lumière blanche – forme et tailles des gouttelettes ;
 - Microscopie sous la lumière polarisée – présence de cristaux liquides ;
 - Granulométrie – taille et distribution de gouttelettes ;
- Echelle macroscopique :
 - Propriétés rhéologiques – profil d'écoulement et profil thermique, comportement viscoélastique des produits formulés ;
 - Caractérisation de la texture par voie instrumentale – test de compression, de pénétration et d'étalement ;
 - ATG – profil d'évaporation de l'eau contenue dans les systèmes. Dépistage de l'eau libre versus l'eau liée.

CHAPITRE 4 : EFFET SUR LES PROPRIETES SENSORIELLES ET BIOMETRIQUES

1 Analyse sensorielle

Le principe de l'analyse sensorielle a été introduit dans la première partie (voir Partie 1 – Chapitre 3 – 4.2). C'est un ensemble de méthodes permettant de mesurer les propriétés organoleptiques de divers produits, en utilisant l'odorat, la vue, le toucher, l'ouïe ou le goût. Dans le cadre de l'évaluation des émulsions cosmétiques, ces perceptions seront plutôt basées sur la vue et, le plus souvent, sur le toucher.

L'objectif de cette étape était la caractérisation des formules contenant les différents types d'émollients. Les formules des trois émulsions (EM_IHD, EM_EHS, EM_CCT) sont composées de :

- 5% de tensioactif cetearyl glucoside /cetearyl alcohol (20APG/80AG) ;
- 1% de conservateur ;
- 20% d'un des trois émollients:
 - o Isohexadecane (IHD),
 - o Ethylhexyl stearate (EHS),
 - o Caprylic/capric triglycerides (CCT) ;
- Q.S. de l'eau distillée.

Une émulsion, qui a servi de référence (EM_ref), a été formulée sans émollient (5% de tensioactif, conservateur et eau).

L'étude sensorielle a été menée pour déterminer si le panel est apte à différencier les quatre émulsions entre elles. Si la différence existe, le rôle du panel est d'évaluer cette différence en fonction des paramètres proposés. Deux types de tests ont donc été mis en place : discriminatif et descriptif.

1.1 Panel : recrutement et entraînement

18 étudiantes volontaires de première et deuxième année du Master « Arômes Parfums Cosmétiques » de l'Université du Havre ont participé à l'étude sensorielle. De cette manière, le panel a été composé de femmes de même âge (21-24 ans) avec un type de peau caucasien. Le choix d'un panel ciblé a permis d'éviter les variations liées aux différences de peau entre les hommes et les femmes, entre les divers groupes ethniques ou liées aux changements que subit la peau avec l'âge (Gilbert, 2012).

1.2 Test discriminatif

Le test triangulaire a été choisi pour déterminer s'il y a des différences significatives entre les produits. C'est une « méthode d'essai de discrimination consistant à présenter simultanément trois échantillons codés, dont deux sont identiques, et à demander au sujet d'indiquer l'échantillon perçu comme différent » (AFNOR, 2008). Pour valider les résultats de ce test, le panel doit être composé de 18 personnes minimum.

Trois échantillons codés sont proposés à chaque évaluateur, parmi lesquels deux sont identiques. 100µL de produit sont placés dans des coupelles ouvertes pour que le panel puisse les analyser visuellement, dans un premier temps, et puis les toucher. Chaque panéliste doit indiquer, dans chaque combinaison qui lui est présentée, le produit qui lui paraît se distinguer des deux autres. L'analyse des résultats suit la loi binomiale $p=1/3$. En plus, une question était posée à la fin de chaque test, en demandant sur quels critères les produits ont été différenciés. Les réponses à cette question ont été utilisées pour l'organisation du test descriptif.

1.3 Test descriptif

Une fois la différence entre les produits prouvée, un test descriptif a été envisagé pour établir le profil sensoriel des crèmes, grâce aux descripteurs discriminants mis en évidence lors du test précédent.

Le but du test descriptif est d'obtenir les intensités précises, pour chaque produit, sur chaque descripteur investigué, via l'utilisation des échelles basées sur des référents. Ce type de test nécessite un panel qualifié, apte à attribuer correctement les notes, paramètre par paramètre. Pour cela, plusieurs séances d'entraînement sont nécessaires en amont de l'évaluation finale des produits. Mais avant tout, les descripteurs discriminants sur lesquels sera basée l'étude en cause, doivent être choisis et clairement définis.

1.3.1 *Choix des descripteurs*

Généralement, la perception de la texture lors d'une évaluation sensorielle se décompose en quatre phases (Gilbert et al., 2013; Schwartz, 1975; Wortel and Wiechers, 2000) :

- L'apparence,
- Le pick-up,
- L'application,
- Le résidu (apparence et la sensation au toucher).

Comme les émulsions ont une apparence identique, la première phase d'évaluation visuelle a été exclue de l'analyse. Donc, les descripteurs ont été choisis en fonction des trois phases liées

à la texture des produits (**Tableau 9**), en s'appuyant, en plus, sur le retour du panel lors du test discriminatif. L'échelle de notation de chaque paramètre est fixée entre 0 et 7. L'échelle, assez restreinte en raison de la similitude des produits, reste néanmoins suffisante pour placer des référents et offrir au panel une marge de manœuvre.

Tableau 9. Liste des descripteurs discriminants évalués, leur définition et l'échelle de notation correspondante

Descripteur	Définition	Echelle de notation
La fermeté (pick-up)	La force nécessaire pour compresser totalement le produit entre le pouce et l'index	0 (produit de faible fermeté) → 7 (produit très ferme)
La difficulté d'étalement (pendant application)	La force requise pour étaler le produit sur la peau	0 (produit facile à étaler) → 7 (produit difficile à étaler)
La brillance (film résiduel)	La quantité de lumière réfléchiée par le résidu du produit	0 (résidu non brillant) → 7 (résidu très brillant)

Pour obtenir les résultats les plus représentatifs, il est important de décrire précisément les protocoles d'évaluation de chaque descripteur, qui seront suivis exactement de la même manière par chaque paneliste. Les protocoles développés pour les trois descripteurs analysés sont détaillés dans le **Tableau 10**.

Tableau 10. Protocoles d'évaluation des trois descripteurs analysés lors du test descriptif

Descripteur	Protocole
Fermeté	Déposez 100µL de produit sur le pouce maintenu horizontalement à l'aide d'une micropipette Microman M250. Fermez les yeux et compressez le produit lentement entre le pouce et l'index. Évaluez la force lors de la première compression.
Difficulté d'étalement	En utilisant un crayon pour la peau, dessinez un cercle avec un diamètre de 5cm dans la zone interne de l'avant-bras. Déposez 50µL de produit à analyser dans le milieu de celui-ci à l'aide d'une micropipette. Effectuez 15 rotations, en étalant le produit avec une fréquence imposée par le métronome, en faisant une rotation par bip (80bpm). Évaluez la difficulté d'étalement entre la cinquième et la quinzième rotation.

Brillance

En utilisant un crayon pour la peau, dessinez un cercle avec un diamètre de 5cm dans la zone interne de l'avant-bras. Déposez 50µL de produit à analyser dans le milieu de celui-ci à l'aide d'une micropipette. Effectuez 25 rotations, en étalant le produit avec une fréquence imposée par le métronome, en faisant une rotation par bip (80bpm). Placez vos coudes dans les zones indiquées, en inclinant vos avant-bras à 30°. Mettez le chronomètre en route. Au bout de 1min30 évaluez la quantité de la lumière réfléchie dans la zone contenant le produit.

Pour faciliter l'assimilation de l'échelle par le panel, les produits de référence sont proposés pour chaque descripteur. Ce sont des produits du commerce, de type émulsion, testés au préalable, dont les notes correspondantes sont données en support pendant les séances d'évaluation (**Tableau 11**).

Tableau 11. Liste des produits commerciaux utilisés comme références pour chaque descripteur avec la note respective

Descripteur	Note sur l'échelle	Produit
Fermeté	1	Démaquillant intégral Barbara Gould
	5	Lait hydratant nutrition royale L'Oréal sublime body
Difficulté d'étalement	1	Lait démaquillant Auchan
	7	Crème pour les mains Dermophil
Brillance	2	Mixa crème mains protectrice anti-dessèchement
	4	Lait hydratant douceur Nivea
	7	Lait hydratant raffermissant L'Oréal sublime body

1.3.2 *Evaluation des produits*

L'étude sensorielle suit la norme AFNOR (2012) « Analyse sensorielle – Guide d'application des normes de l'analyse sensorielle aux produits cosmétiques ». Elle se déroule dans la salle composée de 16 cabines individuelles, dont la température et le taux d'humidité sont constants. Les échantillons sont présentés dans des pots de 5mL à la température ambiante. Ils sont codés aléatoirement et le code change entre chaque séance. Les panelistes possèdent à leur disposition du gel hydroalcoolique, de l'eau et du papier absorbant pour se nettoyer les mains entre chaque évaluation. Ainsi, cette méthodologie vise à diminuer l'impact des facteurs externes sur les réponses des sujets.

Avant toute notation, le panel a participé à deux séances d'entraînement de 30 min par descripteur. L'objectif de celles-ci était de montrer aux panélistes le protocole d'évaluation, de présenter l'échelle et les références. Une fois ces informations acquises, à la fin de chaque séance d'évaluation, un produit arbitraire est proposé au panel. L'évaluation de celui-ci, ainsi que la discussion post-factum, permet de diagnostiquer l'homogénéité de groupe et d'harmoniser les réponses.

Les séances d'entraînement étaient suivies par les séances d'évaluation. Deux répétitions ont été effectuées. Cette fois-ci, chaque panéliste a travaillé indépendamment des autres, a testé les références et les produits et leur a attribué les notes correspondantes.

2 Mesures biométriques *in vivo*

Compte tenu de la présence des cristaux liquides dans les systèmes formulés, une étude de l'effet hydratant des produits sur la peau humaine a été envisagée. Pour cela on s'appuie sur des appareils scientifiques, capables de mesurer les propriétés de la peau *in vivo* (**Figure 76**).



Figure 76. Exemple d'une sonde biométrique, de type Cornéomètre

Trois paramètres ont été analysés, en utilisant les sondes biométriques correspondantes :

- L'hydratation de la peau, par une sonde Cornéomètre CM 825 ;
- La perte en eau transépidermale via la sonde Tewamètre TM 300 ;
- La brillance du résidu, après l'application du produit, par le Glossymètre GL 200.

De cette manière, la réponse des deux premières sondes est liée à la quantité d'eau piégée dans les cristaux liquides présents dans les produits ; alors que la troisième dépend des émoullients utilisés dans les systèmes formulés.

2.1 Principe de la méthode

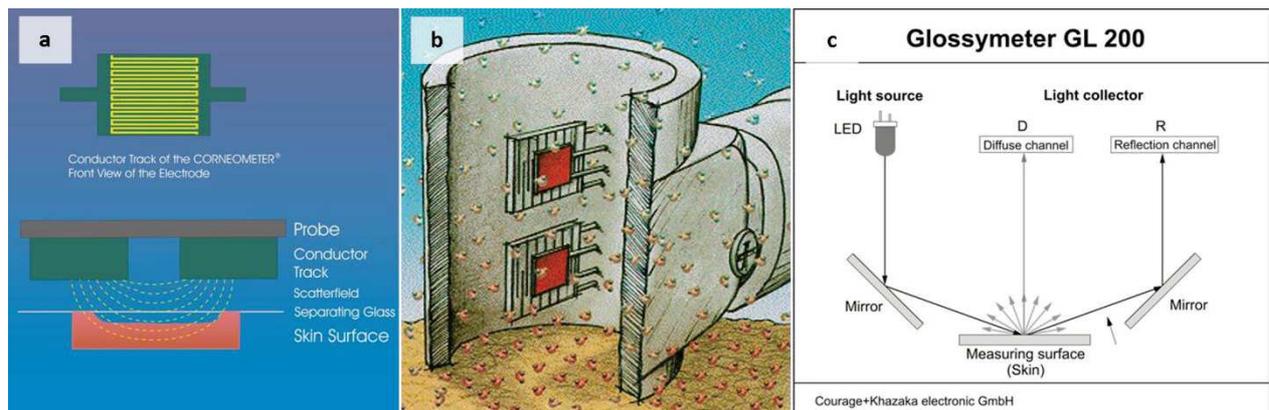


Figure 77. Principe de fonctionnement de la sonde : (a) Cornéomètre CM 825, (b) Tewamètre TM 300, (c) Glossymètre GL 200 (issue de site du producteur <http://www.courage-khazaka.de>)

Cornéomètre CM 825

Le mesure de l'hydratation de la peau est souvent basée sur l'impédance électrique (Alanen et al., 2004; Fluhr et al., 1999; Kottner et al., 2013), qui décrit la résistance électrique de la peau à un courant alternatif.

Le Cornéomètre utilise le principe de la capacitance diélectrique. Lorsque la quantité d'eau contenue dans le *Stratum Corneum* change, cela aura un effet sur les propriétés diélectriques. Pour cette raison, le Cornéomètre est équipé d'un capteur, qui est composé de 2 électrodes métalliques (or) en forme de peigne. Les électrodes sont séparées par une fine couche isolante sur l'extrémité de la sonde. L'alimentation du circuit électrique induit un champ électrique à travers le SC et un courant électrique entre les 2 électrodes (**Figure 77a**). Le Cornéomètre enregistre la capacitance correspondante qui décrit l'hydratation de la peau.

Tewamètre TM 300

Cette sonde est destinée à l'évaluation des changements dans la fonction barrière du *Stratum Corneum*. Le principe du fonctionnement de l'appareil est basé sur la loi de diffusion d'Adolf Fick:

$$dm/dt = -D.A.dp/dx \quad (6)$$

Avec:

- m = masse de l'eau transportée (g),
- t = temps (h),
- D = constante de diffusion (=0.0877 g/m.h.mm Hg),
- A = surface (m²),
- p = pression de vapeur de l'atmosphère (mm Hg),
- x = distance de la surface de peau au point de mesure (m).

Pour appliquer cette loi, il faut s'assurer que la mesure est réalisée dans une zone homogène de diffusion, qui est approximativement constituée par le cylindre de la sonde. C'est une chambre de mesure ouverte, qui détermine le gradient de densité de l'évaporation de la peau indirectement par une paire de capteurs (température et humidité relative) : plus les valeurs sont élevées et plus la fonction barrière est altérée (**Figure 77b**).

Glossymètre GL 200

La mesure est basée sur la réflexion. La lumière blanche est créée par une source lumineuse (LED), située dans la tête de la sonde. La lumière du Glossymètre est émise d'abord sous un angle de 0°, puis réfléchi par un miroir à 60°. Deux canaux mesurent la lumière spéculaire et la lumière diffuse. La lumière diffuse réfléchi est mesurée sous un angle de 0° (**Figure 77c**).

La lumière est envoyée sur la surface de la peau. Une partie de la lumière est réfléchi, en possédant toujours le même angle, tandis qu'une partie de la lumière est absorbée par la surface et ensuite dispersée et réfléchi. Le Glossymètre collecte les données sur la lumière directement réfléchi (lumière spéculaire, liée à la brillance) et sur la lumière dispersée (lumière diffuse).

2.2 Recrutement du panel

Le panel de cette étude était composé de 13 volontaires âgés de 22 à 36 ans, incluant les étudiants et le personnel du laboratoire URCOM. Chaque juge a signé un consentement au préalable des mesures.

2.3 Conditions opératoires

Les conditions d'analyse ont une importance majeure pour ce type d'étude. Pour les mesures de la perte insensible en eau (TEWL) et de l'hydratation, une période d'acclimatation est indispensable. D'une durée minimum de 20 min à 20-22°C et avec une humidité relative de la salle de 40-60%, elle est nécessaire pour éliminer tout phénomène de transpiration (Pinnagoda et al., 1990; Rogiers and EEMCO, 2001). Les zones d'analyse doivent être exposées à l'air libre au minimum 10 min avant toute manipulation (Berardesca and EEMCO, 1997). En plus, les cigarettes, la consommation de la caféine, la peau abimée (ou tatouée) et bien sur l'application des produits cosmétiques influencent aussi les valeurs de la TEWL et d'hydratation (Crowther et al., 2008; Muizzuddin et al., 1997).

En s'appuyant sur cette base bibliographique, dans la salle d'analyse sont respectées :

- Les conditions contrôlées avec une température de 20°C +/- 1°C ;
- L'humidité relative 40-60%.

Concernant le panéliste :

- La peau doit être nettoyée au minimum deux heures avant les mesures ;
- Aucun produit cosmétique ne doit être appliqué 12 heures au préalable ;
- Pas d'efforts physiques au cours de la journée ;
- Acclimatation en conditions contrôlées dans la salle d'analyse pendant 20 minutes ;
- La zone de mesure doit être découverte de tous vêtements 10 minutes précédant l'analyse.

2.4 Zone de mesure

L'intérieur des avant-bras a été choisi comme zone de mesure la plus adaptée, dépourvue de poils. Un cercle (\varnothing 5cm) est dessiné dans cette zone à l'aide d'un crayon cosmétique à 7cm du poignet (**Figure 78**).

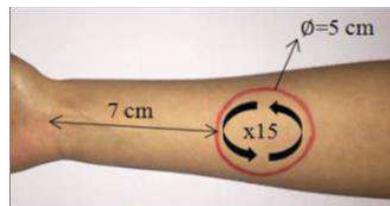


Figure 78. Zone de mesure sur l'avant-bras pour les mesures biométriques *in vivo*

2.5 Protocoles

Glossymètre GL200 – la sonde est placée perpendiculairement à la surface de la peau. Trois mesures, non superposées, sont réalisées dans la zone délimitée, en appuyant sur la sonde avec une force identique.

Cornéomètre CM 825 - la sonde est placée perpendiculairement à la surface de la peau. Cinq mesures, non superposées, sont collectées dans la zone délimitée, en appuyant sur la sonde avec une force identique.

Tewamètre TM 300 - la sonde est placée perpendiculairement au contact de la peau avec l'extrémité correspondante, sans appuyer fortement. Il faut éviter tout mouvement ou respiration vers la sonde pendant l'analyse. L'enregistrement de la perte en eau est déclenché en appuyant sur le bouton de la sonde et dure entre 45 et 60 secondes par zone afin que la valeur soit stabilisée.

50 μ L de produit sont déposés dans la zone prédéfinie à l'aide d'une micropipette, puis 15 rotations sont effectuées par l'évaluateur, avec la pulpe de l'index, pour étaler le produit dans l'ensemble de la zone.

Chaque produit a été évalué deux fois pour assurer la répétabilité des résultats.

Les analyses réalisées sont résumées en **Tableau 12**. La brillance du résidu a été évaluée au bout de 5min après l'application. Concernant la perte en eau et l'hydratation, les valeurs ont été prélevées à t+3h et t+6h pour conclure sur l'effet hydratant des produits à long terme.

Tableau 12. Analyse biométrique : le temps de mesure en fonction du paramètre investigué

Sonde	Avant application	Après application	
Glossymètre	t ₀	t+5min	
Cornéomètre	t ₀	t+3h	t+6h
Tewamètre	t ₀	t+3h	t+6h

Suite aux résultats obtenus pour le Cornéomètre et le Tewamètre, il a été décidé de réaliser une étape complémentaire de cette étude (**Tableau 13**). Trois personnes du panel précédent ont été choisies pour cette étape. Son objectif a été de raccourcir les temps d'analyse et de suivre en parallèle une zone non traitée de la peau (juste à côté de la zone de mesure).

Tableau 13. Analyse biométrique : étape complémentaire

Sonde	Avant application	Avant application	Après application	
Cornéomètre	Zone d'application	t ₀	t+1h	t+3h
	Zone de référence	t ₀	t+1h	t+3h
Tewamètre	Zone d'application	t ₀	t+1h	t+3h
	Zone de référence	t ₀	t+1h	t+3h

Les résultats obtenus ont été interprétés en tant que :

- Ecart par rapport à t₀ (t+5min- t₀ ou t+3h- t₀) ;
- Ecart par rapport à la zone non traitée au même moment d'analyse (t+1h_{ap} - t+1h_{réf}).

3 Conclusion du chapitre

Ce chapitre était destiné à deux types d'analyses qui nécessitent la participation d'un panel humain : analyse sensorielle et étude *in vivo*.

L'objectif a été de répondre à plusieurs questions concernant les émulsions (**Figure 79**), différentes en termes de composition :



Figure 79. Émulsions choisies pour la réalisation de l'analyse sensorielle et des tests *in vivo* (*EM_ref*, *EM_IHD*, *EM_EHS*, *EM_CCT*).

Analyse sensorielle - 18 femmes (21-24 ans)				
Est-ce que les produits peuvent être différenciés entre eux ?	Test discriminatif	Test triangulaire 2 échantillons identiques, 1 différent		
Quels paramètres différencient les émulsions ?	Test descriptif	3 descripteurs → 3 phases d'application Echelle 0 → 7		
		Fermeté	Pick-up	
		Difficulté d'étalement	Pendant application	
		Brillance	Film résiduel	
Analyse <i>in vivo</i> - 13 volontaires (22-36 ans)				
		Avant application	Après application	Analyses complémentaires
Est-ce que les crèmes apportent de la brillance à la peau ?	Glossymètre GL 200	t_0	$t+5\text{min}$	
Est-ce que la peau est hydratée à long terme ?	Cornéomètre CM 825	t_0	$t+3\text{h}$, $t+6\text{h}$	$t+1\text{h}$, $t+3\text{h}$ produits + zones références
Est-ce la crème améliore la fonction barrière de la peau ?	Tewamètre TM 300	t_0	$t+3\text{h}$, $t+6\text{h}$	$t+1\text{h}$, $t+3\text{h}$ produits + zones références

CHAPITRE 5 : ANALYSE STATISTIQUE DES DONNEES

La fiabilité d'une analyse physico-chimique doit être confirmée par des résultats reproductibles. Ainsi, les valeurs obtenues sont toujours exprimées en moyenne plus ou moins l'écart type ($M \pm ET$). Une mesure est considérée comme reproductible, lorsque le pourcentage d'erreur ne dépasse pas 5% ($\% \text{ d'erreur} = (ET/M) * 100\%$), pouvant aller jusqu'à 10% dans le cadre des certaines analyses.

En complément des traitements statistiques plus approfondies ont été réalisés sur le logiciel XLSTAT Version 2012.1.01. Il s'agit de l'analyse de la variance ANOVA et d'une analyse en composantes principales (ACP).

1 Analyse unidimensionnelle

L'analyse de la variance ANOVA est une méthode univariée d'analyse de données. Elle traite les données, descripteur par descripteur, et met en évidence l'effet d'un ou plusieurs facteurs qualitatifs sur une variable réponse quantitative. Son but est de comparer des ensembles de plus de deux moyennes, en déterminant les sources de variations qui peuvent expliquer les différences observées (Gilbert, 2012).

Cette approche était indispensable pour discriminer (ou non) les produits suivant un même paramètre analysé. Par exemple, cette technique d'analyse statistique permet de conclure si le changement d'un seul composé de la formule peut significativement modifier une des propriétés : rhéologique, de texture, ou autre, en comparant les produits sur un même descripteur.

2 Analyse multidimensionnelle

La cumulation des données obtenues avec diverses techniques et sur plusieurs produits demande une approche multidimensionnelle pour organiser et comprendre les résultats. Pour cela, une analyse en composantes principales (ACP) est utilisée, en utilisant des variables quantitatives (Danzart, 2009).

Imaginons que nous disposons d'un certain nombre de produits n qui sont décrits par p paramètres, obtenus grâce aux diverses techniques physico-chimiques et/ou sensorielles. La représentation graphique de ce tableau de données $x_{n,p}$ à p dimensions est compliquée. L'ACP, à ce moment-là, va construire un nouveau système d'axes et va synthétiser toute cette information en seulement quelques nouvelles variables appelées composantes principales. Ces nouvelles variables sont une combinaison linéaire des variables originelles.

Contrairement aux axes de départ (dont chaque variable/axe avait le même poids), ceux obtenus sont maintenant hiérarchisés. Si les deux premiers axes contiennent un pourcentage suffisant de la variabilité totale du nuage de points, ils peuvent être utilisés pour une représentation graphique des données en deux dimensions, comme sur l'exemple d'une ACP d'une étude sensorielle, qui est représentée sous la forme de deux graphiques bidimensionnels (Dubuisson, 2017):

- Le plan factoriel de la projection des vecteurs des variables analysés ici des descripteurs sensoriels (**Figure 80a**) ;
- Le plan factoriel représentant les coordonnées des produits avec le même système d'axes (**Figure 80b**).

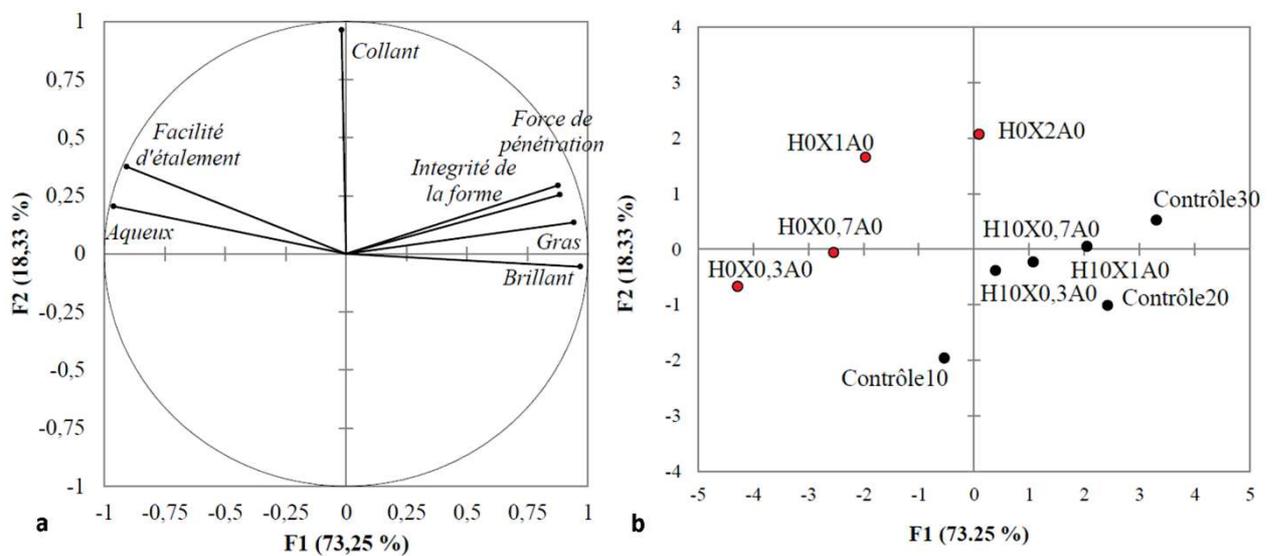


Figure 80. Exemple de projection (a) des variables et (b) des produits sur le plan des deux premières composantes principales de l'ACP (Dubuisson, 2017)

CONCLUSION DE LA PARTIE MATERIEL ET METHODES

Le but de cette partie était d'introduire les méthodes de formulation et d'analyse choisies pour répondre aux objectifs de la thèse, qui ont été posés à la fin de la partie « Etat de l'art ».

36 systèmes binaires formulées pour la construction du diagramme de phase (axe 1) étaient composées d'eau, de conservateur et du tensioactif mixte cetearyl glucoside /cetearyl alcohol, en faisant varier le ratio de ce dernier de 84.5 APG/15.5 AG → 20 APG/80AG et sa concentration. Les systèmes obtenus ont été analysés à l'échelle moléculaire (DRX), microscopique (microscopie sous la lumière blanche et polarisée, granulométrie) et macroscopique (rhéologie, analyse de la texture).

Lors de l'étape suivante (axe 2), sept émoullients cosmétiques ont été choisis, en caractérisant leurs propriétés physico-chimiques (tension de surface, interfaciale versus eau, angle de contact, viscosité dynamique) afin de les intégrer dans des systèmes de type émulsion. Pour cela, l'émulsionnant cetearyl glucoside /cetearyl alcohol (20APG/80AG) a été formulé à hauteur de 5% et 10% avec 20% de chaque émoullient. Les formules ont subi des analyses thermiques (DSC, ATG), complémentaires aux techniques déjà décrites pour l'étape précédente. Trois de ces émulsions, plus la référence sans émoullient, ont fait l'objet d'une étude sensorielle et de mesures *in vivo* sur la peau humaine.

Finalement, les deux axes secondaires qui consistent en remplacement de l'alcool gras par un autre co-tensioactif, ainsi qu'un changement de la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif, utilisent les mêmes protocoles de formulation et d'analyse que ceux décrits pour les étapes précédentes. Dans ce cas de figure, l'objectif a été notamment d'utiliser des matières premières n'ayant pas d'impact sur les protocoles en cause, afin de pouvoir comparer les produits entre eux.

Respectivement, la partie suivante sera consacrée à la présentation des résultats obtenus via toutes ces techniques et à la discussion quant aux propriétés du tensioactif mixte cetearyl glucoside /cetearyl alcohol seul et incorporé dans les systèmes formulés. En plus, une partie non négligeable sera dédiée à la compréhension du rôle de l'émoullient sur les propriétés des émulsions étudiées.

PARTIE 3 – RESULTATS ET DISCUSSION - ANALYSE MULTIPARAMETRIQUE DU TENSIOACTIF APG/AG

Chapitre 1 : Etude de la concentration et du ratio tensioactif/co-tensioactif sur les propriétés en solution : diagramme de phase (Axe 1)

Chapitre 2 : Influence de la phase huileuse sur les propriétés en émulsion (Axe 2)

Chapitre 3 : Remplacement de l'alcool gras dans le tensioactif APG/AG (Axe 3)

Chapitre 4 : Le rôle de la longueur de chaîne alkyle dans le tensioactif APG/AG (Axe 4)

INTRODUCTION

L'objectif de ce travail a été donc de répondre à plusieurs questions concernant le tensioactif mixte de type alkyl polyglucoside/alcool gras, qui n'ont pas été abordées précédemment, comme évoqué dans le chapitre bibliographique. Chaque question retrouvera sa réponse dans les chapitres correspondants :

- 1) Quel est le rôle de chaque constituant du tensioactif mixte alkyl polyglucoside de chaîne C_{16}/C_{18} , combiné à l'alcool gras avec une longueur de chaîne identique ?

Chapitre 1. Pour répondre à cette question, un diagramme de phase de ce tensioactif sera établi en variant le ratio des deux molécules APG/AG et leur concentration dans des solutions aqueuses. Le dépistage des différentes structures liquides cristallines qui peuvent être formées par ce type de systèmes sera décrit dans la publication 1 : « The alkyl polyglucoside/fatty alcohol ratio effect on the formation of liquid crystal phases in binary systems ».

- 2) Quel sera le comportement du tensioactif mixte lors de l'ajout d'une phase grasse ? Quel sera l'effet sur les propriétés physico-chimiques et applicatives des émulsions cosmétiques ?

Chapitre 2. La réponse à cette question sera premièrement investiguée par la publication 2 : « Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals » – qui évoquera l'importance de l'interaction tensioactif-émollient dans une émulsion cosmétique, lorsque les propriétés chimiques des émoullients et des tensioactifs sont bien maîtrisées. Ensuite, l'explication comment cette interaction (tensioactif – émoullient) va influencer les propriétés applicatives des émulsions sera donnée par la publication : « Anticipating the applicative properties of the cosmetic emulsions by choosing the proper emollient ».

- 3) Quelle est l'importance de la structure chimique et de la nature du co-tensioactif dans la composition du tensioactif mixte ?

Chapitre 3. Ce chapitre présentera d'autres molécules qui ont été choisies et testées pour essayer de remplacer l'alcool gras tout en apportant les qualités co-tensioactives recherchées.

- 4) Quel est l'impact de la longueur de la chaîne alkyle sur les propriétés du tensioactif mixte en solution et en émulsion ?

Le Chapitre 4 donnera la réponse via la comparaison de deux tensioactifs cetearyl alcohol/cetearyl glucoside avec la longueur de chaînes soit équivalente ($C_{16}=C_{18}$), soit

dominée par les chaînes C₁₈. Cette comparaison sera réalisée en termes des propriétés des matières premières pures ou introduites dans des systèmes de type binaire ou émulsion.

CHAPITRE 1 : ETUDE DE LA CONCENTRATION ET DU RATIO TA/CoTA SUR LES PROPRIETES EN SOLUTION : DIAGRAMME DE PHASE (AXE 1)

1 Formulation des systèmes binaires

L'objectif de cette étape a été de déterminer le comportement du tensioactif mixte dans la zone « diluée » du diagramme de phase, comme présenté dans la partie – Matériels et méthodes de caractérisation (Partie 2 – Chapitre 2.1).

La technique de préparation des systèmes binaires utilise un système d'émulsification de type rotor-stator pour homogénéiser les systèmes. Cette technique a cependant limité la concentration testée à 30% de tensioactif en solution, à cause de sa consistance trop importante.

Trente-six systèmes ont été ainsi formulés pour donner deux types de matrices, comme présenté sur la **Figure 81**.

APG/AG	% d'utilisation					
84.5/15.5	0.5	1	2.5	5	10	30
70/30	0.5	1	2.5	5	10	30
60/40	0.5	1	2.5	5	10	30
50/50	0.5	1	2.5	5	10	30
30/70	0.5	1	2.5	5	10	30
20/80	0.5	1	2.5	5	10	30



Liquides



Semi-solides

Figure 81. Apparence des systèmes binaires formulés pour le diagramme de phase

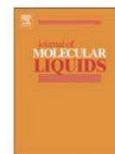
Afin de comprendre les différences entre les systèmes formulés, une analyse multiparamétrique a été utilisée et celle –ci sera décrite dans la première publication.

2 Effet de la variation du ratio APG/AG sur la formation des cristaux liquides dans les systèmes binaires

« The alkyl polyglucoside/fatty alcohol ratio effect on the formation of liquid crystal phases in binary systems »

Terescenco, D., Savary, G., Clemenceau, F., Merat, E., Duchemin, B., Grisel, M., Picard, C., 2018. The alkyl polyglucoside/fatty alcohol ratio effect on the formation of liquid crystal phases in binary systems. *Journal of Molecular Liquids* 253, 45–52.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.149>



The alkyl polyglucoside/fatty alcohol ratio effect on the formation of liquid crystal phases in binary systems



Daria Terescenco^a, Geraldine Savary^a, Florence Clemenceau^b, Emmanuelle Merat^b, Benoit Duchemin^c, Michel Grisel^a, Celine Picard^{a,*}

^a Normandie Univ, UNILEHAVRE, FR 3038 CNRS, URCOM, 76600 Le Havre, France

^b Direction Innovation - UID Excipients SEPPIC, 127 Chemin de la Poudrerie, 81105 Castres Cedex, France

^c Normandie Univ, UNIHAVRE, CNRS, LOMC, 76600 Le Havre, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 October 2017

Received in revised form 21 December 2017

Accepted 28 December 2017

Available online 04 January 2018

Keywords:

Surfactant

Alkyl polyglucoside

Lytotropic liquid crystals

α -Gel

WAXD

Auto-emulsion

Molecular organization

ABSTRACT

The present research focuses on the alkyl polyglucoside, a non-ionic surfactant, in combination with a fatty alcohol of the same chain length used as a co-surfactant. A series of solutions were prepared, with varying both APG/FA ratio and its concentration in water. Different structures were then obtained, depending on these two parameters: aqueous micellar solutions, normal hexagonal liquid crystalline phase, α -gel phase, as well as the mixture of normal hexagonal/ α -gel phases. A specific term "auto-emulsion" was introduced to describe the pseudo emulsions formed by the APG \leq FA containing solutions because of the fatty alcohol, which dispersion in water was similar to an emulsion representation. The presence of the liquid crystals was revealed by optical microscopy under the polarized light, as different anisotropic conformations corresponding to the lamellar phase, the hexagonal phase and the coexistence of the lamellar and hexagonal phases, mainly for the most concentrated samples, were observed. These structures were characterized at the molecular level through the wide-angle X-ray diffraction technique and their macroscopic behaviour was investigated by rheology tests. Two main observations were then made: the variation of the surfactant concentration in solution promotes the transition between micellar region towards the liquid crystalline formation zone, while the APG/FA ratio impacts the formation of hexagonal phases (APG > FA) or of lamellar ones (APG < FA).

© 2017 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Surfactants are among the most important raw materials of the chemical industry. They are known for an important number of applications in petroleum industries, pharmaceutical domain, food industry, high-technology areas, biotechnology, cosmetics, paints, from primary production processes to improve the quality of finished products [1]. The properties and the applications of the surfactants are determined by the balance between the lipophilic and hydrophilic portions of the molecules, which means that such properties as solubility, surface tension reducing capability, critical micelle concentration, detergency

power, wetting control make a given surfactant more useful in some domains and less in others [2].

Due to its amphiphilic structure, surfactant molecules spontaneously aggregate in solution to form a variety of thermodynamically stable structures, thus these association colloids have the capacity to solubilize nonpolar materials in polar medium and the ability to cause depletion flocculation of dispersions or emulsions [3]. Depending on the surfactant concentration in aqueous solution, and after attending the CMC, it can form structures such as micelles [4], isotropic solutions with low viscosity [5] or cylindrical structures, and then, once the necessary concentration is reached, the surfactant can form liquid crystals. A large variety of liquid crystals formations exist, but the widest are of three types: hexagonal, lamellar or cubic phases [6]. Liquid crystals possess liquid and solid properties at the same time as they are more organized than liquids, but less than solids [7].

In the industry, the lamellar phase is the starting system for some detergents products and processes, as spray-drying, chilling and milling, while lyotropic mixtures with hexagonal and isotropic phases are used in the automobile industry and in the manufacture of textile soaps. In food domain, the lyotropic mixtures are investigated in the case of lipids and mostly for emulsions formulation [8].

Abbreviations: APG, alkyl polyglucoside; APG/FA, alkyl polyglucoside/fatty alcohol; CMC, critical micelle concentration; SLS, static light scattering; WAXD, wide-angle X-ray diffraction.

* Corresponding author.

E-mail addresses: daria.terescenco@univ-lehavre.fr (D. Terescenco), geraldine.savary@univ-lehavre.fr (G. Savary), florence.clemenceau@airliquide.com (F. Clemenceau), emmanuelle.merat@airliquide.com (E. Merat), benoit.duchemin@univ-lehavre.fr (B. Duchemin), michel.grisel@univ-lehavre.fr (M. Grisel), celine.picard@univ-lehavre.fr (C. Picard).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.149>
0167-7322/© 2017 Published by Elsevier B.V.

Abstract

The present research focuses on the alkyl polyglucoside, a non-ionic surfactant, in combination with a fatty alcohol of the same chain length used as a co-surfactant. A series of solutions were prepared, with varying both APG/FA ratio and its concentration in water. Different structures were then obtained, depending on these two parameters: aqueous micellar solutions, normal hexagonal liquid crystalline phase, α -gel phase, as well as the mixture of normal hexagonal / α -gel phases. A specific term “auto-emulsion” was introduced to describe the pseudo emulsions formed by the APG<FA containing solutions because of the fatty alcohol, which dispersion in water was similar to an emulsion representation. The presence of the liquid crystals was revealed by optical microscopy under the polarized light, as different anisotropic conformations corresponding to the lamellar phase, the hexagonal phase and the coexistence of the lamellar and hexagonal phases, mainly for the most concentrated samples, were observed. These structures were characterized at the molecular level through the wide-angle X-ray diffraction technique and their macroscopic behaviour was investigated by rheology tests. Two main observations were then made: the variation of the surfactant concentration in solution promotes the transition between micellar region towards the liquid crystalline formation zone, while the APG/FA ratio impacts the formation of hexagonal phases (APG>FA) or of lamellar ones (APG<FA).

1. Introduction

Surfactants are among the most important raw materials of the chemical industry. They are known for an important number of applications in petroleum industries, pharmaceutical domain, food industry, high-technology areas, biotechnology, cosmetics, paints, from primary production processes to improve the quality of finished products [1]. The properties and the applications of the surfactants are determined by the balance between the lipophilic and hydrophilic portions of the molecules, which means that such properties as solubility, surface tension reducing capability, critical micelle concentration, detergency power, wetting control make a given surfactant more useful in some domains and less in others [2].

Due to its amphiphilic structure, surfactant molecules spontaneously aggregate in solution to form a variety of thermodynamically stable structures, thus these association colloids have the capacity to solubilize nonpolar materials in polar medium and the ability to cause depletion flocculation of dispersions or emulsions [3]. Depending on the surfactant concentration in aqueous solution, and after attending the CMC, it can form structures such as micelles [4], isotropic solutions with low viscosity [5] or cylindrical structures, and then, once the necessary concentration is reached, the surfactant can form liquid crystals. A large variety of liquid crystals formations exist, but the widest are of three types: hexagonal, lamellar or cubic phases [6]. Liquid crystals possess liquid and solid properties at the same time as they are more organized than liquids, but less than solids [7].

In the industry, the lamellar phase is the starting system for some detergents products and processes, as spray-drying, chilling and milling, while lyotropic mixtures with hexagonal and isotropic phases are

used in the automobile industry and in the manufacture of textile soaps. In food domain, the lyotropic mixtures are investigated in the case of lipids and mostly for emulsions formulation [8].

Choosing the appropriate emulsifier is of primary importance as it helps to improve both the stability and the quality of dispersions/emulsions. Consequently, understanding the physicochemical properties of the emulsifier, its capacity to interact with other molecules and to form specific microstructures such as lyotropic liquid crystals, is essential for controlling the properties of the final products [9].

In the context of growing concern for the environment, natural-based surfactants became popular as an alternative to the synthetic ones. Alkyl polyglucoside (APG) is one of the well-known families of natural surfactants, derived from natural glucose and a fatty alcohol; it is therefore considered as non-toxic, mild and environmentally friendly emulsifier [10]. The APG, paired with a fatty alcohol (FA) with the same chain length is known for its ability to form lamellar liquid crystal [11], which can be involved in the emulsion stabilization process [12]. In those studies, only one specific APG/FA ratio based on commercial availability was investigated, used mostly in cosmetic and pharmaceutical fields [11,13–15], thus making interesting the revealing of other possible structures which can be formed by varying the APG/FA ratio. In their work, Platz *et al.* [16] described the lamellar phases created by the dodecyl and tetradecyl D-glucopyranoside coupled with different fatty alcohols of smaller or similar chain length, but no other types of liquid crystals were evidenced. Consequently, there is a gap in understanding of the liquid crystal formation mechanism when considering the combination of alkyl polyglucoside and a fatty alcohol of the same chain length.

The purpose of this research is to describe the phase behaviour of the C₁₆C₁₈ polyglucoside emulsifier coupled to C₁₆C₁₈ fatty alcohol. Thirty-six solutions were prepared by varying the ratios of the surfactant/co-surfactant and its concentration in solution. Then, different techniques, namely microscopy, rheology, droplet size distribution and X-rays diffraction analysis were used to describe their properties.

2. Materials and methods

2.1. Materials and sample preparation

The fatty alcohol (provided by SEPPIC, France), produced from the palm oil, is composed of an equal quantity of C₁₆/C₁₈ alkyl chains. It served as a raw material for the alkyl polyglucoside synthesis. After the glycosidation of the fatty alcohol, a mixture of C₁₆C₁₈ APG_{1,3} and C₁₆C₁₈OH is obtained. The most concentrated in APG sample, 84.5 APG/15.5 FA, was completed with the same fatty alcohol to obtain different ratios: 70 APG/30 FA, 60 APG/ 40 FA, 50 APG/ 50 FA, 30 APG/70 FA and 20 APG/ 80 FA. Consequently, for different ratios, the alkyl chain length is always the same, equal to 50%C₁₆ 50%C₁₈.

These ratios were used in order to prepare a series of solutions with concentrations ranging from 0.5% to 30% (w%/w%) in water, as presented in Table 1. Thus, the corresponding system only consisted of the emulsifier mixture and water, with Phenoxyethanol and Methylparaben and Ethylparaben and Propylparaben and Butylparaben at 1% (Sepicide HB, SEPPIC, France) used as preservative.

Table 1. 36 solutions with the percentage of APG and FA (w%/w%) in the total composition of the formulation, function of the ratio and its concentration in each solution.

Ratio APG/FA	0.5%	1%	2.5%	5%	10%	30%
84.5/15.5	0.4225% APG / 0.0775% FA	0.845% APG / 0.155% FA	2.1125% APG / 0.3875% FA	4.225% APG / 0.775% FA	8.45% APG / 1.55% FA	25.35% APG / 4.65% FA
70/30	0.35% APG / 0.15% FA	0.7% APG / 0.3% FA	1.75% APG / 0.75% FA	3.5% APG / 1.5% FA	7% APG / 3% FA	21% APG / 9% FA
60/40	0.3 % APG / 0.2 % FA	0.6 % APG / 0.4 % FA	1.5 % APG / 1 % FA	3 % APG / 2 % FA	6 % APG / 4% FA	18% APG / 12 %FA
50/50	0.25 % APG / 0.25 % FA	0.5 % APG / 0.5 % FA	1.25 % APG / 1.25 % FA	2.5 % APG / 2.5 % FA	5 % APG / 5 % FA	15 % APG / 15 % FA
30/70	0.15 % APG / 0.35 % FA	0.3 % APG / 0.7 % FA	0.75 % APG / 1.75 % FA	1.5 % APG / 3.5 % FA	3 % APG / 7 % FA	9 % APG / 21 % FA
20/80	0.1 % APG / 0.4 % FA	0.2 % APG / 0.8 % FA	0.5 % APG / 2 % FA	1 % APG / 4 % FA	2 % APG / 8 % FA	6 % APG / 24 % FA

Systems were prepared by heating the deionized water and emulsifier up to 80°C under mechanical stirring (400rpm-600rpm). It was then homogenized at 10,000 rpm during one minute using a T25 digital ultra-turrax (IKA, Freiburg, Germany) equipped with the dispersing head S25N-25F. Mixtures were then cooled down to 30°C under stirring (between 200rpm and 400rpm, depending on the product's consistency) and then the preservative was added. Once prepared, the products were divided into three samples, stocked at 4°C, 40°C and ambient temperature, respectively, for stability monitoring.

2.2. Methods

2.2.1. Microscopy

The microstructure was analysed by means of a light photomicroscope (Leica DMLP microscope) equipped with a video camera: firstly, under the bright field and secondly, under the polarized light (using cross-polarizers) in order to investigate the presence of liquid crystalline phases in each sample. Leica IM 1000 software was used to analyse the obtained micrographs.

2.2.2. Droplet size distribution

The auto-emulsion droplet size, as well as the droplet size distribution, was measured by static light scattering (SLS) using a laser diffraction particle size analyser SALD-7500 nano (Shimadzu Co., Ltd, Japan) equipped with a violet semiconductor laser (405 NM) and a reverse Fourier optical system (the beam converge before encountering the sample). The auto-emulsions were diluted in deionized water in order to achieve the absorption parameter equal to 0.2. Once introduced into the batch cell (7 cm³), the auto-emulsions were stirred during the measurement to ensure sample homogeneity. Data were analysed using Wing SALD II software.

2.2.3. Rheological measurements

Continuous and oscillatory measurements were performed using a controlled stress rheometer (HR1, TA instruments). A cone-plate aluminium device was used, with a diameter of 40 mm, a cone angle of $1^{\circ}59'38''$ and a gap of $47\mu\text{m}$. All the measurements were carried out in duplicate at 25°C . Samples were loaded with a spatula, and a solvent trap was used to prevent sample drying. Once loaded, all samples were left at rest for two minutes prior to any measurement.

During continuous ramp testing, the flow properties were obtained by recording shear stress and viscosity values at shear rates increasing from 0.001 to 8000s^{-1} (logarithmic mode) for 300s.

The linear viscoelastic region was obtained through oscillatory measurements conducted at 1Hz with an increasing strain from 0.1% to 100% (logarithmic mode). The frequency sweep ramp was performed from 0.01 to 10 Hz at a constant strain remaining within the previously marked linear viscoelastic region of each sample. Then, storage (G') and loss moduli (G'') were reported for the rheological characterization of investigated samples.

2.2.4. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD)

Samples were analysed in reflection mode by X-ray diffraction (XRD) using a PANalytical Xpert Powder diffractometer (PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands) with a CoKa ($\lambda = 1.7902\text{ \AA}$) monochromatic radiation source; operating voltage and current were maintained at 40 KV and 40 MA , respectively. A 15 mm mask was used. The detector was a linear PIXcel1D detector. Data were acquired by 0.02° steps for 2θ values ranging from 2 to 50° . Specific sample holders were filled with the formulation and carefully sealed with kapton foils in order to avoid evaporation during measurements. The interlayer spacings were calculated from diffraction angle theta (θ) according to Bragg's law.

3. Results and discussions

3.1. Phase diagram

The phase behaviour of the studied mixed emulsifier is plotted in Fig.1. Five distinct regions were obtained depending on the emulsifiers concentration and the ratio of the APG and FA: two-phase region for the small quantities of the surfactant progresses towards the micellar solution zone and next, to liquid crystal zone of hexagonal type (when $\text{APG} > \text{FA}$) or a mixture of hexagonal and lamellar type (when $\text{APG} = \text{FA}$). For the $\text{APG} < \text{FA}$ systems, the α -gel organization was confirmed. Moreover, in this zone, the formation of so-called auto-emulsions was observed. In these particular systems, the excess of the fatty alcohol plays the complementary role of the oil phase in the system, favouring the formation of a pseudo emulsion. This system will be further discussed.

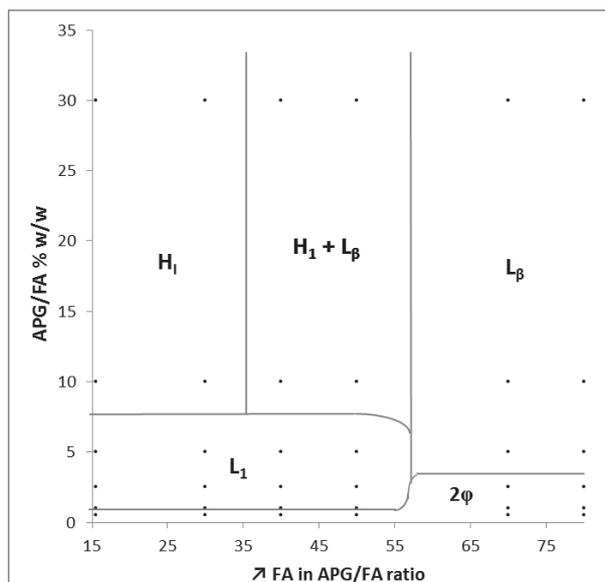


Figure 1. 2-D phase diagram of $C_{16}C_{18}APG/ C_{16}C_{18}OH$ mixed emulsifier. X-axis represents APG/FA ratio variation, by increasing the fatty alcohol proportion (84.5APG/15.5FA, 70APG/30FA, 60APG/40FA, 50APG/50FA, 30APG/70FA, 20APG/80FA) plotted against the concentrations values in water (0.5%, 1%, 2.5%, 5%, 10%, 30%), represented by y-axis. 2ϕ is an instability zone, L_1 micellar region, H_1 hexagonal phase, L_β – lamellar alpha gel phase, and $H_1 + L_\beta$ the mixture of hexagonal and lamellar phases.

The first information about the phase diagram was revealed by microscopy under the bright and polarized light (Fig.2).

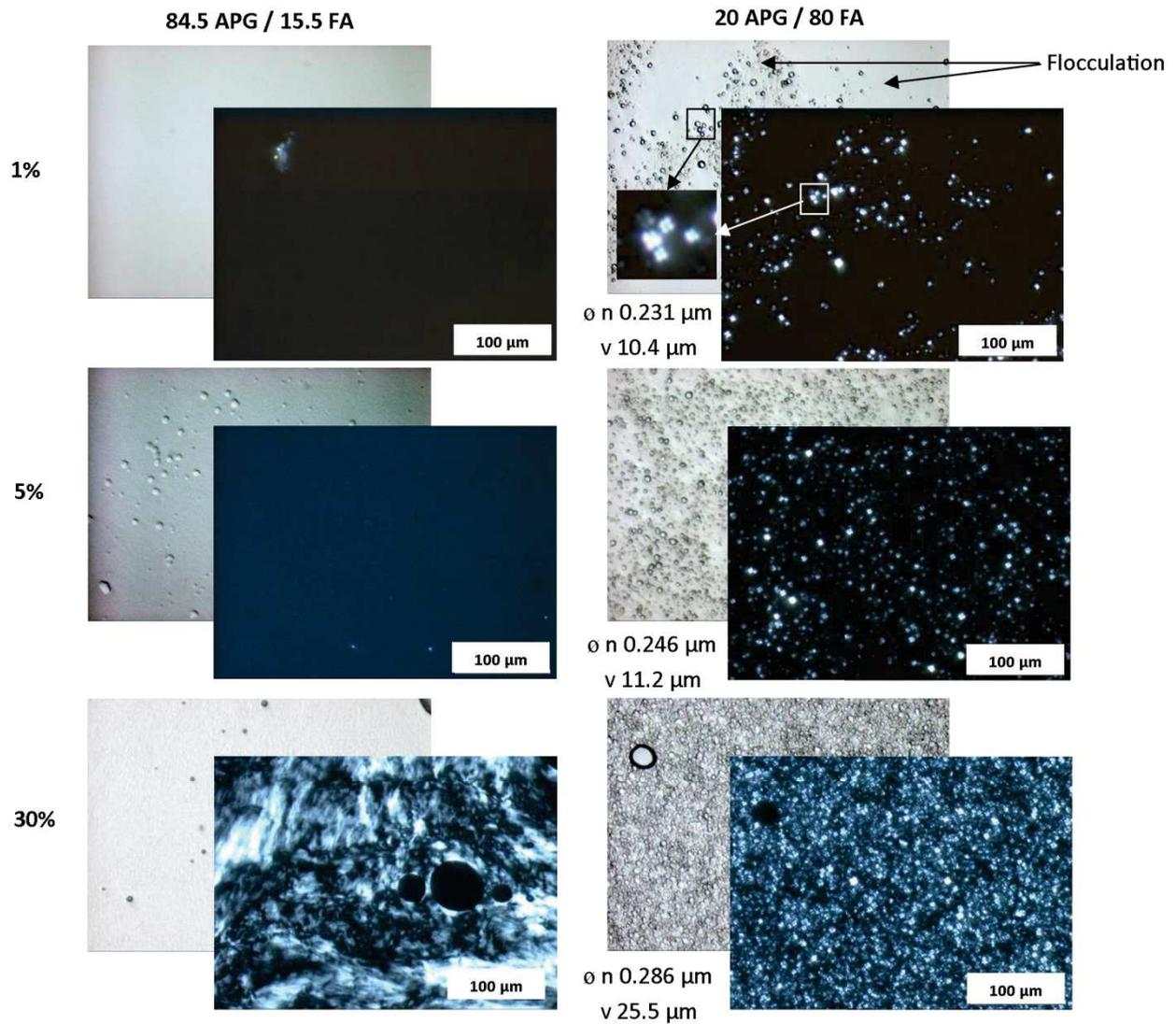


Figure 2. Micrographs under the bright and polarized light of two ratios at 1%, 5% and 30% in solution. For 84.5 APG/ 15.5 FA, two micellar solutions are followed by the hexagonal specific texture under the polarized light. For and 20 APG/80 FA, pseudo droplets of fatty alcohol are formed (ϕ - median diameter in number and volume), seen as Maltese Crosses under the polarized light.

It will be further discussed during step by step analysis of each region.

3.2. Two-phase and micellar solution regions

Liquid solutions were first analysed by light microscopy, one day after preparation (T_o+24h). Mixtures properties were different depending on the APG/FA ratio. Systems with $APG > FA$ did not show any particular objects under the bright light, suggesting the occurrence of micellar solutions [16]; this was confirmed by the absence of birefringence under the polarized light.

On the other hand, for liquid formulations with $APG < FA$, real droplets under the bright light were observed (Fig.2), which could be seen under the polarized light as Maltese crosses, therefore attesting the presence of lamellar phases [17,18] in the system.

These results suggest that even at low surfactant concentrations, increasing the fatty alcohol ratio promotes the occurrence of lamellar phases.

There exist different types of lamellar phases, L_α , L_β , L_γ , $L_{\beta'}$, L_δ , L_s , and $P_{\beta'}$, each being observed in lyotropic phase diagrams [19], but two main lamellar organizations are more common, namely lamellar liquid crystals (L_α) and α -gel (L_β). In the L_α phase, the hydrocarbon chains are in a liquid-like state, while in the L_β phase, the hydrocarbon chains remain stiff, perpendicular to the plane of the lamellae with the axes organized as a two-dimensional hexagonal lattice [8]. The type of the formed lamellar phase cannot be distinguished through microscopic analysis, so other complementary techniques were necessary to confirm the different hypotheses, such as rheological tests and wide-angle X-rays diffraction.

The interest of this observation lays in physical differences between the formulated products. For the same surfactant concentration, the APG/FA ratio guides the formulation properties. The importance of the fatty alcohol in the lamellar phase formation, as a co-surfactant, was already evoked in the literature [20–22]. For the pure APG emulsifier, the lamellar phase occurs at high surfactant concentrations [23], while adding the fatty alcohol as co-surfactant at more than 50% provokes lamellar phase formation even at very low mixed emulsifier concentration.

Meanwhile, the stability of these liquid formulations was questioned. Despite the formation of liquid crystals, which are involved in the auto-emulsions stabilization process, the samples containing from 0.5% to 2.5% of emulsifier with 20/80 and 30/70 APG/FA ratio, destabilized by creaming. It was spontaneous for the samples containing less APG, lasted one day for 0.5%, or took nearly one week for 2.5% considering the samples kept at 40°C (accelerated ageing). The samples stored at the ambient temperature needed few days longer to accomplish the destabilization process. At the same time, the systems corresponding to $APG \geq FA$ ratios at a minimal concentration of 1% remained stable over the timescale of the study.

The first signs of instability were already seen under the bright light (Fig.2 – Flocculation). In order to understand the mechanism of creaming, the microstructure of the two separated phases was checked. All the Maltese Crosses, corresponding to the lamellar phase, were compiled together in the upper phase, over the rejected water. With increasing the concentration of the emulsifier in the formulation between 0.5% and 2.5% the thickness of the upper phase increased, thus evidencing the expansion of the lamellar liquid crystals in the matrix. Finally, once the sufficient concentration of surfactant mixture was reached (over 2.5%), the amount of formed liquid crystals is sufficient to ensure the whole mixture's physical stability.

3.3. Micellar solution – liquid crystal transition

To complete microscopic observations, systems were characterized by flow and viscoelastic tests. In particular, it was decided to focus on series at 5% of emulsifier as, at this concentration, the transition between the micellar phase and liquid crystals is observed (Fig. 1).

In order to confirm visual observations, the oscillatory test was first considered. For the formulations containing 5% of emulsifier with 70/30 APG/FA, the loss modulus G'' is superior to the storage modulus G' , revealing the predominant viscous behaviour of the product (Fig.3a). On the contrary, for 20/80 APG/FA, the elastic (G') response is higher than the viscous one (G'') (Fig.3b). Consequently, these results confirm the microscopic observations, indicating that the first case corresponds to micellar solutions; while in the second case true viscoelastic systems are obtained.

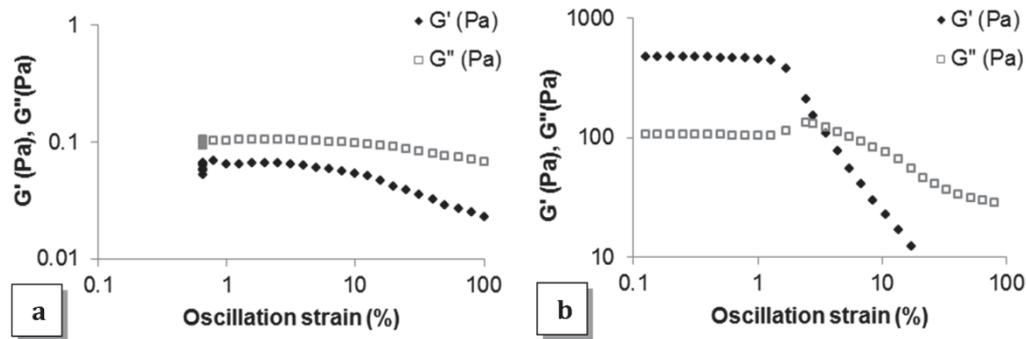


Figure 3. Storage (G') and loss (G'') moduli as a function of strain for a) liquid; b) semisolid formulations at 5% of emulsifier

As it was already explained, there exist two main types of lamellar phase: lamellar liquid crystals (L_α) and α -gel (L_β). Fairhurst *et al.* [18] describe the gel phase (L_β) very similar to the lamellar liquid one, but with very high viscosity and presenting a gel-like rheology. The authors mention that these structures should not be confused with polymer gels since they are single phases.

In the meantime, the G'' curve shows a maximum (Fig.3b) in the markedly nonlinear range (around 3% of strain), featuring a gel structure [24,25]. This behaviour was described in case of various colloidal systems (for example xanthan solutions or emulsions), as able to form a weakly structured material due to their physicochemical properties [25–28]. Consequently, the viscoelastic response of 20/80 APG/FA is similar to the weak gel response, suggesting the idea of the α -gel exclusive presence or its predominance over the liquid crystalline phase in the sample.

From the Fig.4, showing the results of the flow test, it can be clearly seen that $APG < FA$ are more viscous than $APG \geq FA$ over the analyzed shear rate ramp.

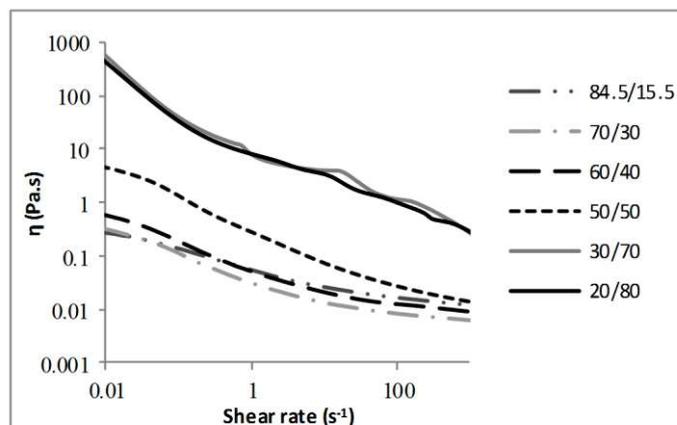


Figure 4. Viscosity as a function of shear rate for the series at 5% of emulsifier with various APG/FA ratios

When considering classical micellar solutions, they normally exhibit Newtonian rheological behaviour [29], but in the present example, it is obvious that despite low viscosity values, $APG \geq FA$ samples show a shear-thinning response. This phenomenon can be related to the fact that APG/FA mixture classically forms large cylindrical micelles that exhibit a shear-thinning behaviour, far different from classical ball-shaped micelles, with a smaller aggregation number, that remain mainly Newtonian [30–32]. At the same time, the viscosity of the cylindrical micellar solution is still much lower if compared to liquid crystals one.

The above results clearly point out the fact that increasing the FA ratio in the surfactant composition provokes the evolution of the micellar solution towards liquid crystals. This evolution also changes the flow behaviour of the systems.

3.4. Liquid crystalline phases

3.4.1. Investigation of the microscopic structure

Next, the region between 5% and 30% of surfactant is considered, corresponding to the presence of the liquid crystals (Fig.1). First of all, it was important to understand the mechanism of the formation of more consistent systems. Observations under both bright and polarized light microscopy were first envisaged. One can observe that for mixtures with $APG > FA$ no formations were observed under the bright light (Fig.2 84.5APG/15.5FA at 30%). On the contrary, under the polarized light, the fan-like and non-geometric structures are pointing at the formation of hexagonal liquid crystal phase [33]. These structures are evolving towards lamellar phases when oily streaks appear at 50/50 ratio [32] and finally, the Maltese Crosses at 20/80. Wide droplet dispersions, forming a network, are only developed if increasing the concentration of fatty alcohol up to $APG < FA$ in the surfactant mixture. Particle size distribution analysis, using SLS (Fig. 1), confirmed the presence of droplets in semisolid auto-emulsions for $APG \leq FA$; this illustrates that the fatty alcohol also played the role of “oil phase”, thus creating the pseudo-emulsions. The median diameters of the pseudo droplets represented in number are quite similar for the analysed concentrations, being equal to 0.2-0.3 μm . However, the volume representation indicates that increasing the quantity of the surfactant in the solution is favouring the formation of few “bigger” fatty alcohol coagulations.

To resume, three types of structures can be evidenced depending on APG/FA ratio at high concentrations in solutions:

- APG>FA: asymmetric structures, corresponding to hexagonal phases as reported in the literature [35];
- APG<FA: presence of lamellar crystals, confirmed by the specific structures, called Maltese crosses [11,36];
- APG=FA: a mixture of strained Maltese crosses combined with asymmetric structures, illustrating the coexistence of both lamellar (spherulites and oily streaks [37,38]) and probably hexagonal liquid crystals, making this ratio a transit-like state between two elucidated types of liquid crystals.

From a general point of view, all these structures appear even more pronounced when emulsifier content increases.

The liquid crystals type also impacts the macroscopic properties of the analysed systems. The response to the frequency sweep test, applied on a liquid crystal containing systems, is different depending on its type. First, the linear viscoelastic region was obtained through the oscillatory test, and then the frequency sweep ramp was performed at a constant strain, which was chosen within the previously marked linear viscoelastic region of each sample.

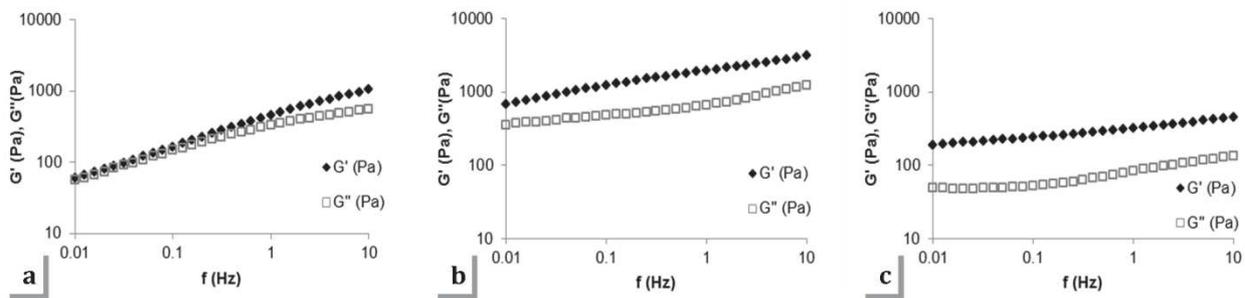


Figure 5. Frequency sweep test. Viscoelastic behaviour of the systems containing APG/FA ratio: a) 84.5/15.5; b) 20/80; c) 50/50

Fig.5 illustrates the different behaviours evidenced at 10% of the emulsifier for different APG/FA ratios:

- APG>FA: in the analysed zone of frequencies, the cross point of two moduli (G' and G'') could be observed (Fig.5a), corresponding to the behaviour of hexagonal phases [33,39,40]. This information helps to clarify that the microscopic observations under the polarized light do not belong to lamellar phase;
- APG<FA: storage modulus is parallel to loss modulus, corresponding to lamellar phase behaviour [41–43], thus confirming the microscopic observations (Fig.5b);
- APG=FA: these products showed a more lamellar like response to the sollicitation, with parallel curves and weak frequency dependence of both G' and G'' , but with lower values of both moduli (Fig.5c). These results could suggest two hypotheses:
 - 1 The lamellar phases are still present in the mixture, but with containing more lamellar liquid crystals (and, therefore, less α -gel) than the auto-emulsions with APG<FA

- 2 The partial presence of the hexagonal phases with α -gel involves both G' and G'' decrease without lamellar liquid crystal formation.

3.4.2. Access to the liquid crystals organization through the wide-angle X-rays diffraction technique

While a frequency sweep test provides additional crucial information concerning the hexagonal and lamellar phases, it is inadequate to elucidate the type of lamellar phase present in the different investigated samples. For this reason, the use of wide-angle X-ray diffraction technique was necessary in order to access the exact arrangement of surfactant molecules in the liquid crystal systems.

Classically, the X-rays diffraction technique has been primarily applied to well-ordered crystalline materials to determine crystal structures, but today it is also used in the characterization of non- or semi-crystalline materials. In case of lyotropic liquid crystals, X-rays diffraction measurement gives access to the crystalline form of surfactants in a solvent.

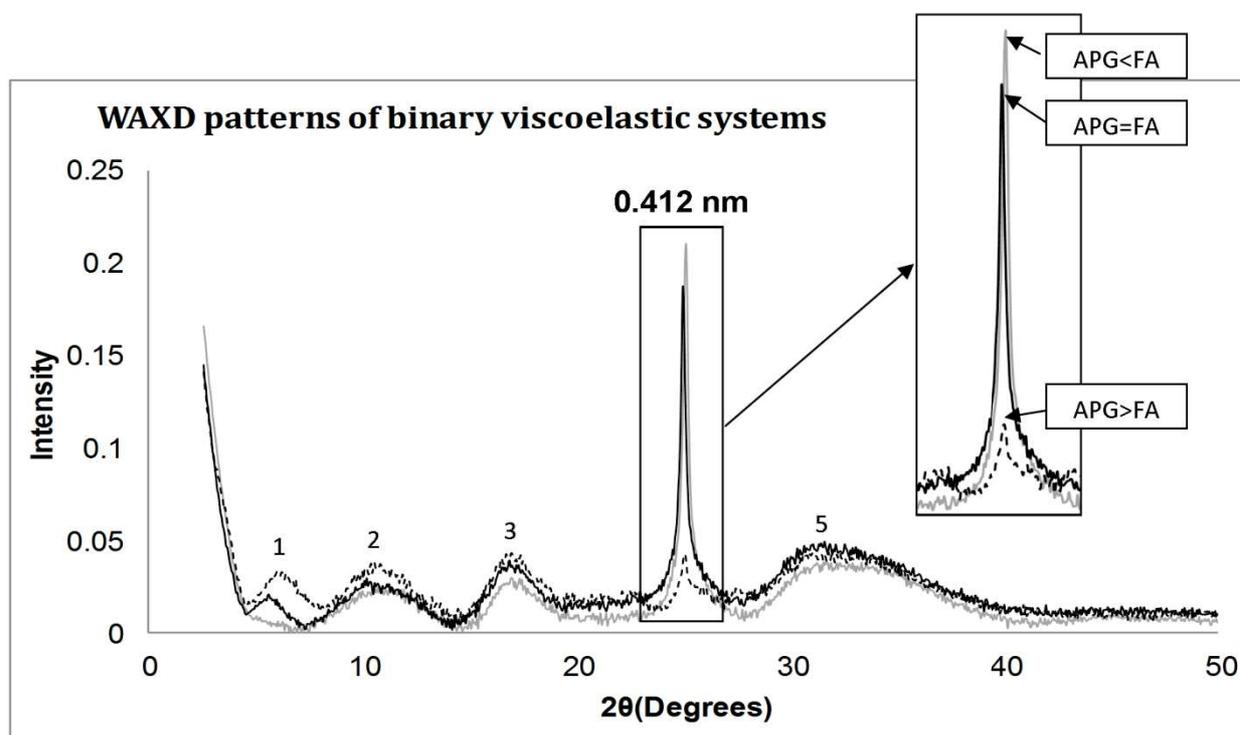


Figure 6. WAXD patterns of binary systems at 10% of the mixed emulsifier

Fig.6 shows the results of the WAXD analysis for three ratios, APG<FA; APG=FA; APG>FA, at 10% of emulsifier. The amorphous part was subtracted from the diffractogram and five most important peaks were then evidenced. The corresponding distances were then calculated via the Bragg's law (Table 2).

Table 2. Measured repeated distances d (nm) of the peaks presented in Fig.6

Peak	1	2	3	4	5
Measured repeated distance d (nm)	1.72	0.93	0.62	0.412	0.345

Four peaks (1, 2, 3 and 5) can be described as diffuse halos thus illustrating a mainly amorphous like organization. This can be due to the matrix of the sample, containing mostly water as a solvent.

Valoppi *et al.* [44] identified the sharp peaks corresponding to fatty alcohol C₁₈OH at 0.42 nm and 0.41 nm, and the peak corresponding to C₁₆OH at 0.418 nm for pure raw materials. Moreover, the authors proposed the X-rays diffraction patterns for the binary systems containing fatty alcohols and peanut oil as a solvent. In case of low fatty alcohol concentration in the oil (5%), a diffuse halo was observed between 15° and 25°, similar to one peak observed in the present study (peak 3).

The most important differences between the samples can be observed at 0.412 nm (peak 4), corresponding to α -gel as reported in the literature [18,45]. Its quantity significantly decreases when the hexagonal phase is reached for APG>FA.

The previous results from oscillatory test showed the lamellar behaviour of the intermediate phase, which is confirmed by WAXD. For APG=FA (50/50), the peak corresponding to α -gel remains present with an intensity similar to the one corresponding to APG<FA (20/80). These last results suggest the idea of interdependency between the ratio of fatty alcohol and the lamellar phase formation; it should represent at least 50% of the mixed surfactant, to form α -gel in auto-emulsions.

The lamellar liquid phase (L _{α}), which is normally represented by a diffuse halo with its centre at 0.45nm [18,46], was not observed on the diffractogram. This may be explained either by the overlapping of the signal at 0.45 nm with the intense peak at 0.412 nm or by the absence of lamellar liquid phase in such systems only consisting of surfactant and water. In this case, the second hypothesis proposed for the explanation of the rheological behaviour of APG=FA ratio is more likely to be true: at this ratio, there is a transition between the hexagonal phase towards α -gel, without passing through the lamellar liquid crystal phase formation.

In the literature, the α -crystalline hexagonal formations are described by the diffraction spacing equal to 0.406 nm and 0.357 nm [47]. In our case, these two spacings are not clearly marked, suggesting the possible existence of hexagonal phase more in the liquid-like state. Consequently, a closer observation of WAXD results indicated that the hexagonal packing of APG molecules is rearranged into α -gel by adding the fatty alcohol with the same chain length, making the system more viscoelastic and consistent. This is due to the specific molecular organization inside the α -gel (Fig.7), with rigid, trans ordered alkyl chains (with only rotational freedom) and hexagonal mode of chains packaging [18,47].

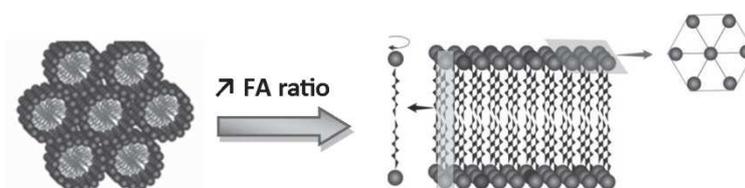


Figure 7. Reorganisation of hexagonal packing of APG molecules into α -gel by adding fatty alcohol of the same chain length

4. Conclusion

The aim of this study was to investigate the phase behaviour of the C₁₆C₁₈ polyglucoside emulsifier coupled to C₁₆C₁₈ fatty alcohol as a co-surfactant. A certain number of studies were already exposed in the literature considering the investigation of APG behaviour alone or coupled to the fatty alcohol [14,16,32,36,48,49]. But in our case the C₁₆C₁₈APG/ C₁₆C₁₈FA mixed emulsifier is produced from the natural source, so the understanding of its phase behaviour becomes more difficult due to its complex composition.

Depending on the APG/FA ratio and its concentration in solution different structures were described. A narrow instability zone, corresponding to a very small amounts of surfactant, evolves towards the α -gel (L _{β}) for the emulsifier with high fatty alcohol content (APG<FA), or passes through the micellar solution (L_i) towards the hexagonal phase (H_i), for the surfactant ratio dominated by APG (APG>FA). In addition, between the two zones corresponding to lamellar and hexagonal liquid crystals, a transition region prevails; it is characterized by the changes in the lamellar phase properties; this corresponds to α -gel conversion to hexagonal packing when the necessary APG content ratio is reached.

In APG/FA mixed emulsifier, fatty alcohol plays a crucial role in lamellar phase formation. At 50 APG/50 FA ratio, fatty alcohol molecules owning a small hydrophilic head are easily arranged in bilayers between the APG molecules to form the lamellar organization. Next, by increasing the FA ratio, a specific system is obtained. Once the fatty alcohol is in excess, it plays the role of the pseudo droplets, surrounded by the lamellar gel. It draws consequently a specific pattern under the polarized light called Maltese Crosses.

From the fundamental and industrial point of views, these results demonstrate how controlling the ratio of a given emulsifier/co-emulsifier mixture offers the possibility to control the liquid crystalline form(s) of the system. This work brings complementary data when comparing to the literature dealing with the similar emulsifier at a fixed ratio. It helps the understanding of the phenomena happening at the structural, microscopic and macroscopic level governed by the mixed emulsifier.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work has been carried out in the context of the ALGRAAL, selected as Project of Excellence by the General Directorate for Competitiveness Industry and Services (DGCIS) in the 16th Appel FUI (Fonds Unique Interministériel). The authors gratefully acknowledge the financial support of the FUI and the Région Normandie.

References

- [1] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, 2012.
- [2] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- [3] E. Dickinson, D.J. McClements, *Advances In Food Colloids*, Springer Science & Business Media, 1995.
- [4] B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Wiley, 2000.
- [5] T.F. Tadros, *Applied Surfactants: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, 2006.
- [6] T.F. Tadros, *Phase Behaviour of Surfactant Systems*, in: *Appl. Surfactants*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005: pp. 53–72. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527604812.ch3/summary> (accessed June 10, 2016).
- [7] P.J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*, CRC Press, 1997.
- [8] A.M.F. Neto, S.R.A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals : Phase Transitions and Structural Properties.*, Oxford University Press, 2005.
- [9] C. Rodriguez, H. Kunieda, *Phase behaviour and microstructure of liquid crystals in mixed surfactant systems*, in: *Mix. Surfactant Syst. Second Ed.*, CRC Press, 2004.
- [10] Catherine LeHen-Ferrenbach, Karlheinz Hill, *Sugar-Based Surfactants for Consumer Products and Technical Applications*, in: *Sugar-Based Surfactants*, CRC Press, 2008. <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420051674.ch1> (accessed December 2, 2015).
- [11] S. Savic, G. Vuleta, R. Daniels, C.C. Müller-Goymann, *Colloidal microstructure of binary systems and model creams stabilized with an alkylpolyglucoside non-ionic emulsifier*, *Colloid Polym. Sci.* 283 (2004) 439–451. doi:10.1007/s00396-004-1174-4.
- [12] A.C.P. Duncke, T.O. Marinho, C.N. Barbato, G.B. Freitas, M.C.K. de Oliveira, M. Nele, *Liquid Crystal Observations in Emulsion Fractions from Brazilian Crude Oils by Polarized Light Microscopy*, *Energy Fuels.* 30 (2016) 3815–3820. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02943.
- [13] S. Savic, M. Lukic, I. Jaksic, S. Reichl, S. Tamburic, C. Müller-Goymann, *An alkyl polyglucoside-mixed emulsifier as stabilizer of emulsion systems: The influence of colloidal structure on emulsions skin hydration potential*, *J. Colloid Interface Sci.* 358 (2011) 182–191. doi:10.1016/j.jcis.2011.02.049.
- [14] M. Lukic, I. Jaksic, V. Krstonosic, N. Cekic, S. Savic, *A combined approach in characterization of an effective w/o hand cream: the influence of emollient on textural, sensorial and in vivo skin performance*, *Int. J. Cosmet. Sci.* 34 (2012) 140–149. doi:10.1111/j.1468-2494.2011.00693.x.
- [15] D.B. Markovic, M. Tasic-Kostov, M. Lukic, T. Isailovic, V. Krstonosic, R. Daniels, S. Savic, *Physicochemical Characterization and in vivo Skin Performance of a Novel Alkyl Polyglucoside Emulsifier in Natural Cosmetic Cream-Bases*, *Tenside Surfactants Deterg.* 51 (2014) 133–145. doi:10.3139/113.110294.
- [16] G. Platz, C. Thunig, J. Pölicke, W. Kirchhoff, D. Nickel, *Phase behaviour of alkyl polyglucosides in combination with fatty alcohols and alkyl sulphates*, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 88 (1994) 113–122. doi:10.1016/0927-7757(94)80091-X.
- [17] C.C. Müller-Goymann, *Liquid Crystals in Drug Delivery*, in: J. Swarbrick, J.C. Boylan (Eds.), *Encycl. Pharm. Technol. Vol. 20 - Suppl. 3*, CRC Press, 2000.
- [18] C.E. Fairhurst, S. Fuller, J. Gray, M.C. Holmes, G.J.T. Tiddy, D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Lyotropic Surfactant Liquid Crystals*, in: *Handb. Liq. Cryst. Set*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998: pp. 341–392. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527619276.ch7d/summary> (accessed July 27, 2016).
- [19] A. Tardieu, V. Luzzati, F.C. Reman, *Structure and polymorphism of the hydrocarbon chains of lipids: A study of lecithin-water phases*, *J. Mol. Biol.* 75 (1973) 711–733. doi:10.1016/0022-2836(73)90303-3.
- [20] G.M. Eccleston, *D. Ofpharmacy, Multiple-phase oil-in-water emulsions*, *J Soc Cosmet Chem.* (1990) 122.
- [21] S. Fukushima, M. Yamaguchi, F. Harusawa, *Effect of cetostearyl alcohol on stabilization of oil-in-water emulsion: II. Relation between crystal form of the alcohol and stability of the emulsion*, *ResearchGate.* 59 (1977) 159–165. doi:10.1016/0021-9797(77)90350-2.
- [22] H. Junginger, A.A.M.D. Akkermans, W. Heering, *The ratio of interlamellarly fixed water to bulk water in O in W creams*, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 35 (1984) 45–57.

- [23] M.A. Siddig, S. Radiman, S.V. Muniandy, L.S. Jan, Structure of cubic phases in ternary systems Glucopone/water/hydrocarbon, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 236 (2004) 57–67. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.01.023.
- [24] D. Bais, A. Trevisan, R. Lapasin, P. Partal, C. Gallegos, Rheological characterization of polysaccharide–surfactant matrices for cosmetic O/W emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 290 (2005) 546–556. doi:10.1016/j.jcis.2005.04.044.
- [25] L. Gilbert, V. Loisel, G. Savary, M. Grisel, C. Picard, Stretching properties of xanthan, carob, modified guar and celluloses in cosmetic emulsions, *Carbohydr. Polym.* 93 (2013) 644–650. doi:10.1016/j.carbpol.2012.12.028.
- [26] W.E. Rochefort, S. Middleman, Rheology of Xanthan Gum: Salt, Temperature, and Strain Effects in Oscillatory and Steady Shear Experiments, *J. Rheol.* 31 (1987) 337–369. doi:10.1122/1.549953.
- [27] K. Hyun, S.H. Kim, K.H. Ahn, S.J. Lee, Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 107 (2002) 51–65. doi:10.1016/S0377-0257(02)00141-6.
- [28] K. Hyun, J.G. Nam, M. Wilhellm, K.H. Ahn, S.J. Lee, Large amplitude oscillatory shear behavior of PEO-PPO-PEO triblock copolymer solutions, *ResearchGate.* 45 (2006) 239–249. doi:10.1007/s00397-005-0014-x.
- [29] J. Munoz, C. Gallegos, V. Flores, Structure and rheology in surfactant systems : relationship between structure and rheological behaviour in surfactant water systems, *Tenside Surfactants Deterg.* 28 (1991) 204–207.
- [30] D. Nickel, T. Förster, W.V. Rybinski, Physicochemical Properties of Alkyl Polyglycosides, in: K. Hill, W. von Rybinski, G. Stoll (Eds.), *Alkyl Polyglycosides*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1996: pp. 39–69. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527614691.ch4/summary> (accessed July 29, 2016).
- [31] B. Hoffmann, G. Platz, Phase and aggregation behaviour of alkylglycosides, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6 (2001) 171–177. doi:10.1016/S1359-0294(01)00075-9.
- [32] M.W. Sulek, T. Wasilewski, Tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglucosides, *Wear.* 260 (2006) 193–204. doi:10.1016/j.wear.2005.02.047.
- [33] Y. An, J. Xu, J. Zhang, C. Hu, G. Li, Z. Wang, Z. Wang, X. Zhang, L. Zheng, Studies on the phase properties of lyotropic liquid crystals of Brij35/sodium oleate/oleic acid/water system: By means of polarizing microscope, SAXS, 2H-NMR and rheological methods, *Sci. China Ser. B Chem.* 49 (2006) 411–422. doi:10.1007/s11426-006-2018-5.
- [34] T. Scharf, *Polarized Light in Liquid Crystals and Polymers*, John Wiley & Sons, 2007.
- [35] M. Włodzimierz Sulek, A. Bak, The Effect of Liquid Crystalline Structures on Antiseizure Properties of Aqueous Solutions of Ethoxylated Alcohols, *Int. J. Mol. Sci.* 11 (2010) 189–205. doi:10.3390/ijms11010189.
- [36] S. Savić, M. Savić, S. Tamburić, G. Vuleta, S. Vesić, C.C. Müller-Goymann, An alkylpolyglucoside surfactant as a prospective pharmaceutical excipient for topical formulations: The influence of oil polarity on the colloidal structure and hydrocortisone in vitro/in vivo permeation, *Eur. J. Pharm. Sci.* 30 (2007) 441–450. doi:10.1016/j.ejps.2007.01.006.
- [37] C. Li, J. He, J. Liu, Z. Yu, Q. Zhang, C. He, W. Hong, Self-assembly of lyotropic liquid crystal phases in ternary systems of 1,2-dimethyl-3-hexadecylimidazolium bromide/1-decanol/water, *J. Colloid Interface Sci.* 342 (2010) 354–360. doi:10.1016/j.jcis.2009.10.067.
- [38] X.-W. Li, J. Zhang, B. Dong, L.-Q. Zheng, C.-H. Tung, Characterization of lyotropic liquid crystals formed in the mixtures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide/p-xylene/water, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 335 (2009) 80–87. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.10.031.
- [39] G. Montalvo, M. Valiente, E. Rodenas, Rheological Properties of the L Phase and the Hexagonal, Lamellar, and Cubic Liquid Crystals of the CTAB/Benzyl Alcohol/Water System, *Langmuir.* 12 (1996) 5202–5208. doi:10.1021/la9515682.
- [40] F. Cordobés, J. Muñoz, C. Gallegos, Linear Viscoelasticity of the Direct Hexagonal Liquid Crystalline Phase for a Heptane/Nonionic Surfactant/Water System, *J. Colloid Interface Sci.* 187 (1997) 401–417. doi:10.1006/jcis.1996.4707.
- [41] M.A. Siddig, S. Radiman, L.S. Jan, S.V. Muniandy, Rheological behaviours of the hexagonal and lamellar phases of glucopone (APG) surfactant, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 276 (2006) 15–21. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.10.004.
- [42] Z. Németh, L. Halász, J. Pálinkás, A. Bóta, T. Horányi, Rheological behaviour of a lamellar liquid crystalline surfactant–water system, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 145 (1998) 107–119. doi:10.1016/S0927-7757(98)00576-7.

- [43] M. Zheng, Z. Wang, F. Liu, Q. Mi, J. Wu, Study on the microstructure and rheological property of fish oil lyotropic liquid crystal, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 385 (2011) 47–54. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.05.040.
- [44] F. Valoppi, S. Calligaris, A.G. Marangoni, Phase Transition and Polymorphic Behavior of Binary Systems Containing Fatty Alcohols and Peanut Oil, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 4209–4215. doi:10.1021/acs.cgd.6b00145.
- [45] D. Kalnin, G. Garnaud, H. Amenitsch, M. Ollivon, Monitoring fat crystallization in aerated food emulsions by combined DSC and time-resolved synchrotron X-ray diffraction☆, *Food Res. Int.* 35 (2002) 927–934. doi:10.1016/S0963-9969(02)00155-2.
- [46] K. Larsson, Crystal and liquid crystal structures of lipids, in: *Food Emuls.*, Marcel Dekker Incorporated, 1976: pp. 39–66.
- [47] G.M. Eccleston, M.K. Behan-Martin, G.R. Jones, E. Towns-Andrews, Synchrotron X-ray investigations into the lamellar gel phase formed in pharmaceutical creams prepared with cetrimide and fatty alcohols, *Int. J. Pharm.* 203 (2000) 127–139.
- [48] D. Balzer, Alkyl polyglucosides, in: I.D. Robb (Ed.), *Spec. Surfactants*, Springer Netherlands, 1997: pp. 169–207. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-009-1557-2_7 (accessed January 30, 2015).
- [49] W. von Rybinski, Alkyl glycosides and polyglycosides, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1 (1996) 587–597. doi:10.1016/S1359-0294(96)80096-3.

3 Focus sur la microscopie : informations complémentaires sur les systèmes liquides et les systèmes semi-solides

3.1 Systèmes liquides

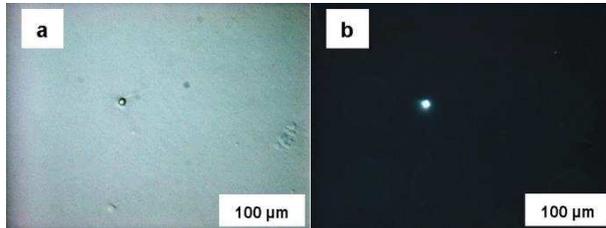


Figure 82. Observations microscopiques sous la (a) lumière blanche et (b) polarisée des systèmes liquides contenant APG > AG

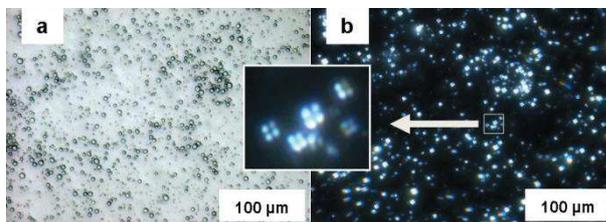


Figure 83. Observations microscopiques sous la (a) lumière blanche et (b) polarisée des systèmes liquides contenant APG < AG

L'aspect visuel des systèmes binaires a joué un rôle non négligeable dans la caractérisation des systèmes formulés. Dans le premier cas, il s'agit d'une solution presque transparente, jaunâtre à cause de la couleur jaune des APG. Dans le deuxième cas, l'obtention des solutions blanches et liquides, mais opaques a indiqué la formation des systèmes similaires aux ceux de type émulsion. La microscopie a donc confirmé cette hypothèse.

Les premières conclusions sur l'appartenance des systèmes liquides (APG > AG) aux solutions micellaires ont été

confirmées par les micrographes sous la lumière blanche et polarisée (**Figure 82**), car aucun objet n'a été observé sur le micrographe (Platz et al., 1994). Au contraire, les systèmes liquides contenant plus d'alcool gras (**Figure 83**) ont formé des pseudo-gouttelettes d'alcool gras, visibles sous la lumière polarisée en tant que Croix de Malte.

Malgré la présence des phases lamellaires, les systèmes s'avèrent instables. Une déstabilisation par crémage est observée dans ces cas. Les deux phases ainsi formées ont été analysées par la microscopie sous la lumière blanche et polarisée (**Figure 84**). Selon la bibliographie, la stabilité d'un système peut être assurée par la formation des phases lamellaires par l'alcool cétearylique d'une façon générale (Fukushima et al., 1977). En même temps, le tensioactif hydroxystearyl alcohol & hydroxystearyl glucoside à 3% forme des systèmes moins stables dans le temps que les émulsions contenant le cetearyl alcohol/cetearyl glucoside à 10% (Markovic et al., 2014; Vucinic-Milankovic et al., 2003), pour lesquelles le gel cristallin avec sa bicouche lipidique « lie » de plus en plus d'eau libre, ce qui améliore la stabilité des émulsions. Donc, en s'appuyant sur les données bibliographiques et nos résultats nous pouvons conclure que la présence des cristaux liquides n'est pas le garant de la stabilité du système. Ainsi, la quantité de tensioactif formant des cristaux liquides doit être suffisante pour créer un réseau dans l'intégralité de l'échantillon afin que la stabilité soit assurée.

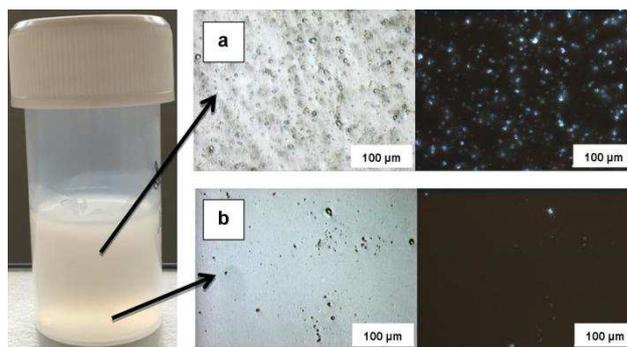


Figure 84. Déstabilisation par crémage des auto-émulsions aux faibles concentrations. Micrographes sous la lumière blanche et polarisée de la phase (a) supérieure et (b) inférieure.

Selon Tadros (2013), le crémage résulte de forces externes habituellement gravitationnelles ou centrifuges. Lorsque ces forces excèdent le mouvement thermique des gouttelettes (mouvement Brownien), un gradient de concentration s'accumule dans le système avec les plus grosses gouttelettes se déplaçant plus rapidement vers le haut (car leur densité est inférieure à celle du milieu) du récipient. Dans les cas limites, les gouttelettes peuvent former un réseau compact (aléatoire ou ordonné) en haut du système, avec le reste du volume occupé par la phase liquide continue.

De cette manière, toutes les croix de Malte ont été concentrées dans la phase supérieure du système instable, au-dessus de l'eau. L'épaisseur de cette phase augmente avec la concentration du tensioactif mixte dans la solution. Les solutions micellaires en revanche, étaient stables tout au long de l'étude.

3.2 Systèmes semi-solides

Les micrographes représentés sur la **Figure 85** donnent des informations complémentaires à celles évoquées dans la publication. Elles représentent l'évolution des structures formées par le tensioactif à 10% en fonction du ratio APG/AG allant de 84.5/15.5 jusqu'à 20/80. A 10% de tensioactif nous observons comment l'addition de l'alcool gras dans l'APG provoque l'évolution des cristaux liquides de type hexagonal (84.5/15.5 \rightarrow 60/40), représentées sous la lumière polarisée par des structures biréfringentes non géométriques (An et al., 2006) vers les phases lamellaires, représentées par les stries huileux (50/50) et des Croix de Malte (20/80). Les pseudo-gouttelettes formées par des systèmes riches en alcools gras sont similaires aux émulsions classiques en termes de tailles des gouttelettes ($\sim 0,3 - 0,5 \mu\text{m}$ en nombre et $30 \mu\text{m}$ en volume).

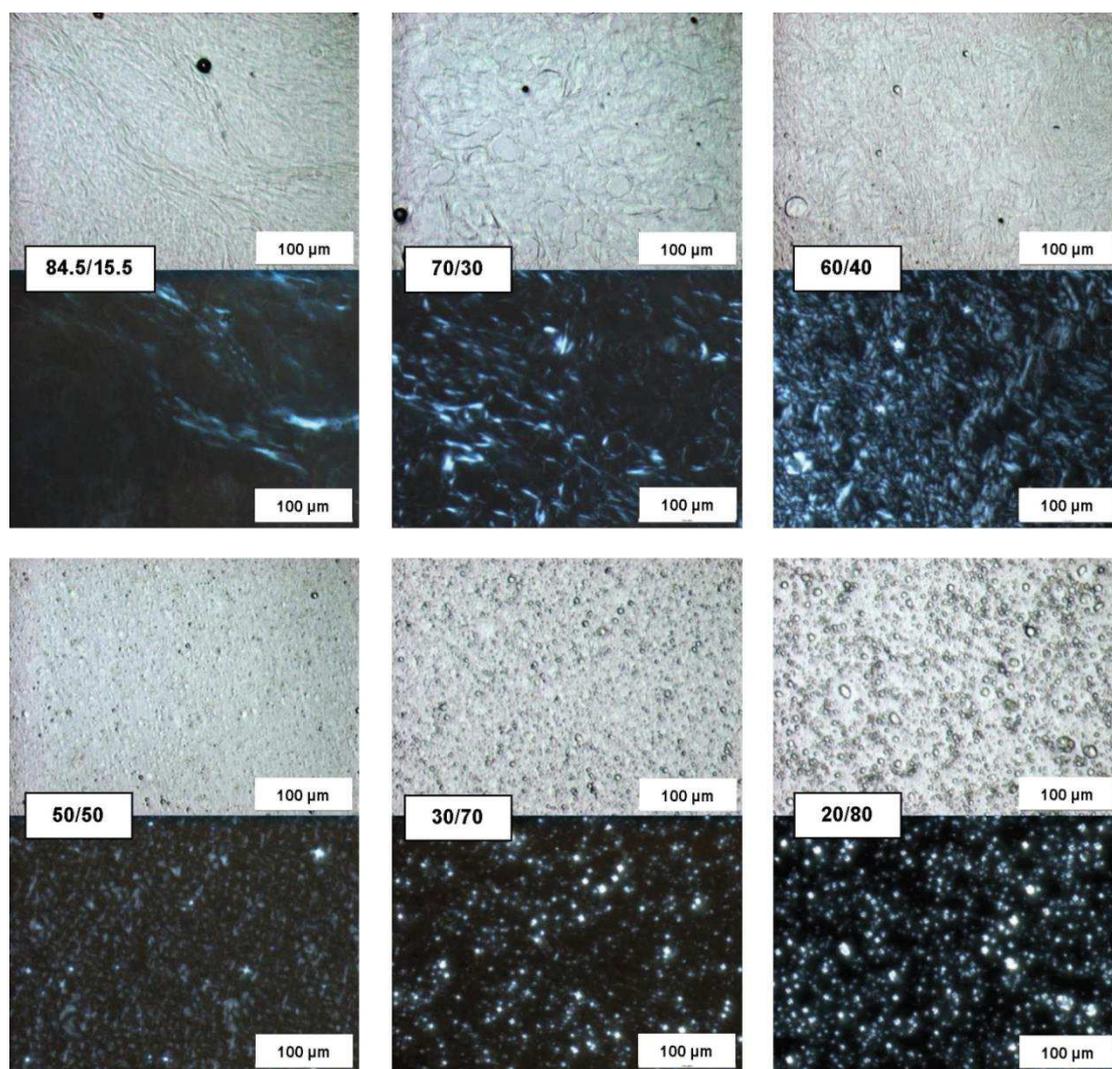


Figure 85. Micrographes sous la lumière blanche et polarisée du surfactant mixte à 10% en fonction des ratios APG/AG

En ce qui concerne les systèmes à 30% de tensioactif, ils sont biréfringents sous la lumière polarisée, ce qui confirme la formation des cristaux liquides dans tous les cas (Scharf, 2007). Nous pouvons observer que l'amplification de la biréfringence a eu lieu lors du passage de 10% vers 30% de tensioactif. Trois types de structures peuvent être classés de la façon suivante :

- APG>FA (**Figure 86a**): structures asymétriques, correspondant aux phases hexagonales, comme indiqué dans la littérature (Wlodzimierz Sulek and Bak, 2010);
- APG<FA (**Figure 86b**): présence des cristaux lamellaires, représentés par des croix de Malte (Savic et al., 2009; Savić et al., 2007);
- APG=FA (**Figure 86c**): mélange des croix de Malte déformées et des structures asymétriques, qui illustre la coexistence de la phase lamellaire (sphérulites et stries huileuses (Li et al., 2010, 2009)) et probablement la phase hexagonale. Ce ratio peut

être considéré comme la frontière entre les deux types de phases liquides cristallines existantes dans le système.

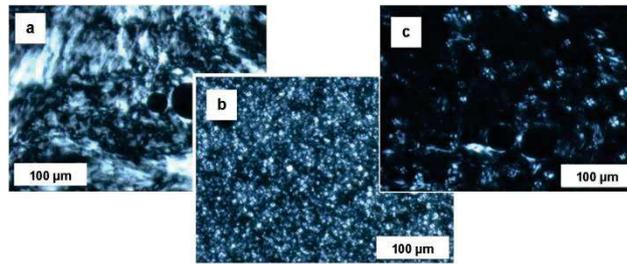


Figure 86. Micrographes sous la lumière polarisée des systèmes binaires à 30% de tensioactif mixte (a) $APG > FA$; (b) $APG < FA$; (c) $APG = FA$

Dans un premier temps, toutes les informations collectées pendant cette étape ont été représentées via le diagramme de phase ternaire (**Figure 87**)

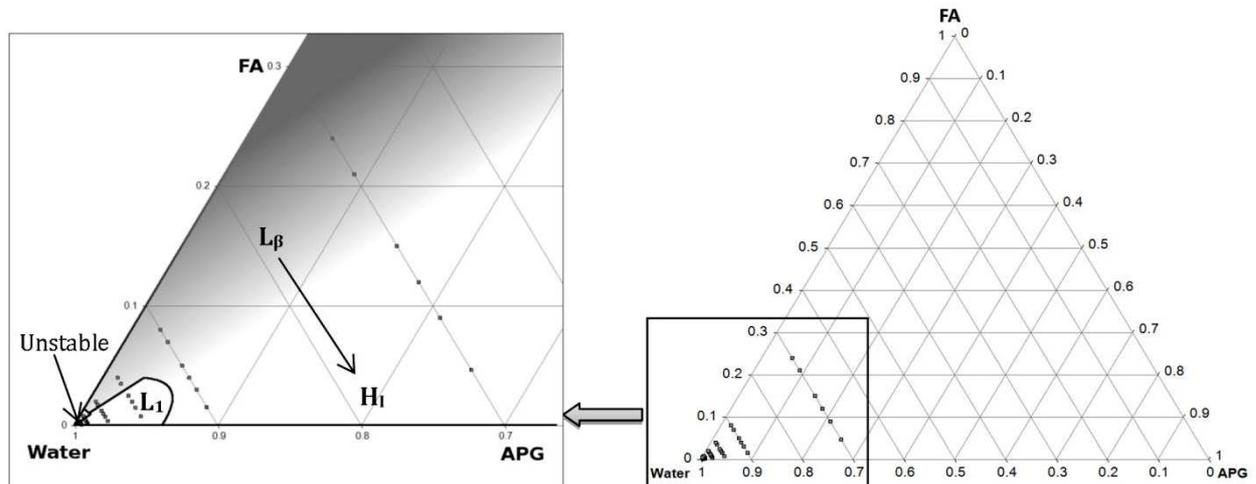


Figure 87. Diagramme de phase ternaire du tensioactif mixte APG/AG. L_1 – solutions micellaires; H_1 phase hexagonale, L_β – phase lamellaire.

Cette représentation est souvent utilisée pour exprimer le comportement d'un tensioactif dans des systèmes ternaires. Dans notre cas, cette représentation néglige les points aux faibles concentrations étudiées. Pour donner un poids équivalent à chaque point analysé, la représentation en deux dimensions a été utilisée dans la publication. De cette manière, l'axe des abscisses représente le changement du ratio APG/AG, alors que l'axe des ordonnées traduit la valeur de la concentration du tensioactif dans les systèmes binaires.

Ces résultats montrent comment la maîtrise du rapport émulsionnant / co-émulsionnant donne la possibilité de contrôler les formes liquides cristallines du système. Ce travail donne des éléments de compréhension quant à l'interface entre le fondamental et l'industriel. Plus concrètement, une expertise du comportement d'un tensioactif est réalisée soit via la construction d'un diagramme de phase classique (Balzer, 1997) dans des conditions de formulation ou des concentrations non transposables à une application réelle ; soit dans le domaine applicatif, mais souvent à un ratio et une concentration APG/AG fixe (Savic et al.,

2004). Donc, notre travail a apporté beaucoup d'informations fondamentales quant au tensioactif mixte cetearyl alcohol/cetearyl glucoside, son comportement en solution, l'apport de chaque constituant dans la formation des cristaux liquides, mais avec un mode de formulation et des concentrations facilement utilisables dans le cadre d'une application réelle.

4 Conclusion du chapitre

L'objectif de cette étape était la compréhension du comportement du tensioactif mixte alkyl polyglucoside/alcool gras dans des systèmes binaires via la construction du diagramme de phase.

Une série de solutions a été préparée en faisant varier le ratio APG/AG du tensioactif mixte, ainsi que sa concentration dans l'eau. Les ratios testés d'APG/AG évoluaient du 84.5/1.5 vers 20/80 et les concentrations analysées étaient comprises entre 0,5% et 30%. Différentes structures ont ensuite été obtenues. Une zone d'instabilité étroite, correspondant à une très faible quantité de tensioactif, évolue vers l' α -gel (L_{β}) pour l'émulsifiant à forte teneur en alcool gras (APG <AG), ou traverse la solution micellaire (L_1) vers la phase hexagonale (H_1), pour le rapport dominé par l'APG (APG > AG). De plus, entre les deux zones correspondant aux cristaux liquides lamellaires et hexagonaux, une région de transition domine. Elle est caractérisée par les changements dans les propriétés de la phase lamellaire, dus à la conversion de l' α -gel vers une organisation hexagonale lorsque la quantité nécessaire d'APG est atteinte. En plus, un terme spécifique "auto-émulsion" a été introduit pour décrire les matrices formées par les systèmes binaires contenant APG <AG. Dans ces systèmes, l'alcool gras est en excès et forme des pseudo-gouttelettes.

La présence des cristaux liquides a été révélée par la microscopie optique sous la lumière polarisée. Les conformations anisotropes observées correspondaient à la phase lamellaire, à la phase hexagonale et à la coexistence des phases lamellaire et hexagonale, principalement pour les échantillons les plus concentrés. Ces structures ont été caractérisées au niveau moléculaire par la diffraction des rayons X à grand angle et leur comportement macroscopique a été étudié par des tests rhéologiques. Deux observations principales ont ensuite été faites: la variation de la concentration en tensioactif favorise la transition entre la région micellaire vers la zone de formation de cristaux liquides, alors que le rapport APG/AG influence la formation des phases hexagonales (APG > FA) ou lamellaires (APG < FA).

Dans l'émulsifiant mixte APG/AG, l'alcool gras joue un rôle crucial dans la formation de la phase lamellaire. Pour le ratio 50/50, les molécules d'alcool gras, qui possèdent une petite tête hydrophile, sont facilement organisées en bicouches entre les molécules d'APG pour former des structures lamellaires. Ensuite, l'augmentation du ratio de l'alcool gras favorise la formation des pseudo-gouttelettes, entourées par le gel lamellaire. Ces structures spécifiques peuvent facilement être repérées sous la lumière polarisée étant représentées par des Croix de Malte.

CHAPITRE 2 : INFLUENCE DE LA PHASE HUILEUSE SUR LES PROPRIETES EN EMULSION (AXE 2)

1 Systèmes binaires versus émulsions. Changement des propriétés du système

Une fois le diagramme de phase établi, nous nous sommes orientés vers la formulation et l'analyse des systèmes de type émulsion. L'intérêt de cette partie consiste en la compréhension du comportement du tensioactif mixte APG/AG en présence d'un émollient cosmétique. Dans la partie bibliographie, un certain nombre d'exemples a été cité, questionnant l'effet de la phase grasse sur le tensioactif mixte de type APG/AG (Lukic et al., 2012; Savic et al., 2011, 2004). Mais dans le cadre de cet axe, nous voudrions approfondir et compléter les données de la littérature par une analyse très détaillée de chaque émollient choisi pour l'étude et une interprétation des interactions émollient – tensioactif mixte individuellement pour chaque émollient.

Dans un premier temps, nous avons décidé de travailler avec le ratio APG/AG de 20/80. Ce choix a été dicté par le désir de travailler avec des phases lamellaires formées par ce ratio, car elles possèdent un effet hydratant (Junginger, 1997) et non irritant (Mehling et al., 2007) sur la peau.

Afin de former les phases lamellaires dans le système, qui assurent une bonne stabilité des matrices, nous avons choisi de réaliser des émulsions à 5% et 10% de tensioactif. Cette concentration, certainement supérieure à une utilisation classique dans des émulsions cosmétiques, était nécessaire pour mettre en exergue l'effet de l'interaction tensioactif-émollient.

La formule est très simple, elle est composée seulement de l'eau, du tensioactif mixte à un ratio fixe et de l'émollient (Voir partie Matériels et Méthodes). Cette maîtrise des propriétés de chaque constituant rendra la compréhension et l'explication des phénomènes observés plus facile.

L'effet de l'ajout de l'émollient sur les propriétés physico-chimiques des systèmes contenant l'émulsifiant mixte APG/AG a fait l'objet d'une publication acceptée. Celle-ci décrit les émollients choisis pour cette étape, ainsi que les conséquences de leur utilisation dans des systèmes de type émulsion.

2 Influence de la structure de l'émollient sur les propriétés des émulsions contenant des phases lamellaires

« Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals »

Terescenco, D., Picard, C., Clemenceau, F., Grisel, M., Savary, G., 2017. Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.017>



Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa



Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals

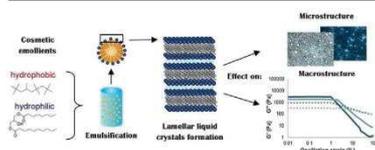


Daria Terescenco^a, Celine Picard^a, Florence Clemenceau^b, Michel Grisel^a, Geraldine Savary^{a,*}

^a Normandie Univ, UNIHAVRE, FR 3038 CNRS, URCOM, 76600 Le Havre, France

^b Direction Innovation - UID Excipients SEPPIC, 127 Chemin de la Poudrerie, 81105 Castres Cedex, France

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Emollient
Interfacial tension
Lamellar liquid crystals
 α -gel
Alkylpolyglucoside
Surfactant

ABSTRACT

In the present study the effect of cosmetic emollients (oils and esters) varying from their chemical structure on the lamellar liquid crystals organization has been investigated. The cetearyl alcohol/cetearyl glucoside emulsifier, known for its ability to form lamellar phases was used at a level of 10% in emulsions. At this high concentration a strong lamellar network is formed. Also, each of the seven selected emollients was incorporated at level of 20%, as for a classical cosmetic emulsion. These quantities were necessary in order to assure the presence of lamellar phases in all the samples and to amplify the impact of the emollient on the structural organization of the surfactant. Additionally, a control sample was formulated, containing only emulsifier and water. Emollients were divided as a function of their chemical structure in group A (without heteroatom) and B (with heteroatom). They were first described as a function of the interfacial tension against water, in order to classify them according to their hydrophobicity.

The presence of the lamellar phases in all samples was confirmed by means of optical microscopy under polarized light, and then the differences between emulsions physical properties were evidenced by static light scattering and rheological measurements. It was shown that use of A group emollients induces larger droplets size and, respectively, more elastic behavior to the emulsions. This phenomenon is related to the lamellar organization, which is dominated by α -gel for A group oils and by lamellar liquid crystals combined to α -gel for B group emollients, as showed through wide angle X-ray diffraction technique. Moreover, the influence of such structures on usage properties of emulsions was characterized via thermal analyses and spreadability tests.

1. Introduction

An emulsion is a system in which very fine droplets of a liquid are

dispersed in a second liquid, the two liquids being partially or totally immiscible [1]. When considering cosmetic emulsions, which have esthetic standards to complete (texture, consistency, convenience to

Abbreviations: APG, alkyl polyglucoside; APG/FA, alkyl polyglucoside/fatty alcohol; CIFA, Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association; DSC, differential scanning calorimetry; HLB, hydrophilic-lipophilic balance; HPLC, high-performance liquid chromatography; PMMA, poly(methyl methacrylate); SLS, static light scattering; TDS, technical data sheet; WAXD, wide-angle X-ray diffraction

* Corresponding author.

E-mail addresses: daria.terescenco@univ-lehavre.fr (D. Terescenco), celine.picard@univ-lehavre.fr (C. Picard), florence.clemenceau@airliquide.com (F. Clemenceau), michel.grisel@univ-lehavre.fr (M. Grisel), geraldine.savary@univ-lehavre.fr (G. Savary).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.017>

Received 29 September 2016; Received in revised form 17 August 2017; Accepted 17 August 2017

Available online 25 August 2017

0927-7757/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Abstract

In the present study the effect of cosmetic emollients (oils and esters) varying from their chemical structure on the lamellar liquid crystals organization has been investigated. The cetearyl alcohol/cetearyl glucoside emulsifier, known for its ability to form lamellar phases was used at a level of 10% in emulsions. At this high concentration a strong lamellar network is formed. Also, each of the seven selected emollients was incorporated at level of 20%, as for a classical cosmetic emulsion. These quantities were necessary in order to assure the presence of lamellar phases in all the samples and to amplify the impact of the emollient on the structural organization of the surfactant. Additionally, a control sample was formulated, containing only emulsifier and water. Emollients were divided as a function of their chemical structure in group A (without heteroatom) and B (with heteroatom). They were first described as a function of the interfacial tension against water, in order to classify them according to their hydrophobicity.

The presence of the lamellar phases in all samples was confirmed by means of optical microscopy under polarized light, and then the differences between emulsions physical properties were evidenced by static light scattering and rheological measurements. It was shown that use of A group emollients induces larger droplets size and, respectively, more elastic behavior to the emulsions. This phenomenon is related to the lamellar organization, which is dominated by α -gel for A group oils and by lamellar liquid crystals combined to α -gel for B group emollients, as showed through wide angle X-ray diffraction technique. Moreover, the influence of such structures on usage properties of emulsions was characterized via thermal analyses and spreadability tests.

1. Introduction

An emulsion is a system in which very fine droplets of a liquid are dispersed in a second liquid, the two liquids being partially or totally immiscible [1]. When considering cosmetic emulsions, which have esthetic standards to complete (texture, consistency, convenience to application, color, fragrance etc.), their composition becomes complex as consisting of several components like oil, water, surfactants, coloring agents, fragrances, preservatives, vitamins, etc. [2]. Each ingredient plays a role in the emulsion properties, making important the understanding of its individual properties, as well as the possible interactions that can be created with other ingredients.

Emollients are defined as “cosmetic ingredients which help to maintain the soft, smooth, and pliable appearance of the skin. Emollients function by their ability to remain on the skin surface or in the stratum corneum to act as lubricant, to reduce flaking, and to improve the appearance of the skin” by CTFA dictionary [3]. The first emollients for cosmetic use in the history were naturally occurring animal fats and vegetable oils.

Development of cosmetic industry required the improvement of the emollient’s quality through increasing the stability (use of the antioxidants), reducing the characteristic odor and increasing their diversity by chemical modification and preparation of derivatives [4].

Lipophilic emollients are one of the most commonly used ingredients in cosmetic emulsions [5], represented by oils and fats from natural origins or obtained by chemical synthesis. Function of their chemical structure, they are classified as “nonpolar” (paraffin’s and isoparaffin’s) and “polar” substances (esters and triglycerides), although this polarity parameter is seldom determined nor given [6].

Choosing the proper emollient for cosmetic formulation implies the necessity to understand its interaction with another main compound: the surfactant. Due to its amphiphilic structure, emulsifier molecule can form different structures in solutions, like liquid crystals, of hexagonal, lamellar or cubic type [7]. Liquid crystals possess liquid and solid properties at the same time as they are more organized than liquids, but less than solids [8], making them interesting for cosmetic use. Among other advantages, lamellar liquid crystals are similar to the *stratum corneum* lipidic structure [9] and they have a great skin hydration potential [10]. Also, liquid crystals can be involved in the emulsion stabilization process [11].

The APG (Alkyl PolyGlucoside) emulsifiers are able to form different structures, as it was showed by phases diagrams [12–14], from micelle towards lamellar phases. It is important to note that the formed structures are highly dependent on the chemical structure of APG (degree of polymerization, alkyl chain length, etc.). The situation changes, when a mixture of two surfactants is analyzed. In the cosmetic field, a mixture of two surfactants (of two different HLB values) is used in order to assure the better stability of emulsions. Meanwhile, adding a second molecule to the system surely changes its organization and a new phase diagram should be then established. Furthermore, a cosmetic emulsion should contain other ingredients in order to assure its sensorial properties. Consequently, the challenge of the research is to understand all the possible interactions between the surfactant

molecules and other ingredients, and describe the effect of these compilations on the emulsifier's phase diagram.

The present research focuses on the investigation of possible interactions between the surfactant known for the lamellar liquid crystals formation (alkyl polyglucoside/fatty alcohol) [10,15,16] combined with different kinds of emollients. First of all, seven emollients, well known in the cosmetic field, were selected and then described in terms of hydrophobicity, by measuring the interfacial tension versus water. Next, emulsions were formulated, containing 20% of emollient and 10% of emulsifier. The system was kept simple in order to highlight the interactions between the surfactant and the emollient. Two main objectives were then fixed. On the one hand, the effect of the emollient on the emulsions microstructure and macrostructure was described through droplets size and distribution measurements, rheological behavior determination, texture characterization, as well as thermal properties analyses. On the other hand, optical microscopy under polarized light, specific rheological tests and wide angle X-rays diffraction techniques were used to reveal the influence of the oil phase on the liquid crystals formation.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Cetearyl glucoside and cetearyl alcohol mixture, used as emulsifier, as well as the Phenoxyethanol and Methylparaben and Ethylparaben and Propylparaben and Butylparaben, used as preservative, were provided by SEPPIC, France. Seven emollients, liquid at room temperature and with similar viscosity, possessing different chemical structures, are presented in Table 1.

Table 1. INCI, trade name, the supplier, the codes and the viscosity values of seven chosen emollients

INCI	Trade name	Supplier	Codes	Viscosity (mPa.s) TDS
Mineral oil	Huile Codex AAB2	Aiglon	MO	33
Isohexadecane	Isohexadecane	IMCD	IHD	6-8
Ethylhexyl palmitate	DUB PO	Stearinerie Dubois	EHP	10-15
Ethylhexyl stearate	DUB SO	Stearinerie Dubois	EHS	14-16
Caprylic/Capric Triglyceride	Myritol 318	BASF	CCT	27-33
Propylene glycol dicaprylate/ dicaprinate	Myritol PC	BASF	PGDD	9-12
Cocoglycerides	Myritol 331	BASF	COCOG	43-48

2.2. Methods

2.2.1. Preparation of samples

Seven emulsions were prepared as presented in Table 2. A control sample was also formulated. The control contained 10% of the same emulsifier, preservative and water, without oil addition. However it presented the structure of an emulsion, since the fatty alcohol from the emulsifier played the role of the dispersed phase.

Table 2. Composition of the formulated systems

	Surfactant	Oil phase	Aqueous phase	Preservative
7 oil containing emulsions	10%	20%	69%	1%
Control sample	10%	-	89%	1%

Emulsions were prepared by heating 20% of the emollient and 10% of the emulsifier up to 75°C under mechanical stirring (400rpm), added to the water phase, also heated at 75°C. For the control sample, 10% of emulsifier were heated up to 75°C and then added to the water phase at 75°C. All the systems were then homogenized at 10,000 rpm during one minute using a T25 digital ultra-turrax (IKA, Freiburg, Germany) equipped with the dispersing head S25N-25F. Next, mixtures were cooled down to 30°C under stirring (400rpm), and then the preservative was added. Once prepared, the products were divided into three samples, stocked at 4°C, 40°C and ambient temperature, respectively, for stability monitoring.

2.2.2. Physical characterization of emollients

Density of each emollient was characterized with a portable densimeter Densito 30PX (Mettler Toledo, France).

Surface tension, as well as interfacial tension versus water, was measured with a Krüss K11 Tensiometer, using the Du Noüy ring method. A sufficient quantity of the emollient was introduced in the crystallizer to assure the height of the liquid equal to 11mm minimum for the surface tension measurement. For the interfacial tension, 11mm of water were covered with 11mm (at least) of emollient to allow the interface formation. For the interfacial measurement versus water, both, push and pull methods were applied, adapted to each emollient. Measurements were carried out in duplicate.

The values of the surface tension and the interfacial tension versus water of each emollient were then collected.

2.2.3. Optical microscopy

The emulsions microstructure was analyzed by means of a photomicroscope (Leica DMLP microscope) equipped with a camera: firstly, under the bright field and secondly, under the polarized light (using cross-polarizers) in order to investigate the presence of the liquid crystalline phase in each sample. Leica IM 1000 software was used to analyze the obtained micrographs.

2.2.4. Droplet size distribution

The emulsion droplets size were measured by static light scattering (SLS) using a laser diffraction particle size analyzer SALD-7500 nano (Shimadzu Co., Ltd, Japan) which is equipped with a violet semiconductor laser (405 nm) and a reverse Fourier optical system (the beam converge before encountering the sample). The emulsions were diluted in deionized water to achieve the absorption

parameter equal to 0.2. Once introduced in the batch cell (7 cm³), the emulsions were stirred during the measurement to assure a homogenous dispersion. The dilution was necessary for destroying the droplet network and having access to the individual droplet size, without affecting the droplet itself. Data was analyzed using installed software, Wing SALD II and the droplets mean values for each emulsion were acquired.

2.2.5. Rheological measurements

Continuous and oscillatory measurements were performed using a controlled stress rheometer (HR1, TA instruments). A cone-plate aluminum device was used, with a diameter of 40 mm, a cone angle of 1°59'38" and a gap of 47µm. All the measurements were carried out in duplicate at 25°C. For each test the sample was loaded with a spatula, and then the solvent trap was used to prevent sample drying. Once loaded, the samples were left at rest for two minutes prior to any measurement.

During continuous ramp testing, the flow properties were obtained by recording shear stress and viscosity at increasing shear rates ranging from 0.001 to 1000s⁻¹ (logarithmic mode) for 300s.

Linear viscoelastic region was obtained through oscillatory measurements conducted at 1Hz with an increasing strain from 0.1% to 100% (logarithmic mode). The frequency sweep ramp was performed from 0.1 to 10 Hz at a constant strain, which was determined within the previously marked linear viscoelastic region of each sample. Then, storage (G') and loss moduli (G''), and $\tan\delta$ (equal to ratio G''/G') were reported for the rheological characterization of investigated samples.

Measurements were carried out in duplicate.

2.2.6. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD)

Samples were analyzed in reflection mode by X-ray diffraction (XRD) using a PANalytical Xpert Powder diffractometer (PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands) with a CoK_α ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$) monochromatic radiation source, and operating voltage and current maintained at 40 kV and 40 mA, respectively. A 15 mm mask was used. The detector was a linear PIXcel1D detector. Data was acquired by steps of 0.02° for 2θ values ranging from 2 to 50°. The formulations were pressed under Capton foil, avoiding air bubbles.

From diffraction angle theta (θ) the interlayer spacing were calculated according to Bragg's law.

2.2.7. DSC - Differential scanning calorimetry

Emulsions thermal properties were described by differential scanning calorimeter Pyris 1 DSC (PerkinElmer). Small amount of sample was weighted in 50 µL aluminum pan and hermetically closed; meanwhile an empty aluminum pan was used as reference. Function of product's type, the exact balanced quantities were not identical, ranging from 5 to 20 mg; for the pure emulsifier only 5mg were necessary, while for emulsions the quantity was increased up to 20mg to amplify the phase transitions thermal signature. The heating/cooling program was applied in the temperature range

from 5°C to 90°C with the heating rate of 10°C/min. For the pure emulsifier, three consecutive heating/cooling cycles were applied, while emulsions sustained only one cycle.

Both the temperature corresponding to the peaks maxima (T°C) and the enthalpy values (ΔH J/g) of the each peak were collected.

2.2.8. Texture analysis – spreading properties of emulsions

Analysis of emulsions spreading properties was performed using a texture analyzer TAXT Plus (Stable Micro Systems, Cardiff, UK) in compression traction mode, equipped with friction module A/FR (ASTM-D 1894-90).

A polypropylene plastic sheet was fixed firmly to the base and the Helioplate™ HD 2 (Helioscreen, Marseille, France) plate, consisting of 50 × 50 mm² PMMA substrate and with homogeneous roughness on the entire surface, equal to 2µm, is fixed to the sled. This sled is 63.5 x 63.5mm² and weights 200 +/-5g. 200µL of the cream was applied onto a 20*20 mm² surface of the PMMA plate in four lines, parallel to the movement of the sled. The sled was then pulled across the polypropylene support at a constant speed (3mm/sec) on 60 mm and the force of the emulsion spreading was measured. PMMA plate and polypropylene sheet permitted to have adequate friction conditions while spreading the cream.

The area under the curve (A+ g.sec), describing the difficulty to spread the product was then calculated. Three repetitions were performed for each sample.

3. Results

3.1. Characterizing oils structure

3.1.1. logP calculation

Emulsions oil phase is a complex system; it can be composed of various ingredients like hydrocarbons, triglycerides, esters, fatty alcohols etc.; all are different depending on their source, physical state or polarity. Hydrocarbons are considered as nonpolar oils, while polar oils are represented by fatty alcohols, esters and triglycerides, containing heteroatoms.

For this work seven cosmetic grade, lipophilic emollients were selected: nonpolar - mineral oil, isohexadecane; polar – cocoglycerides and caprylic/capric triglycerides, as well as two similar esters – ethylhexyl palmitate and ethylhexyl stearate, of medium polarity. However the term “polarity” is still difficult to apply to all the ingredients. It can generally be determined for a single molecule, but not in case of a mixture (like mineral oil, cocoglycerides), for which the composition is not precisely known. That is why the literature does not give a real classification of cosmetic emollients function of their polarity.

We tried to classify the selected emollients by calculating logP. The octanol-water partition coefficient (K_{O-W}) is the ratio of a compound's concentration in octanol and in water at equilibrium at a specified temperature [17], logP being the logarithm of the octanol/water partition coefficient. Often, this term is used in different domains like organic chemistry, pharmacy or analytical methods, like HPLC [18–

20], in order to describe how hydrophilic or hydrophobic a chemical substance is. When logP is small or inferior to zero, the molecule is considered hydrophilic. When logP increases, the hydrophobic character of the studied substance also increases.

The values of logP of our five emollients (excluding mixtures: mineral oil and cocoglycerides), were calculated by four simulators [21], using the bond contribution method, or obtained from the chemical database [22] and presented in Table 3. One can observe that the obtained values are not homogeneous depending on the used simulator. Also, the results were not as expected. For example IHD, which is known to be nonpolar, possesses lower logP values than the esters. This phenomenon can be due to the octanol properties, it is not miscible with water, but in the same time it possesses a heteroatom. It means that IHD, consisting only of hydrocarbons is not compatible neither with water nor octanol, contrary to esters, which have more affinity with octanol. So, this technique is not suitable for emollient's classification.

Table 3. logP values of five pure emollients, calculated by four different simulators

Molecule	milogP	ACD/ logP	EPI suite logP	ChemAxon logP
IHD	6.43	7.98	7.79	6.51
EHP	9.27	11.15	10.61	9.55
EHS	9.52	12.21	11.59	10.31
CCT	6.7	6.9	-	3.59
PGDD	4.03	3.97	-	-

Some patent's inventors [23,24], as well as some cosmetic ingredients suppliers evaluate the "polarity" by the values of interfacial tension between investigated oil and water. This technique is more suitable in case of emulsion formulation. Considering the emulsion properties, when oil phase is dispersed in water (continuous phase), the interface created between oil and water should be studied.

3.1.2. Interfacial tension

All the selected emollients have similar physical properties, liquid at room temperature, as well as quasi-transparent, which means that differences between them only occur at chemical level.

Emollients were classified in two groups:

- **Group A:** MO and IHD composed only of hydrocarbon chains;
- **Group B:** EHS, EHP, CCT, PGDD and COCOG, containing heteroatoms;

Table 4 summarizes the results of the density, surface tension and interfacial measurements. The density values were used to calculate surface and interfacial tensions. The results of surface tension for tested oils being very similar, the interfacial tension results were used to classify the emollients as a function of their hydrophobicity.

Table 4. Results of the density measurements, surface tension, as well as interfacial tension versus water of seven emollients.

Emollient	Density	Surface tension (mN/m)	Interfacial tension versus water (mN/m)
MO	0.847	30.02±0.02	54.00±0.56
IHD	0.787	24.40±0.03	43.61±2.72
EHP	0.859	29.65±0.10	30.11±1.30
EHS	0.859	29.83±0.13	29.78±1.37
PGDD	0.922	28.82±0.03	22.02±0.97
CCT	0.948	28.95±0.04	13.49±0.22
COCOG	0.936	29.54±0.01	8.37±0.36

Following results will be respectively presented function of the established scale of the emollients hydrophobicity, based on the rank showed in Table 4.

The interfacial measurement was an adapted technique to compare such different raw materials from chemical and structural point of view. The obtained data are not perfectly transposable on the real model of the cosmetic emulsion, because it does not take into account the presence of the emulsifier. Meanwhile, it can give an idea of the emollient's behavior when interacting with the surfactant: we can suppose that MO and IHD will be more sensitive to surfactants alkyl chain; while CCT and PGDD could possibly sometimes interact with alcohol and glucose polar head. Consequently, different surfactant molecular organization is expected function of the used emollient.

Once the emollients characterized, the following step consisted in emulsion formulation. The composition was kept simple, containing only four ingredients: water, emollient, emulsifier and preservative, in order to discard the possible interactions between the ingredients and, consequently, to focus only on the emollient/emulsifier interaction.

3.2. Emollient impact on the emulsion properties

3.2.1. Effect of the emollient on the emulsions microstructure

SLS analysis gave the information about oil in water emulsions droplet size, as well as their distribution: all the emulsions presented a monomodal polydisperse distribution, except the emulsion containing cocoglycerides, being less homogeneous, with plurimodal polydisperse distribution.

The differences between the emulsions are visible in terms of droplet median size. As presented in Figure 1, the use of A group oils provoked the formation of bigger oil droplets (35-40µm) in the system, than the use of B group ones (5-10µm). The maximum values for each emollient correspond to 90%D (µm) of distribution and minimum to 10%D (µm), showing that B group gave a monodisperse distribution of oil droplets, while the A group gave a polydisperse one.

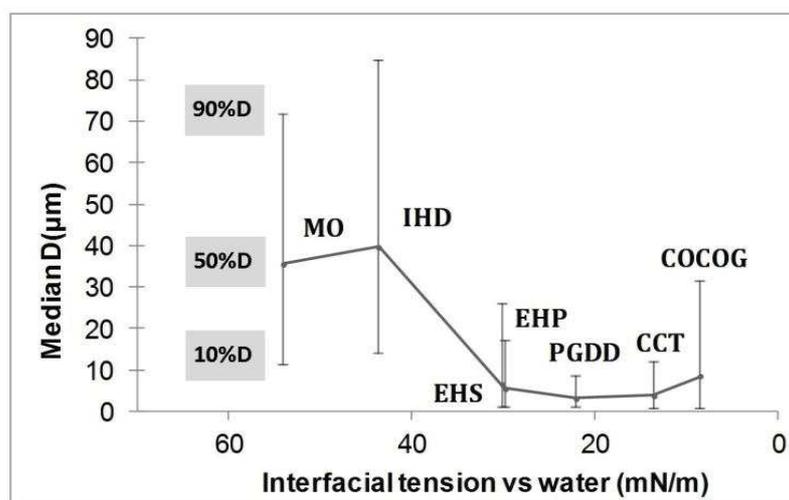


Figure 1. Median droplet size of emulsions function of the emollient interfacial tension versus water. Maximum and minimum values correspond to 10%D and 90%D.

The results of particle size distribution analysis are complementary to microscopic observations. The micrographs of emulsions under the bright field (Figure 2) show the shape of obtained oil droplets, being distorted for A group oils and more spherical, as well as more homogeneous, for group B ones.

Microscopy confirmed SLS results, it can be even visually seen that there are differences between the droplet size function of the emollient group. Because the only modified parameter in all this examples is the emollients type, one can suppose that these microscopic differences are linked to the oils effect on the surfactant emulsification capacities. This first observation should be confirmed by complementary techniques.

Another important information is obtained from the polarized light micrographs, showing that all the studied oil in water emulsions are birefringent (Figure 2). Specific textures, namely oily streaks combined with Maltese crosses, attest the presence of lamellar phases in the system [25,26]. These results indicate that lamellar liquid crystals obtained in control sample (only containing emulsifier and water), can be modified, but not totally destroyed (or annealed/hindered) by oil incorporation.

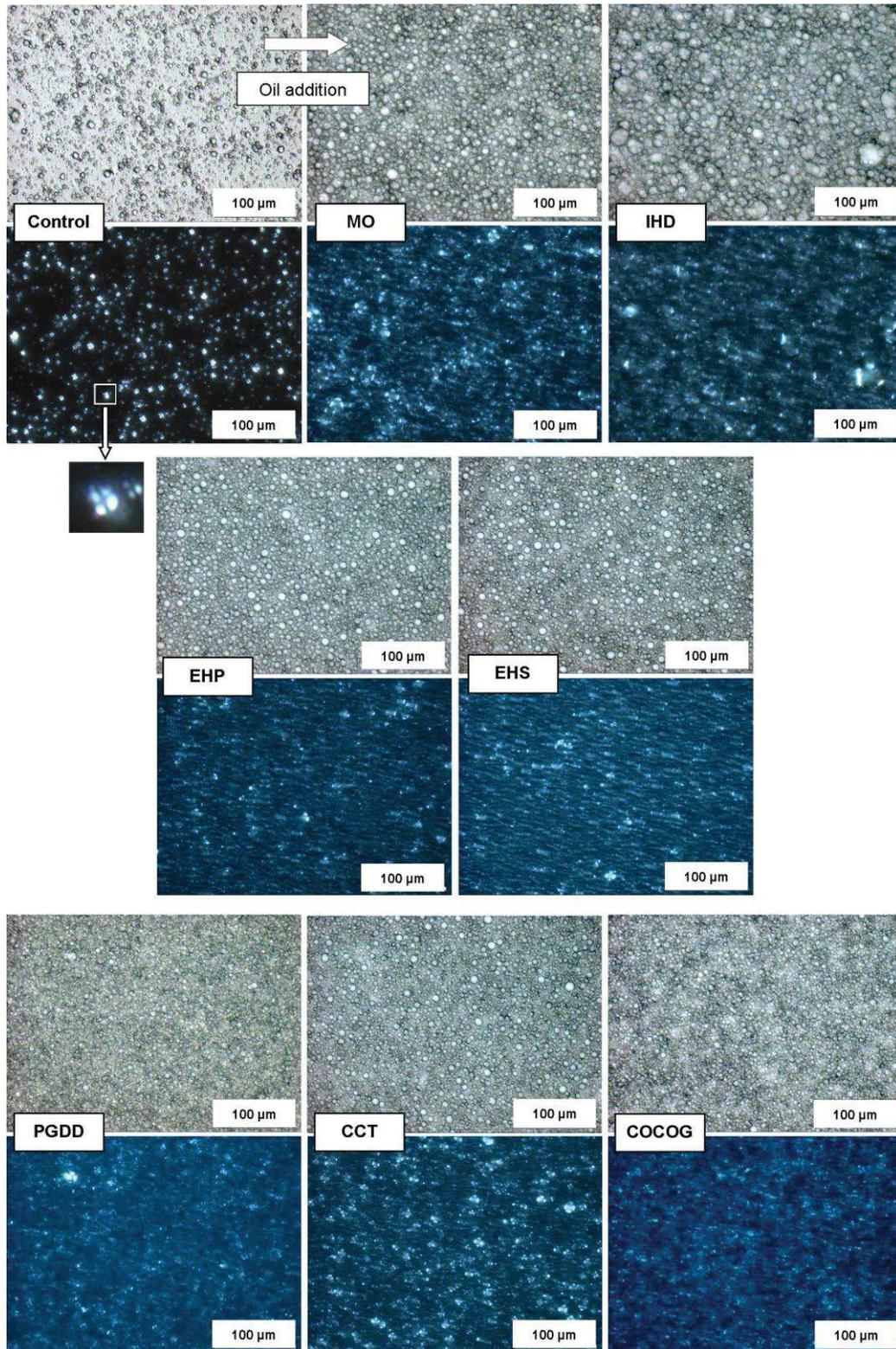


Figure 2. Bright field and polarized light micrographs of emulsions containing seven studied emollients

3.2.2. Influence of the oil phase on the emulsions macroscopic structure

- Rheology

Rheological behavior of the studied emulsions was first analyzed by means of flow test. One can observe the differences of shear-thinning behaviors between A and B groups. Less viscous emulsions containing A group oils at low shear rates become more viscous than the B group ones at higher shear rates (Figure 3).

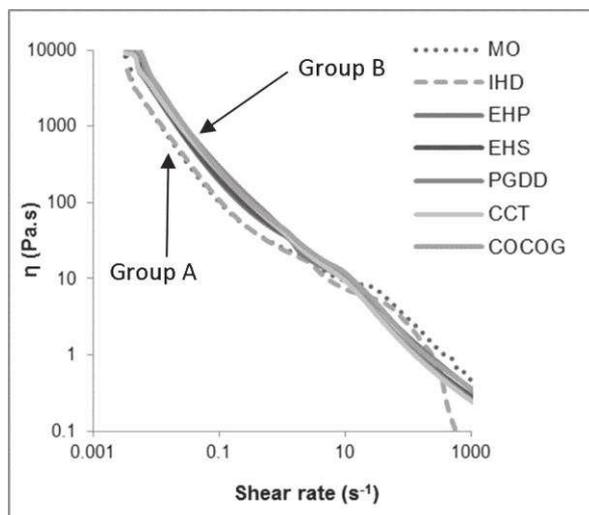


Figure 3. Viscosity as a function of shear rate for seven analyzed emulsions

These results are in agreement with data obtained from the oscillatory test as for all the emulsions storage modulus G' remains higher than the loss modulus G'' , revealing the predominant viscoelastic behavior for all the products. $\tan\delta$ (equal to G''/G' ratio), which describes viscoelastic properties of the samples, possesses higher values for A group oils (Figure 4). Control sample was not included in these results, due to the impossibility to place it on the emollient's scale (based on the interfacial measurement versus water).

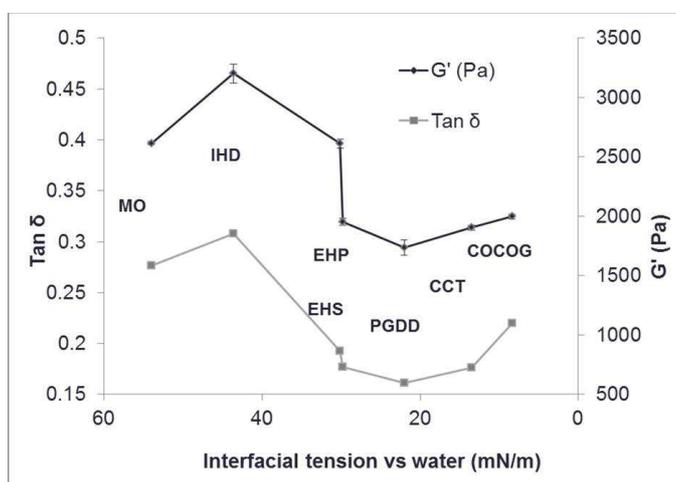


Figure 4. Storage modulus (G') and $\tan\delta$ as a function of emollient interfacial tension versus water

Rheological results are pointing clearly at the difference between the elastic and viscoelastic properties of two analyzed groups. The explanation to this phenomenon could be hidden in the specific organization of the emulsifier molecules influenced by the oil properties.

- Texture analysis

Another technique used for describing the formulated emulsions was the spreading test. The same quantity of the product was spread under the same conditions and the area under the curve, expressing the difficulty to spread the sample, was recorded. Figure 5 presents data for seven emulsions containing emollients, as well as the control without emollient and the values of the spreading test of the sled on the PMMA support without any sample.

This is a relevant technique, complementary to other tests, because it is related to the perception of the cosmetic cream when applied on the skin. This test was realized in accordance to the protocol described in [27,28] where it was proved that the spreading of emulsion, as evaluated by the evoked instrumental measurement, is significantly correlated with the sensory data obtained by an expert panel.

It considers the three steps of the product's evolution: spreading the emulsion, shearing it, and finally destroying it. The last step, when the emulsion structure is totally destroyed (droplets brake up), is governed by the direct interaction between the emulsions ingredients and the support (for the sensory analysis the support is represented by human skin).

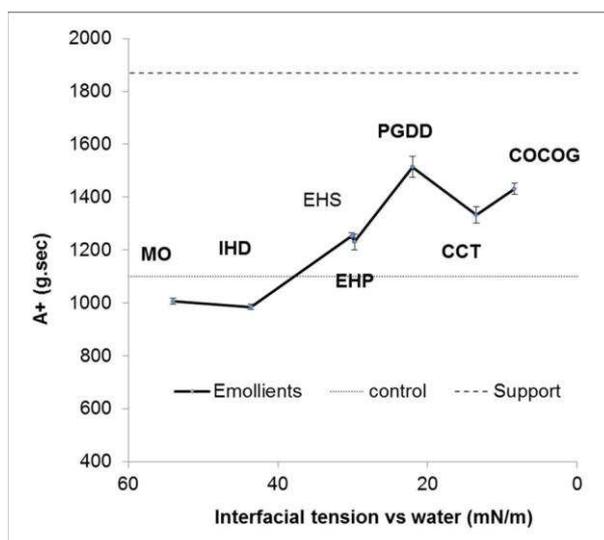


Figure 5. Difficulty of spreading (A+) of eight emulsions, including the control sample

Figure 5 outlines the different behaviors of the emollients groups. On the one hand, emulsions from the group A are easily spread, possessing the values inferior to the control sample (without any oil phase). On the other hand, the group B requires bigger force than the control to be spread. Yet, the A+ (g.sec) for all the emulsions is always lower than the support test (without any sample).

One can suppose that the nonpolar support interacts with oil phase during the test, which means mineral oil and isohexadecane are easily spread, followed by the control sample without oil phase and then by oils from the group B. These results could be interpreted as function of the known properties of the human skin. Accordingly to the studies [29,30], human skin is hydrophobic and even lipophilic if considering *stratum corneum* properties [31], which means that the results of the instrumental test could be very similar to the real application of the emulsions on the human skin.

- Emulsions thermal properties

Previous experiments helped to establish that physical properties of the emulsions are influenced by the oil phase. The aim of DSC experiments is to bring further information about the emulsions thermal properties.

First the pure emulsifier was analyzed. In order to erase its thermal history three heating/cooling cycles were performed from 5°C to 90°C. It was observed that the first heating cycle was different from the second and the third, the last two being identical. The results of the second cycle were taken into account considering that in case of emulsions, the emulsifier undergo the first heating cycle during emulsification, and the DSC analysis may correspond to its second heating cycle. This could be the explanation that in some studies of APG/FA emulsifier [32,33], the peak corresponding to alcohol β - α transition (which occurs at 36.6°C for cetostearyl alcohol [34]) is not observed for emulsions (see Table 5. Emulsifier's 1st cycle versus 2nd cycle).

Table 5. Results of DSC analysis, describing the T°C and ΔH J/g of pure emulsifier, control sample and seven emulsions

Sample	Peak 1		Peak 2		Peak 3		Peak 4	
	T°C	ΔH J/g						
Emulsifier 1st cycle			38.85	42.99	58.18	67.23	65.85	13.26
Emulsifier 2nd cycle			21.84	21.93	53.49	93.29	65.52	13.34
Control	15.31	0.46	29.36	-0.13			62.68	12.74
MO			29.49	2.41	55.58	5.08	63.15	0.27
IHD	15.64	1.66	31.18	-0.71	52.38	4.95		
EHP	14.29	0.23	29.66	-1.32	55.75	4.49	66.19	0.34
EHS	9.52	6.86	28.55	-1.47	55.08	1.53	65.85	0.41
PGDD	14.11	0.8	30.67	-1.15	54.57	0.25	65.33	2.53
CCT	12.58	0.72	30.17	0.16	57.94	0.29	67.03	2.57
COCOG			30	-0.81	52.22	0.37	63.82	2.84

The rest of the emulsions were analyzed by one cycle, because at 90°C their structure may be completely annealed. All data are gathered in Table 5. It shows all the observed peaks for each sample and the most significant peaks were shaded. The first observation is an important decrease of the enthalpy between the emulsifier and the control sample, containing the same emulsifier, since in the first case the emulsifier is pure and then it is “diluted” in the second case. Also, two clear peaks of cetearyl and cetearyl glucoside (C₁₆-C₁₈) emulsifier are transformed in the single one for the diluted system (Figure 6). Consequently, one can affirm that that the surfactant is the control sample was not only diluted, but also completely reorganized, which results in specific thermal behavior.

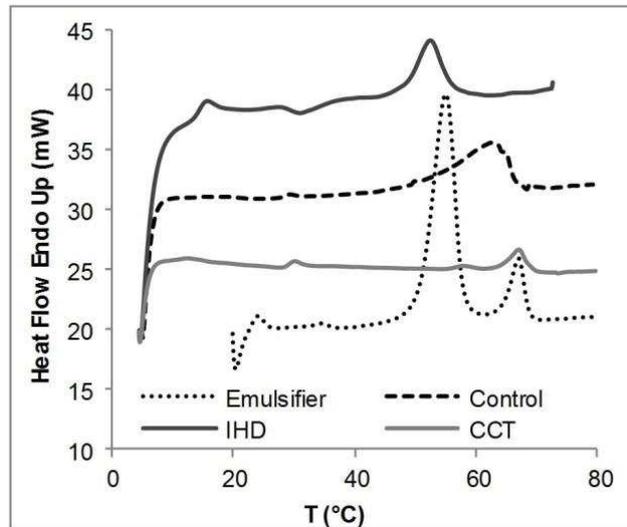


Figure 6. DSC profiles of pure emulsifier (2nd cycle), control sample, IHD (group A) and CCT (group B) emulsions. It is difficult to link the thermal response of the samples only to their structure. In reality several phenomena are involved, like the chemical structure of the molecules of all the ingredients, their interactions, the hydrocarbon chain length, etc. That's why the results are not directly related only to interfacial properties of the emollients.

The presented data suggest that the emollient addition can shift the main peak. A closer look to the two most important peaks (at 55°C and 65°C) shows that the biggest enthalpies for MO, IHD, EHP intervene at 55°C, while for PGDD, CCT, COCOG they are at 65°C. The EHS result is disturbed by a peak at 9.52°C, which should be the emollient solidification temperature.

Figure 6 shows how A group emulsions behave differently from control sample and B group emulsions through the temperature shift.

Previous results showed the effect of the emollient on the emulsions microstructure and macrostructure, as well as on its thermal properties. The next objective of this work consisted in understanding how the described oils affect the lamellar phase formation. For this purpose, complementary rheological tests and X rays analysis were carried out.

3.3. Role of the oil phase in the lamellar liquid crystals formation

3.3.1. Rheology – frequency test

The results of the frequency test are presented as G' and G'' moduli function of frequency: for the emulsions containing A group Figure 7.a and B group oils Figure 7.b. For the seven emulsions storage modulus is parallel to loss modulus, corresponding to lamellar phase behavior [35–37]. Meanwhile, one can observe the differences in G'' modulus behavior between two groups of oils which implies changes in $\tan\delta$ and, consequently, in viscoelastic properties of the samples as already shown.

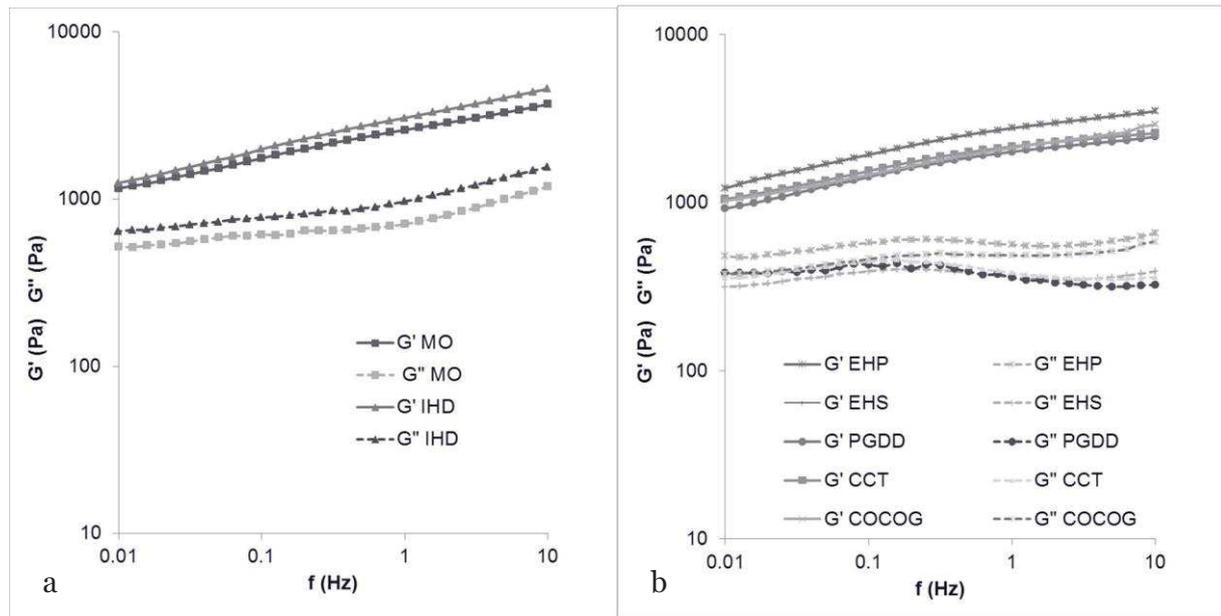


Figure 7. Frequency sweep test. Evolution of G' and G'' moduli function of frequency. a) Emulsions containing A group oils; b) emulsions containing B group oils

For this reason the results of the frequency test were revised by adding the complementary data corresponding to the control sample and by observing the evolution of $\tan\delta$ as a function of frequency (Figure 8). The result was surprising and suggested that emulsion containing IHD and the control sample have the similar response to the solicitation, making them different from the B group one. Moreover, in this example the sample containing mineral oil behaves as intermediate between two groups: it has the same curve shape like IHD, but with smaller values for $\tan\delta$. These observations are complementary to the deformation test, because the control sample can clearly help to understand the link between the emulsion composition and its internal organization.

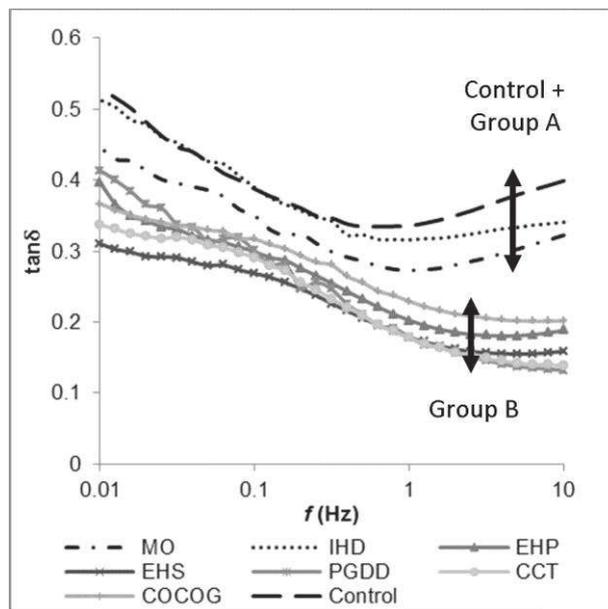


Figure 8. Frequency sweep test. $\tan\delta$ function of frequency for seven emulsions + control sample

To better understand these results, the WAXD (Wide-angle X-ray diffraction) technique was used for liquid crystals characterization. The previous conclusions require the control sample consideration in the understanding of the mechanism governing the liquid crystal formation.

3.3.2. WAXD- Wide-angle X-ray diffraction

There exist different types of lamellar phases, L_α , L_β , L_γ , $L_{\beta'}$, L_δ , L_s , and $P_{\beta'}$, each being observed in lyotropic phase diagrams [38], but two main lamellar organizations are more current, namely lamellar liquid crystals (L_α) and α -gel (L_β). In the L_α phase, the hydrocarbon chains are in a liquid-like state while in the L_β phase, the hydrocarbon chains remain stiff, perpendicular to the plane of the lamellae, with the axes organized as a two-dimensional hexagonal lattice [39]. Both organizations may be efficiently observed by WAXD (Figure 9 adapted from [40]).

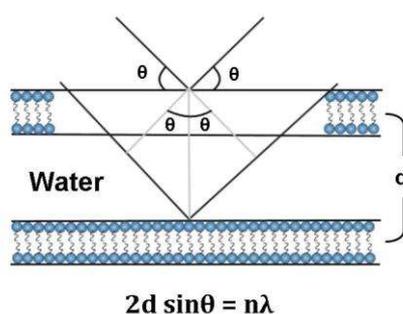


Figure 9. Schematic diagram of X-ray diffraction of lamellar phase (adapted from [40])

For the α -gel (with stiff hydrocarbon chains) the observed distance remains the same, with a clear sharp peak at the same value of 2θ . In the meantime, for the lamellar liquid phase (L_α), the hydrocarbon chains in the liquid-like state will have different lengths for different bilayers. Consequently, the response takes the shape of the diffuse halo, due to the differences in the observed distances and, respectively, in 2θ values.

Microscopic observations under the polarized light have already proved the presence of lamellar phases in all the samples, confirmed by the frequency test. However, the frequency test has also showed the differences between the emulsions containing A and B group emollients.

Figure 10 depicts the WAXD patterns of 4 samples: control, MO, IHD, CCT. All the emulsions from the B group (PGDD, CCT, COCOG, including the esters EHS, EHP) had similar pattern, that's why for simplicity only CCT emulsion was illustrated.

The main peaks can be described as diffuse halos thus illustrating a mainly amorphous like organization. This can be due to the matrix of the sample, containing mostly water as solvent.

As it can be seen, the presence of α -gel is clearly marked in all the samples by a corresponding sharp peak around 0.412 nm [26,41]; this peak outlines the rigid organization of α -gel. In the same time, the presence of the lamellar liquid crystals (L_α), with "fluid-like" characteristics, can also be evidenced at 0.46 nm [42,43].

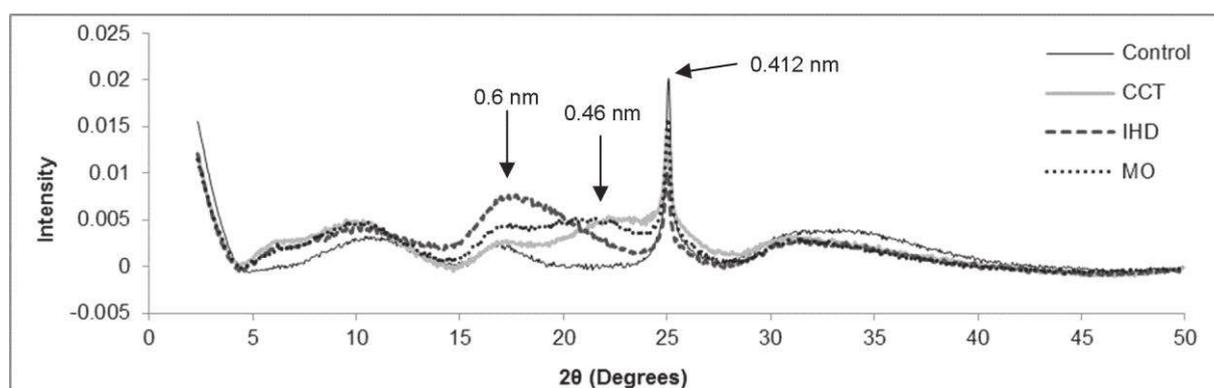


Figure 10. WAXD patterns of MO, IHD, CCT and control emulsions

This experiment demonstrates that α -gel is formed in all the samples, with its center around $2\theta=25^\circ$. Table 6 gives the properties of the α -gel peak for all the emulsions, describing its height, its center and the calculated corresponding distance in nm. This peak is the most intense for the control sample. Moreover, it is interesting to note that the diffuse halo at 0.46nm, which reflects the presence of lamellar liquid crystals in all B group samples, is less pronounced for MO, or even absent for the control sample and IHD. For these two, the diffuse halo is shifted towards $d=0.6\text{nm}$, describing significantly bigger repeated distance.

In the literature, Valoppi *et al.* [44] analyzed the organization of pure fatty alcohols with this technique; the sharp peaks observed at 0.42 nm and 0.41 nm were attributed to C_{18}OH and the peak at 0.418 nm respectively to C_{16}OH . Moreover, the authors proposed the X-rays diffraction patterns for the binary systems containing fatty alcohols and peanut oil as solvent. In case of low fatty alcohol concentration in the oil (5%) a diffuse halo was observed between 15° and 25° , similar with one peak observed in the present study (0.6 nm). As consequence, it can be suggested that the use of IHD as oil phase is more likely to interact with fatty alcohols by forming an organized structure, without achieving a lamellar liquid phase formation.

These results provide confirmatory evidence that chemical structure of the oil phase has a direct impact on the lamellar phase formation.

Table 6. Height, center and the calculated distance of each peak corresponding to α -gel for eight analyzed samples

Sample	Height	Center	d (nm)
Control	0.0201	25.081	0.4123
MO	0.0158	25.028	0.4132
IHD	0.0101	25.028	0.4131
EHP	0.0152	25.024	0.4132
EHS	0.0143	24.923	0.4148
PGDD	0.0141	24.976	0.4140
CCT	0.0143	24.976	0.4140
COCO	0.0116	25.186	0.4106

These WAXD results can be related to the DSC analysis. Savic *et al.* [32] explain that for the polar emollients, the important decrease of enthalpies between the control sample (which contains α -gel)

and the emulsions is due to the insertion of medium alkyl chains within the mixed lipid bilayers causing the shift from ordered crystalline toward the liquid crystalline structures, formed at oil droplets border, while the crystalline gel dominates within the continual phase. This theory can be confirmed by our example through the apparition of the diffuse halo at 0.46nm for B group emollients, corresponding to the lamellar liquid phase.

For the A group oils the situation is more complicated: the absence of the lamellar liquid phase in the IHD sample was proved by WAXD and confirmed by its unique behavior through rheology, DSC, SLS analysis, which means that its properties are influenced by α -gel and maybe by complementary structures. When talking about the MO, its behavior is really similar to IHD, but slightly closer to the B group emollients. The explanation for this phenomenon may be hidden in the WAXD results: MO possesses both diffuse halos, at 0.6nm, like IHD, and at 0.46nm, meaning that it also contains a quantity of lamellar liquid crystals. This could be due to the fact that mineral oil is composed of hydrocarbons with alkyl chains of different lengths, disturbing the α -gel organization.

4. Conclusion

The present research was focused on the understanding of the emollients impact on the lamellar liquid crystal organization.

The control sample, without any oil phase, exclusively showed the presence of the α -gel in the system. The α -gel was disturbed by the oil phase addition. In the case of B group emollients (PGDD, CCT, and COCOG) and esters (EHS, EHP), lamellar liquid crystal formation around the droplets was observed, affecting the emulsions properties such as droplet size, shape and distribution, viscoelastic characteristics and spreading properties. In case of A group emollients, the formation of the lamellar liquid phase was less present (MO) or totally absent (IHD). The oil droplets of these samples have bigger size and they are less homogeneous, the elastic modulus is more pronounced, suggesting the idea of the α -gel's strong influence on the system.

These results provide confirmatory evidence that heteroatom-free oils are more likely to keep the α -gel organization in the system. However, it is important to consider the induced consequences: first, near to α -gel, other structures were created inside the system (with repeated distance equal to 0.6 nm). In addition, α -gel, developed in the continuous phase, is less "protecting" the oil droplets, resulting in bigger elastic modulus, but in the same time in quicker system's destruction under strain. Finally, the thermal results showed quicker destabilization of the system occurring at 55°C, contrary to heteroatom containing oils, destabilized at 65°C, except the esters.

So, the results of the research did globally respect the emollient classification by interfacial tension versus water, but it is likely that the chemical structure of the emollient was crucial in the emulsions final properties. It can be suggested that the emollients containing heteroatoms actually form a synergy with the emulsifier, through the lamellar liquid phase formation around the droplets thus offering a more flexible, but more resistant structure inside the emulsion.

References

- [1] J. Knowlton, S. Pearce, Handbook of Cosmetic Science and Technology, Elsevier Advanced Technology, 1993.
- [2] T.F. Tadros, Colloid Aspects of Cosmetic Formulations with Particular Reference to Polymeric Surfactants, in: T.F. Tadros (Ed.), Colloids Cosmet. Pers. Care, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008: pp. 1–34.
- [3] J.A. Wenninger, R.C. Canterbury, G.N. McEwen, T. and F.A. Cosmetic, International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, 2000.
- [4] M. Berdick, The role of fats and oils in cosmetics, J. Am. Oil Chem. Soc. 49 (n.d.) 406–408. doi:10.1007/BF02582522.
- [5] M.E. Parente, A. Gámbaro, G. Ares, Sensory Characterization of Emollients, J. Sens. Stud. 23 (2008) 149–161. doi:10.1111/j.1745-459X.2007.00136.x.
- [6] G. Zocchi, Skin Fel Agents, in: A.O. Barel, M. Paye, H.I. Maibach (Eds.), Handb. Cosmet. Sci. Technol. Second Ed., 3rd ed., CRC Press, 2005: pp. 357–370.
- [7] T.F. Tadros, Phase Behaviour of Surfactant Systems, in: Appl. Surfactants, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005: pp. 53–72.
- [8] P.J. Collings, M. Hird, Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics, CRC Press, 1997.
- [9] Friberg S.E., Micelles, microemulsions, liquid crystals, and the structure of stratum corneum lipids, J Soc Cosmet Chem. 41 (1990) 155.
- [10] S. Savić, M. Savić, S. Tamburić, G. Vuleta, S. Vesić, C.C. Müller-Goymann, An alkylpolyglucoside surfactant as a prospective pharmaceutical excipient for topical formulations: The influence of oil polarity on the colloidal structure and hydrocortisone in vitro/in vivo permeation, Eur. J. Pharm. Sci. 30 (2007) 441–450. doi:10.1016/j.ejps.2007.01.006.
- [11] A.C.P. Duncke, T.O. Marinho, C.N. Barbato, G.B. Freitas, M.C.K. de Oliveira, M. Nele, Liquid Crystal Observations in Emulsion Fractions from Brazilian Crude Oils by Polarized Light Microscopy, Energy Fuels. 30 (2016) 3815–3820. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02943.
- [12] D. Balzer, Alkyl polyglucosides, in: I.D. Robb (Ed.), Spec. Surfactants, Springer Netherlands, 1997: pp. 169–207.
- [13] W. von Rybinski, Alkyl glycosides and polyglycosides, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 1 (1996) 587–597. doi:10.1016/S1359-0294(96)80096-3.
- [14] M.W. Sulek, T. Wasilewski, Tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglucosides, Wear. 260 (2006) 193–204. doi:10.1016/j.wear.2005.02.047.
- [15] S.D. Savić, M.M. Savić, S.A. Vesić, G.M. Vuleta, C.C. Müller-Goymann, Vehicles based on a sugar surfactant: Colloidal structure and its impact on in vitro/in vivo hydrocortisone permeation, Int. J. Pharm. 320 (2006) 86–95. doi:10.1016/j.ijpharm.2006.04.019.
- [16] S. Savic, S. Tamburic, B. Jancic, J. Milic, G. Vuleta, The Impact of Urea on the Colloidal Structure of Alkylpolyglucoside-Based Emulsions: Physicochemical and In Vitro/In Vivo Characterization, in: T.F. Tadros (Ed.), Colloids Cosmet. Pers. Care, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008: pp. 259–274.
- [17] R. Bazemore, Sample preparation, in: K. Goodner, R. Rouseff (Eds.), Pract. Anal. Flavor Fragr. Mater., John Wiley & Sons, 2011.
- [18] Y.V. Kazakevich, R. LoBrutto, HPLC for Pharmaceutical Scientists, John Wiley & Sons, 2007.
- [19] R.B. Silverman, M.W. Holladay, The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action, Academic Press, 2014.
- [20] T. Hanai, HPLC: A Practical Guide, Royal Society of Chemistry, 1999.
- [21] Molinspiration Cheminformatics, (n.d.). <http://www.molinspiration.com/> (accessed September 7, 2016).
- [22] LookChem, look for chemicals all over the world., (n.d.). <http://www.lookchem.com/> (accessed September 7, 2016).
- [23] J. Nielsen, R. Kropke, Cosmetic or dermatological formulations containing glycerin, 20040258654, 2004. <http://www.freepatentsonline.com/y2004/0258654.html> (accessed October 19, 2015).
- [24] S. Behrens, U. Meiring, A. Clausen, A. Bleckmann, J. Nielsen, Emulsion comprising 1,2-alkanediols and polar oil components, US7875653 B2, 2011. <http://www.google.com.ar/patents/US7875653> (accessed October 19, 2015).
- [25] C.C. Müller-Goymann, Liquid Crystals in Drug Delivery, in: J. Swarbrick, J.C. Boylan (Eds.), Encycl. Pharm. Technol. Vol. 20 - Suppl. 3, CRC Press, 2000.

- [26] C.E. Fairhurst, S. Fuller, J. Gray, M.C. Holmes, G.J.T. Tiddy, D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Lyotropic Surfactant Liquid Crystals, in: *Handb. Liq. Cryst. Set*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998: pp. 341–392.
- [27] G. Savary, M. Grisel, C. Picard, Impact of emollients on the spreading properties of cosmetic products: A combined sensory and instrumental characterization, *Colloids Surf. B Biointerfaces*. 102 (2013) 371–378. doi:10.1016/j.colsurfb.2012.07.028.
- [28] L. Gilbert, G. Savary, M. Grisel, C. Picard, Predicting sensory texture properties of cosmetic emulsions by physical measurements, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 124 (2013) 21–31. doi:10.1016/j.chemolab.2013.03.002.
- [29] A.E. Khyat, A. Mavon, M. Leduc, P. Agache, P. Humbert, Skin critical surface tension, *Skin Res. Technol.* 2 (1996) 91–96. doi:10.1111/j.1600-0846.1996.tb00066.x.
- [30] A. Elkhyat, P. Agache, H. Zahouani, P. Humbert, A new method to measure in vivo human skin hydrophobia, *Int. J. Cosmet. Sci.* 23 (2001) 347–352. doi:10.1046/j.0412-5463.2001.00108.x.
- [31] C.K. Lee, T. Uchida, K. Kitagawa, A. Yagi, N.-S. Kim, S. Goto, Skin permeability of various drugs with different lipophilicity, *J. Pharm. Sci.* 83 (1994) 562–565. doi:10.1002/jps.2600830424.
- [32] S. Savic, G. Vuleta, R. Daniels, C.C. Müller-Goymann, Colloidal microstructure of binary systems and model creams stabilized with an alkylpolyglucoside non-ionic emulsifier, *Colloid Polym. Sci.* 283 (2004) 439–451. doi:10.1007/s00396-004-1174-4.
- [33] M. Lukic, I. Pantelic, R. Daniels, C. Müller-Goymann, M. Savic, S. Savic, Moisturizing emulsion systems based on the novel long-chain alkyl polyglucoside emulsifier, *J. Therm. Anal. Calorim.* 111 (2012) 2045–2057. doi:10.1007/s10973-012-2263-0.
- [34] L. Niemi, E. Laine, Effect of water content on the microstructure of an o/w cream, *Int. J. Pharm.* 68 (1991) 205–214. doi:10.1016/0378-5173(91)90143-C.
- [35] M.A. Siddig, S. Radiman, L.S. Jan, S.V. Muniandy, Rheological behaviours of the hexagonal and lamellar phases of glucopone (APG) surfactant, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 276 (2006) 15–21. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.10.004.
- [36] Z. Németh, L. Halász, J. Pálkás, A. Bóta, T. Horányi, Rheological behaviour of a lamellar liquid crystalline surfactant–water system, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 145 (1998) 107–119. doi:10.1016/S0927-7757(98)00576-7.
- [37] M. Zheng, Z. Wang, F. Liu, Q. Mi, J. Wu, Study on the microstructure and rheological property of fish oil lyotropic liquid crystal, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 385 (2011) 47–54. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.05.040.
- [38] A. Tardieu, V. Luzzati, F.C. Reman, Structure and polymorphism of the hydrocarbon chains of lipids: A study of lecithin-water phases, *J. Mol. Biol.* 75 (1973) 711–733. doi:10.1016/0022-2836(73)90303-3.
- [39] A.M.F. Neto, S.R.A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties.*, Oxford University Press, 2005.
- [40] G.M. Eccleston, M.K. Behan-Martin, G.R. Jones, E. Towns-Andrews, Synchrotron X-ray investigations into the lamellar gel phase formed in pharmaceutical creams prepared with cetrimide and fatty alcohols, *Int. J. Pharm.* 203 (2000) 127–139.
- [41] D. Kalnin, G. Garnaud, H. Amenitsch, M. Ollivon, Monitoring fat crystallization in aerated food emulsions by combined DSC and time-resolved synchrotron X-ray diffraction☆, *Food Res. Int.* 35 (2002) 927–934. doi:10.1016/S0963-9969(02)00155-2.
- [42] R.P. Rand, V. Luzzati, X-Ray Diffraction Study in Water of Lipids Extracted from Human Erythrocytes, *Biophys. J.* 8 (1968) 125–137.
- [43] K. Larsson, Crystal and liquid crystal structures of lipids, Friberg Ed. (1976) 39–66. <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201302990208> (accessed July 27, 2016).
- [44] F. Valoppi, S. Calligaris, A.G. Marangoni, Phase Transition and Polymorphic Behavior of Binary Systems Containing Fatty Alcohols and Peanut Oil, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 4209–4215. doi:10.1021/acs.cgd.6b00145.

Ce travail a apporté des informations originales, en montrant l'effet de la structure chimique des émoullients cosmétiques sur l'organisation moléculaire du tensioactif mixte cetearyl alcohol/cetearyl glucoside. Nous avons pu apporter des éléments d'explication des propriétés physicochimiques des émulsions grâce à l'analyse très détaillée de chaque émoullient, ce qui n'a pas été fait précédemment. Par exemple, seuls les émoullients possédant un hétéroatome sont capables de favoriser la formation de la phase lamellaire liquide cristalline, absente dans le cas des émulsions contenant un émoullient apolaire.

L'étape suivante de cette étude se focalisera sur l'explication des propriétés applicatives des systèmes contenant le même tensioactif cetearyl alcohol/cetearyl glucoside. Cette étape a pour objectif de compléter les lacunes dans la littérature en reliant les données structurales et physicochimiques précédemment décrites avec les propriétés sensorielles et biométriques et en donnant une explication par quoi sont gouvernées les propriétés applicatives des émulsions.

Trois émoullients les plus représentatifs de l'étape précédente ont été sélectionnés (IHD, EHS et CCT) et formulés à 20% dans des émulsions contenant 5% de tensioactif. Une référence sans émoullient était le quatrième système analysé.

Avant toute utilisation des émulsions dans le cadre de l'analyse sensorielle, leur innocuité a été vérifiée via le test bactériologique, comme décrit dans la Partie 2 - Chapitre 2 - 3.2.

3 Intérêt applicatif (mesures bio-métrologiques et analyse sensorielle)

« Explaining the applicative properties of cosmetic emulsions by a physicochemical approach »

Explaining the applicative properties of cosmetic emulsions by a physicochemical approach

Keywords

Formulation skin care/stability/texture/emulsions - Polymers/Surfactants - Moisturisation - Emollient - Lamellar liquid crystals

Abbreviations

APG: alkyl polyglucoside

APG/FA: alkyl polyglucoside/ fatty alcohol

CCT: caprylic capric triglycerides

CTFA: Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association

DTG: thermogravimetric derivative

EC: electrical capacitance

EHS: ethylhexyl stearate

IHD: isohexadecane

PMMA: poly (methyl methacrylate)

SC: *stratum corneum*

SD: standard deviation

SLS: static light scattering

TEWL: transepidermal water loss

TGA: thermogravimetric analysis

WAXD: wide-angle X-ray diffraction

Abstract

Objective:

The main role of cosmetic emulsions is to be efficient, safe and of course to comply with costumers expectations from a sensory point of view. The sensory perception is governed by an important number of parameters like the choice of raw materials, their interaction, the structural organisation of the system, etc.

The aim of this work was to explain the applicative properties of cosmetic emulsions, by using a multi-scale physicochemical approach. For this purpose, the emulsions were studied by sensory and *in vivo* analysis and then, an instrumental characterization was used to describe the phenomena that govern the sensory perception.

Methods:

The emulsions composition was kept simple, with ingredients carefully selected. Three emollients, varying according to their chemical structure, were used one by one as the oil phase, coupled to the mixed, non-ionic emulsifier, able to form liquid crystals in the formulation. An emollient-free, but liquid crystal containing formulation served as reference.

Three sensory attributes were evaluated (compression force, the difficulty of spreading and gloss effect) by a sensory panel and the hydration potential and transepidermal water loss measurements were also performed. Next, macroscopic, microscopic, structural and thermal techniques were applied to link the sensory results with the emulsions composition and structure.

Results:

The oil phase chemical structure clearly influenced the liquid crystal organization formed by the chosen emulsifier. The polar emollients promoted the formation of the lamellar liquid crystal phase, near to the α -gel, present in all samples. As consequence, this affected the compression evaluation, rheological behaviour and hydration potential of the concerned emulsions. Meanwhile, the post applicative properties were governed by the emollients characteristics.

Conclusion:

It was shown that the chemical structure of the emollients affected the molecular organization of liquid crystals present in the emulsion and, consequently, its sensory perception and hydration potential. Once the matrix of the emulsion is disrupted, during the application, the main ingredients impact its properties independently.

1. Introduction

Creams have been used for many centuries as a pharmaceutical agent for the treatment of wounds or skin diseases, or as a cosmetic product to retard the skin ageing effects [1]. Nowadays, pharmaceutical and cosmetic creams do not pursue the same goals. In the first case, they are used as topical delivery of active ingredients via partition and diffusion through the skin [2], while in the second one, high standards are set by the manufacturers in order to meet customers' expectations [3]. It means that in order to formulate a client acceptable cosmetic product, different criteria should be respected like stability, efficacy, adequate aesthetic and different sensory characteristics [4].

Most of the skin care formulations are of emulsion type. An emulsion is a system in which droplets of a liquid are dispersed in a second liquid, the two liquids being partially or totally immiscible (water/oil) [5]. Emulsions are unstable from a thermodynamic point of view; nevertheless, the kinetic stability of such systems is classically guaranteed by both surfactants and texture agents to enhance the viscosity of the dispersing phase. Besides, additional ingredients can also be introduced in the formulation: actives, preservatives, vitamins, etc. [6] and to bring complementary properties such as texture, consistency, colour, fragrance, etc. Thus, each raw material brings its own characteristics to the product, but it is also able to interact with other formula's ingredients.

Among the most important non-aqueous ingredients used in cosmetic formulations are emollients. They are defined as "cosmetic ingredients which help to maintain the soft, smooth, and pliable appearance of the skin. Emollients function by their ability to remain on the skin surface or in the *stratum corneum* to act as a lubricant, to reduce flaking, and to improve the appearance of the skin" by CTFA dictionary [7]. They can also play the role of solvents for active ingredients, permeation enhancers or even skin protectants against damaging environments [8]. Different studies [9–12] have shown that the chemical structure and the polarity of emollients affect emulsions organisation, sensory properties as well as interactions with the skin. As a function of their chemical structure, they can be either "nonpolar" (paraffin and isoparaffin) or "polar" substances (esters and triglycerides), although this polarity parameter is seldom determined or given [13].

Another important factor in emulsion formulation and stabilization is the surfactant. It was proved that even a small change in emulsifier composition deeply impacts the formulated matrix [14]. Due to its amphiphilic structure, it can form different structures in solutions, like liquid crystals of hexagonal, lamellar or cubic type [15]. These structures can also be formed in emulsions, bringing a better stability to the system and changing its microscopic and macroscopic properties.

Consequently, the investigation of the emulsions properties through the oil phase variation is not sufficient as both the oily phase composition and the emulsifier type affect the physicochemical and sensory qualities of oil in water emulsions [16]. Moreover, depending on the liquid crystal type present in the structural organization of the system, the surfactant–oil interaction does not remain the same [11,17]. In a previous work [18], the interactions between the emollients and the surfactant forming lamellar liquid crystals were questioned. We could prove that the emollients type affected the behaviour of liquid crystals formed by the surfactant, resulting in specific microscopic and

macroscopic properties. Consequently, the aim of this work was to go further towards sensory analysis and other complementary physicochemical techniques to explain how these structural organizations formed in the emulsion can affect its applicative properties.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Cetearyl Glucoside and Cetearyl alcohol mixture, used as emulsifier, as well as the Phenoxyethanol and Methylparaben and Ethylparaben and Propylparaben and Butylparaben, used as preservative, were provided by SEPPIC, France.

Isohexadecane, Ethylhexyl stearate and Caprylic capric glycerides were used as emollients. Their properties were already investigated in our previous work [18] and the main results, describing their density, surface tension and interfacial tension values are resumed in Table I.

Table I. INCI, trade name, the supplier and the codes of three chosen emollients, near to of the density measurement results, surface tension, as well as interfacial tension values

INCI	Trade name	Supplier	Code	Density	Surface tension (mN/m)	Interfacial tension versus water (mN/m)
Isohexadecane	Isohexadecane	IMCD	IHD	0.787	24.40±0.03	43.61±2.72
Ethylhexyl stearate	DUB SO	Stearinerie Dubois	EHS	0.859	29.83±0.13	29.78±1.37
Caprylic/Capric Triglyceride	Myritol 318	BASF	CCT	0.948	28.95±0.04	13.49±0.22

2.2. Methods

2.2.1. Characterization of emollients

Contact angle measurements were performed using a portative goniometer PGX+ (ScanGauLe, Gravigny, France) connected to the PGPlus software. It is equipped with a high-resolution camera to acquire images, with a specific lighting system associated with a mirror to visualize the droplet. A syringe ($\varnothing=0.77\text{mm}$) is used to depose the first droplet on the skin surface and its volume is increased by the addition of five successive drops till approximately $7\mu\text{L}$. A photo is taken after each addition and the advanced angle is measured for each photo by the software, based on the identified triple point (intersection of the liquid, solid and vapour phases). Advancing contact angle was measured at least in triplicate for each studied emollient.

Viscosity. A continuous flow ramp was performed on a controlled stress rheometer (HR1, TA instruments). It described the emollients dynamic viscosity. For this test, an aluminium plane geometry (60 mm) was used and the flow properties were obtained by recording shear stress and viscosity values at increasing shear rates ranging from 0.1 to 50000 s^{-1} (logarithmic mode) for 300 s.

2.2.2. Emulsions formulation

Emulsions were prepared as follows: first the oil phase (20% of emollient and 5% of emulsifier were heated up to 75°C under mechanical stirring (400rpm); then, the oily phase was added to the water phase previously heated at 75°C. The mixture was then homogenized at 10,000 rpm during one minute using a T25 digital ultra-turrax (IKA, Freiburg, Germany) equipped with the dispersing head S25N-25F. Next, the formulations were cooled down to 30°C under stirring (400rpm), and then the preservative was added. Once prepared, the products were split into three samples, stocked at 4°C, 40°C and ambient temperature, respectively, for stability monitoring. A control sample, owning the same composition but with no emollient, was also formulated.

2.2.3. Sensory analysis

For the sensory evaluation, three attributes were selected corresponding to different phases of a cosmetic emulsions application (Table II). A positive displacement pipette equipped with capillary pistons, Microman was used to deliver an exact amount of emulsion on the skin. The evaluation protocols of the selected attributes combined with the list of commercial products used as references are detailed in the supplementary data section.

The recruited panel was composed of 10 volunteers aged from 22 to 36 years with Caucasian skin type. Two training sessions were organized for each attribute to acquire the definition, the evaluation procedure, the rating scale and the commercial references. Then, each product was evaluated twice.

Table II. Definitions and scales used to describe the selected attributes (compression force, difficulty of spreading and gloss) for the sensory analysis.

Phases	Attributes	Definitions	Scales
Pick-up	Compression force	Force required to fully compress product between thumb and forefinger	0 (soft) → 7 (hard)
Rub-out	Difficulty of spreading	Force required to move the product over the skin	0 (soft) → 7 (hard)
After feel	Gloss	Amount of reflected light from the skin 5 minutes after the application of the product	0 (matt) → 7 (glossy)

2.2.4. In vivo analysis

Three persons were selected for the hydration potential and trans-epidermal water loss measurements. 20 min of acclimation in a climate-controlled room ($T^{\circ}\text{C} = 20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, humidity $50\% \pm 5\%$) preceded the session. The volunteers applied 50 μL of each cream following the protocol of the “difficulty of spreading” attribute (15 circular motions). Electrical capacitance (EC) and TEWL (Transepidermal Water loss) were measured using a Corneometer® CM 825 and a Tewameter® TM 300 before application and then 1h and 3h after application. Besides, the reference values were registered at t+1h and t+3h in the nearby zones (without product) for daily skin rhythm monitoring.

2.2.5. Optical microscopy

The emulsions microstructure was observed without sample dilution by means of a photomicroscope (Leica DMLP microscope) equipped with a digital camera at a magnification of x200: first, under the bright field and secondly, under the polarized light (using cross-polarizers) in order to investigate the presence of the liquid crystalline phase in each sample. Leica IM 1000 software was used to analyse the obtained micrographs.

2.2.6. Droplet size distribution

The emulsion droplets size were measured by static light scattering (SLS) using a laser diffraction particle size analyser SALD-7500 nano (Shimadzu Co., Ltd, Japan) equipped with a violet semiconductor laser (405 nm) and a reverse Fourier optical system (the beam converge before encountering the sample). The emulsions were diluted with deionized water to achieve the absorption parameter equal to 0.2. Once introduced into the batch cell (7 cm³), the emulsions were stirred during the measurement to assure homogenous dispersion. Data were analysed using software Wing SALD II and the droplets mean values for each emulsion were acquired.

2.2.7. Rheological measurements

Oscillatory measurements were performed using a controlled stress rheometer (HR1, TA instruments). A cone-plate aluminium device was used, with a diameter of 40 mm, a cone angle of 1°59'38" and a gap of 47µm. All the measurements were carried out in duplicate at 25°C. For each test, the sample was loaded with a spatula, then the geometry went down till the gap in exponential mode and then the solvent trap was used to prevent sample drying. Once loaded, the samples were left at rest for two minutes prior to any measurement. Samples were analysed once and then changed prior to further analysis.

During continuous ramp testing, the flow properties were obtained by recording shear stress and viscosity values at increasing shear rates ranging from 0.001 to 8000s⁻¹ (logarithmic mode) for 300s.

Linear viscoelastic region was obtained through oscillatory measurements conducted at 1Hz with an increasing strain from 0.1% to 100% (logarithmic mode). Then, storage (G'), loss moduli (G''), and $\tan\delta$ (equal to ratio G''/G') were reported for the rheological characterization of investigated samples.

2.2.8. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD)

Samples were analysed in reflection mode by X-ray diffraction (XRD) using a PANalytical Xpert Powder diffractometer (PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands) with a CoK_α ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$) monochromatic radiation source, and operating voltage and current maintained at 40 kV and 40 mA, respectively. A 15 mm mask was used. The detector was a linear PIXcel1D detector. Data was acquired by steps of 0.02° for 2θ values ranging from 2 to 50°. The formulations were pressed under Capton foil, avoiding air bubbles.

From diffraction angle theta (θ) the interlayer spacing was calculated according to Bragg's law.

2.2.9. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Setsys apparatus (Setaram, Caluire-et-Cuire, France) with the Setsoft software. Around 35 mg of emulsion were weighed and heated by the following procedure:

- Isotherm: 300 sec at 25°C;
- Ramp: 25°C to 130°C at 2°C/min;
- Isotherm: 120 sec at 130°C.

The loss of the mass of the sample is registered as a function of temperature (% mass loss/ total mass). The first derivative of the TGA curve (the DTG curve) was also plotted to visualise the water evaporation dynamics (%/min).

2.2.10. Texture analysis

Texture analysis was performed using a TA.XT Plus (Stable Micro Systems, Cardiff, UK). The apparatus was equipped with a friction module A/FR (ASTM-D 1894-90) to perform the spreading test. The protocol was adapted from Gilbert [19] and it represents the spreading of 200 μ L of the cream between two surfaces, polypropylene plastic sheet and Helioplate™ HD 2 (Helioscreen, Marseille, France), over 60mm distance and at a constant speed (3mm/sec). The force required to spread the sample is registered as a function of time.

The air under the curve A+ (g.sec), describing the difficulty to spread the product was then calculated, near to the slope and the amplitude of the same curve. Three repetitions were performed for each sample.

2.2.11. Data analysis

The obtained results were presented as the mean value \pm standard deviation (SD).

XLSTAT software (Addinsoft, Paris, France) was used to perform the statistical analyses of the collected data. The ANOVA test (two-way analysis of variance) was applied to the results to spot the significant differences between the emulsions ($P < 0.05$). Mean intensities were compared using the Tukey multiple comparison tests to distinguish different groups of products.

3. Results and discussion

3.1. Physical characterization of emollients

In our previous study [18], seven emollients were characterized from a physicochemical point of view, alone and incorporated in the emulsions. Three of them were selected for the present study: Isohexadecane was chosen as a nonpolar emollient, Ethylhexyl stearate of medium polarity and Caprylic/Capric Triglycerides as a polar emollient.

Despite the chemical differences, all the samples behave as Newtonian fluids (their viscosity values were not affected by shear) during the flow test, with the viscosity values around 3 for IHD, 9 for EHS and 17 mPa.s for CCT.

These emollients with well-known properties were then incorporated in the emulsion. Its composition was kept simple: water, oil phase (composed of a single emollient), emulsifier and preservative, to limit the interactions between ingredients. The objective of our study was to demonstrate that emollients with similar Newtonian behaviours affect significantly the applicative properties and efficacy of model cosmetic emulsions.

3.2. Emulsions applicative properties

3.2.1. Sensory approach

The aim of the sensory analysis was to characterize the formulations developed for this study. For this purpose, the panel was asked to assign the intensities corresponding to the compression force (also named Firmness), the difficulty of spreading and the gloss attributes for each emulsion. These three selected attributes were the most discriminative textural properties and correspond to three different application steps: pick up, rub-out and after feel.

The obtained results are resumed in Fig.1. The variance analysis permitted to rank the products in distinctive groups. For the compression force, the reference and IHD emulsions are significantly different from the products: EHS and CCT. For the difficulty of spreading, rub-out attribute, three groups were obtained with IHD close to EHS in terms of scores. Finally, the gloss effect was distinct for each sample.

The discrimination between the products proves the interdependency between the emollients chemical properties and the sensory profile of the formulations. It is interesting to notice that in our study, there is no correlation between the consistency and the difficulty of spreading attribute.

One can conclude that sensory approach allows the products classification. To give an explanation of the observed phenomena and to understand the emollient – matrix interaction, a complementary instrumental analysis was carried.

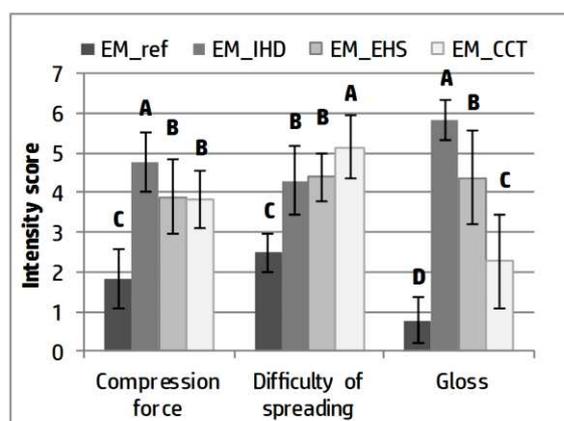


Figure 1. Intensity scores of four studied emulsions as a function of the compression force, difficulty of spreading and gloss attributes

3.2.2. In vivo evaluation of the emulsions hydration potential

In vivo evaluation of the emulsions hydration potential was performed to complete the evaluation of the sensory perception during application to the skin.

Corneometer and TEWL sessions were performed, at t+1h and t+3h. The aim was to evaluate the effect of the products at short-term and, in parallel, to register the daily rhythm of the skin (the same zone at the same time, without product). Next, the percentage of the mean variation was calculated following the formula for t+1h:

$$\% \text{ mean variation} = \left[\frac{T_{1h} - T_0}{T_0} * 100 \right]_{Product} - \left[\frac{T_{1h\text{ref}} - T_0}{T_0} * 100 \right]_{Reference\ zone} \quad (1)$$

The same formula was used for the t+3h data calculation. Results were statistically treated using a two-way analysis of variance (ANOVA). As consequence, the time (t+1h and t+3h) was considered as a non-significant parameter and all the results were represented according to the emulsion type (Table III).

Table III. Hydration potential and TEWL results of four emulsions

Emulsion	% mean variation			
	Hydration	ANOVA	TEWL	ANOVA
EM_ref	-12.995	A	-1.442	A
EM_IHD	-14.407	A	-0.246	A
EM_EHS	10.038	B	-4.406	A
EM_CCT	13.031	B	-6.337	A

As visible in Table III, the use of the oil-free emulsion or of one containing the nonpolar emollient (IHD) induces a decrease of skin hydration during the first three hours of application. On the contrary, polar emollients do appear as hydrating the skin during the evoked period of time. Meanwhile, the EHS and CCT products slightly decrease the TEWL values but the results are not sufficiently distinct to discuss how each emollient affected the barrier effect. In the present work, there is no direct link between the hydration potential of the emulsion and its capacity to alter the barrier function of the skin, as it was described in some similar studies [4,20].

It is known that three of the studied samples possessed less water than the reference. However, only the polar emollient containing emulsions increased the skin hydration. This means that the water is differently bounded in the sample, depending on its composition. The complementary structural analysis will be further used to explain the observed phenomena.

3.3. Macroscopic evaluation

The sensory and *in vivo* evaluations showed that the presence of the emollient changes the properties of the formulated systems versus the emollient free emulsion, and moreover, the type of the emollient plays an important role in the emulsions perception. But the explanation of these differences is still unclear. The first step in instrumental characterization is performed at the macroscopic level.

The correlations between the sensory perception and the instrumental analysis of rheology and texture were widely investigated [21–24]. For the “compression force” sensory attribute, Gilbert *et al.* [21] described a good correlation (0.961) with the textural analysis of compression force. For this study, the evoked compression test was also performed (data not shown), giving an identical (and even with lesser SD values) classification of the products. But, the test gave no explanation of the phenomenon that governs this classification.

Consequently, additional tests were performed, like the flow and oscillation strain sweep tests. The aim was to understand what property is regulated independently, by a specific ingredient, and which one is controlled by the matrix (structural organisation) of the emulsion.

3.3.1. Rheological behaviour

According to Barnes [25], the various physical operations with emulsions can be expressed by some typical shear rate ranges. For the compression force attribute, the corresponding shear rate is around 10^2 s^{-1} , while the spreading of the cream into the skin is more associated with the higher shear rates, around 10^2 - 10^4 s^{-1} .

Fig.2 shows the viscosity values of the four studied emulsions at a 10^2 s^{-1} shear rate, plotted together with the emollients values but on different scales due to large viscosity differences. There is no clear relationship between the viscosity of emollients and those of the corresponding emulsions. As a consequence, one can conclude that during the compression force evaluation, the behaviour of emulsions is not governed by the emollient viscosity but rather by the emulsions internal organization.

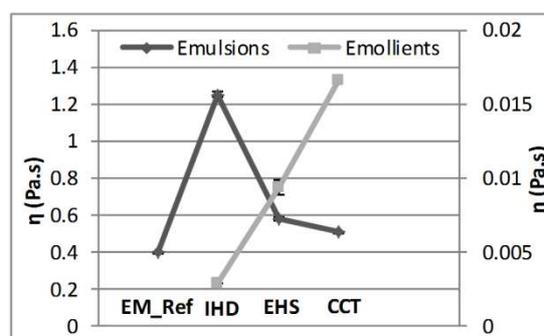


Figure 2. Viscosity values of four analysed emulsions and three emollients at the 10^2 s^{-1} shear rate, obtained during the continuous ramp test.

This observation can be confirmed by the oscillation strain sweep test. The organisation of the matrix is also represented by $\tan\delta$ in the linear viscoelastic region, which illustrates the ratio between the viscous and elastic moduli, G''/G' .

All the studied emulsions exhibited predominant viscoelastic behaviour within LVR with $\tan\delta < 1$, with values equal to 0.143, 0.155, 0.145 and 0.138 for the EM_ref, EM_IHD, EM_EHS and EM_CCT respectively. One can notice that these results respect the same classification as the “compression test” attribute from the sensory analysis. It means that the viscoelastic behaviour of the emulsions, which is

linked to the droplet organisation, should be further investigated and explained through the microscopic approach.

Meanwhile, the “difficulty of spreading” attribute of the creams does not respect the viscosity values at higher shear rates (data not shown) and as consequence, the spreading test was performed with emollients and emulsions to clarify the obtained results.

3.3.2. Spreading profile of emulsions

Some specific tests, developed to mimic the sensory analysis, were described in the work of Laura Gilbert [19,26], where different correlations between physical and sensory tests were established. In the present work, our interest was focused on the spreading test. Both Savary *et al.* [12] and Gilbert *et al.* [19] proposed optimal conditions for emulsions evaluation using a PMMA plate and a polypropylene sheet as surface for spreading tests. The same conditions were used in this study, for the emollients alone on the one hand and for the emulsions, on the other hand, to elucidate whether the spreading properties of emulsions are only governed by the oil phase or by the oil/surfactant interaction.

In a first step, in order to transpose the emollients behaviour from the instrumental towards the sensory perception, the three studied emollients were characterized according to their contact angle formed on the human skin (Fig. 3). The IHD, as nonpolar oil, showed the larger contact surface with the skin and, as a consequence, the smaller contact angle. EHS showed medium results, followed by CCT.

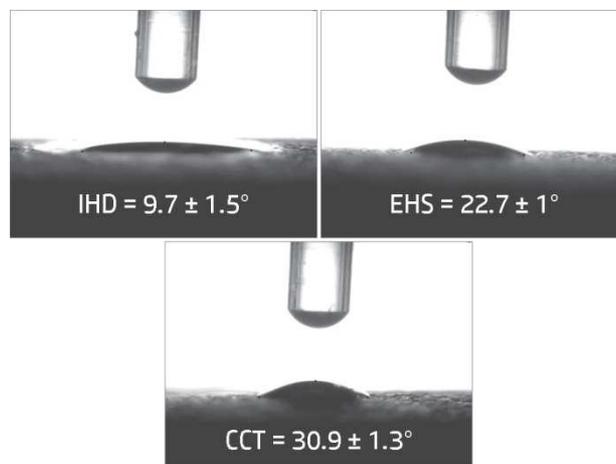


Figure 3. Droplet shape of IHD, EHS and CCT emollients on the human skin and mean values of the emollients contact angle versus skin (°)

The contact angle results can be linked to the instrumental spreading test. Because the surface energy of the polypropylene and PMMA is equal to 30.1mN/m and 41.1mN/m respectively [27], these two materials can be considered as fairly similar to the skin surface properties, which surface energy is around 38.7mN/m [28].

The friction test was performed in two steps. First, the spreading profile was drafted for the pure emollients and then, for the corresponding emulsions. Several parameters were then calculated, based on the force evolution monitored over time, and the following parameters were determined:

- A+ (g.sec), the positive area under the force curve;
- Slope value on the force curve;
- The amplitude of the force variation during the test.

As it can be seen from the Fig.4a,b, the emollients force curves present a standard profile with time. The areas under the curves were superior to the baseline, meaning that the presence of emollients induces friction forces more important than between both surfaces without product. The positive area under the force curve (2325 g.sec for IHD, 3140 g.sec for EHS and 2750 g.sec for CCT), showed the easier spreading of the nonpolar emollient versus the two polar ones but it was not sufficient to go further in the understanding of emollients behaviour. Interestingly, the affinity of emollient with the support was estimated through the noise values, as presented in Fig. 4c: the larger the noise amplitude, the more the sample withstands the support material. Here, the surface used for the textural characterization was non-polar (polypropylene) and as expected, the pure raw materials clearly developed specific interactions with this support. The results were so outspread: IHD showed 9g of amplitude, EHS 18g and CCT 30g. These observations confirmed the contact angle measurements: the nonpolar oil (IHD) has more affinity with the polypropylene sheet, compared to the polar CCT sample.

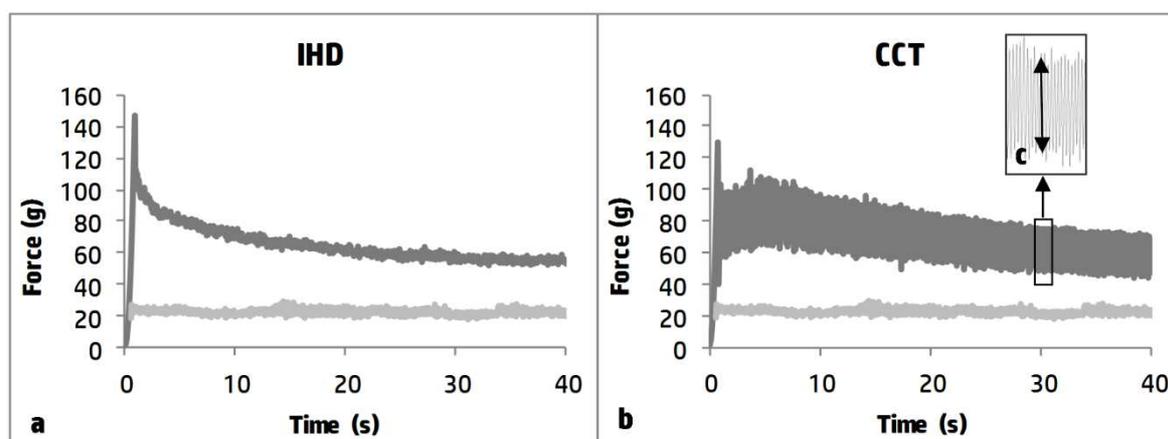


Figure 4. Spreading profile of a) pure IHD emollient and b) CCT emollient with its c) noise amplitude example, with the baseline plotted in grey.

All the emollients gave a negative slope value, with -0.69 for IHD, -0.81 for EHS and -0.61 for the CCT, respectively; this suggests that the force decreases during the test, thus the spread becomes easier once the quantity of the product decreases and the values tend to reach the baseline curve. One can conclude that this results are not only influenced by the viscosity values, but also by the emollient's affinity with the support.

Considering the emulsions, the evolution is far different from the one for the pure oils. This may be ascribed to the products aqueous continuous phase, which first interacts with the surface material. The Fig.5 shows that the emulsions first enhance the spreading of the sled, the force values being inferior

to the baseline. Next, once the thickness of the cream becomes thin enough, the spreading becomes more difficult.

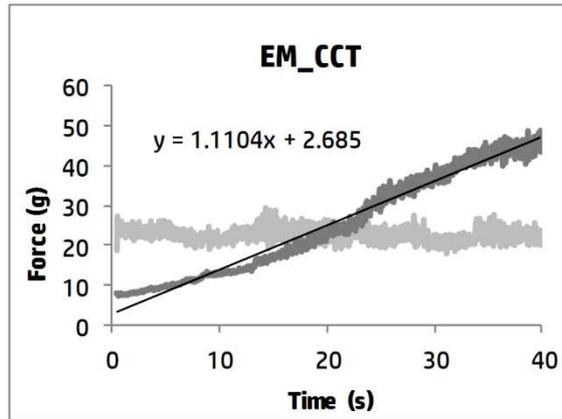


Figure 5. Spreading profile of the EM_CCT emulsion, with the linear regression value and the baseline in grey.

The slope values of the force curve can well represent this behaviour. As it could be seen from the Fig.6, the differences between the products appear statistically significant, confirming that once the matrix is disrupted, the type of emollient does sharply impact the spreading properties of the formulation.

The classification obtained for this test is identical to the sensory analysis scores and follows the conclusions based on the oils contact angle results. When the contact angle increases (which means affinity with nonpolar surface decreases) the spreading becomes more difficult and requires the application of a higher mechanical force. So, “during application” attributes actually depend on both: oil phase/matrix interactions (first stage) and oil phase individual properties once the matrix is disrupted (second stage).

On the basis of these results, it appears that the macroscopic and sensory observations are not sufficient to understand how intermolecular interactions occur within the matrix. To answer this question, a structural analysis of the emulsions was performed.

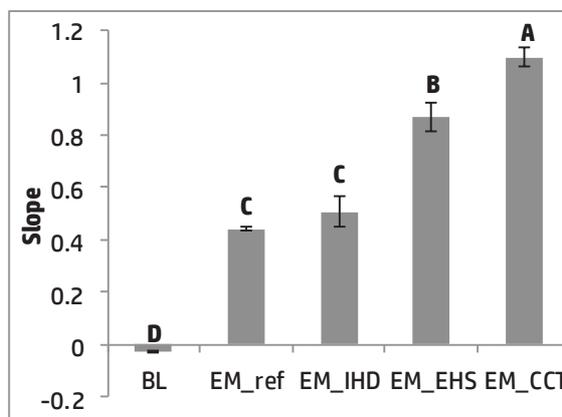


Figure 6. Slope values of the force curve, corresponding to the baseline (BL) and to the studied emulsions obtained from the textural spreading test

3.4. Structural analysis of the emollients containing emulsions

3.4.1. Microscopic approach

The microscopic analysis had two objectives:

- to describe the droplets organisation, which has an impact on the viscoelastic properties of the emulsions, as it was shown by the rheology tests and as a consequence on the consistency of the emulsions ;
- to describe liquid crystals formed by the mixed emulsifier under the polarised light.

Three emollient containing emulsions formed classical oil droplets dispersed in the aqueous phase. The reference, without any oil phase, also formed pseudo droplets from the fatty alcohol present in the surfactant.

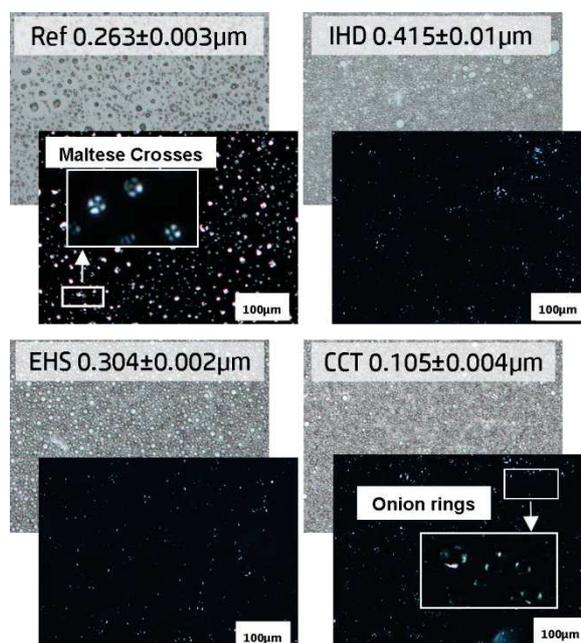


Figure 7. Bright field and polarized light micrographs of the reference and of the emulsions containing three studied emollients with the median droplet size values for each sample

Our previous study showed that the type of emollient impacted the size and the shape of the droplets in 10% surfactant emulsions [18]. The same observation was made for the 5% emulsifier containing emulsions (Fig. 7). The size of the droplets decreases from IHD towards CCT emollient, as showed by median droplet size values. Considering the interfacial tension of emollients, it can be suggested that the more the oil phase affinity with water (Table I) the smaller the droplet size. Moreover, regarding the results of the viscoelastic test, $\tan\delta$ decreases when the droplet becomes smaller. This means that besides the size of the droplets, the presence of liquid crystals governs the rheological properties of emulsions.

Under the polarized light, the pseudo droplets of the reference formulation appeared as Maltese Crosses, while the oil containing emulsions showed the formation of onion rings (Fig. 7). This was the first proof of the lamellar phase presence in the different systems [29,30]. As expected, these structures were formed due to the presence of alkyl polyglucoside and fatty alcohol mixed emulsifier, which is known for the lamellar phase formation [31,32].

Next, a wide angle X-rays analysis was performed to access the molecular organization of the matrix and to interpret the extent of the surfactant – emollient interactions.

3.4.2. Molecular organization

Generally, the WAXD technique explains the organization of crystalline materials. It can also be used in case of viscoelastic systems (of emulsions type) when they do contain liquid crystals as evidenced in the present study. According to the bibliography, the two main lamellar organizations are lamellar liquid crystals (L_α) and α -gel (L_β), respectively. In the L_α phase, the hydrocarbon chains are in a liquid-like state while in the L_β phase, the hydrocarbon chains remain stiff, perpendicular to the plane of the lamellae, with the axes organized as a two-dimensional hexagonal lattice [33]. Both organizations may be efficiently observed by WAXD [34].

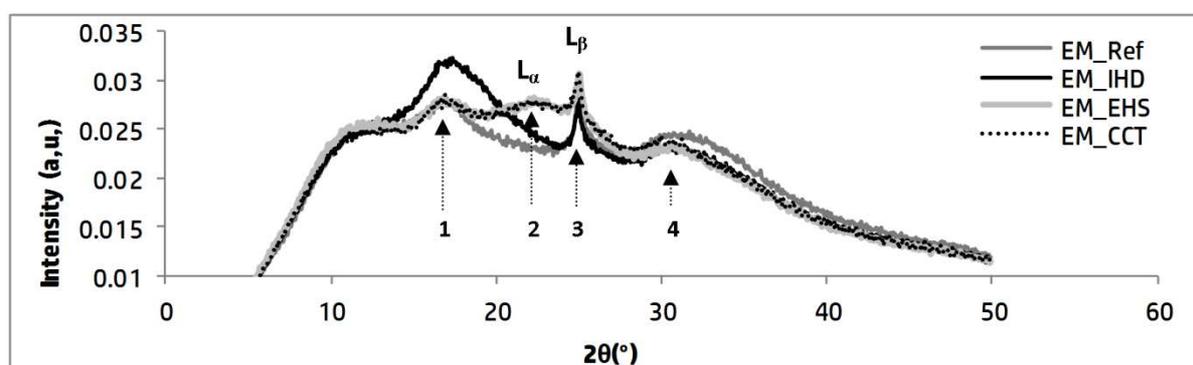


Figure 8. WAXD patterns of IHD, EHS, CCT and control emulsions. The intensity (a.u.) is represented as a function of the $2\theta^\circ$.

Fig.8 depicts the WAXD patterns of the analysed emulsions. The most representative sharp peak (3) at 0.412 nm (Table IV) corresponds to α -gel (as reported in the literature [29,35]). It is present in all the samples, only differing by its intensity (Table V). Three peaks (1, 2, 4) similar to the diffuse halos describe an amorphous-like organization of the matrix, mostly containing water as a solvent. In the same time, the presence of the lamellar liquid crystals (L_α), with “fluid-like” characteristics, can also be evidenced at 0.46 nm [36,37], but only for two of the four samples: EM_EHS and EM_CCT. Thus, it appears that there are significant differences at the molecular level between the samples depending on the oil polarity: all the emulsions are containing α -gel while the lamellar liquid phase was only detected in case of “polar” emollients (containing heteroatoms). Moreover, for the nonpolar emollient, the diffuse halo is shifted towards $d=0.62\text{nm}$ (peak 1), describing significantly larger repeated distance.

Table IV. Measured repeated distances d (nm) of the peaks presented in Fig. 8.

Peak	1	2	3	4
Measured repeated distance d (nm)	0.62	0.46	0.412	0.345

Table V. L_{β} peak intensity (a.u.) for each emulsion

Emulsion	EM_Ref	EM_IHD	EM_EHS	EM_CCT
L_{β} peak intensity	0.029	0.028	0.031	0.031

The following explanation of such observations can be proposed: the IHD emollient (possessing no heteroatoms) is completely hydrophobic, so there is an exclusive interaction with the alkyl part of the surfactant. On the contrary, for the EHS sample, and even more for the CCT one, the partial interaction with the surfactants polar head could be suspected, in addition to the interaction with the surfactant alkyl part, thus inducing the formation of lamellar liquid phase.

Consequently, the RX diffraction results gave the explanation of two phenomena observed during the sensory analysis. First, the “compression force” attribute was impacted by the lamellar structure present in the sample, while the spreading attribute was not exclusively affected by this parameter. In addition, the hydration potential should also be considered. The skin surface layer, the *stratum corneum* (SC), is composed of corneocytes embedded in lipid lamellae [38]. Consequently, lamellar liquid crystals are similar to the *stratum corneum* lipid structure [39] and thus they demonstrate a great skin hydration potential [32,40], due to the interlamellar bounded water. In our case, it was demonstrated that samples containing both types of lamellar phases better hydrate the skin than those containing only α -gel. To confirm this conclusion, complementary thermal evaluation was performed.

3.5. Application efficacy

3.5.1. Instrumental evaluation of the hydration potential

Several examples in the literature evoked thermogravimetric technique as a good methodology to describe the types of water present in the emulsified system [41–43], all being based on the work by Junginger et al [44], who described the thermal behaviour of an emulsion with crystalline gel structure. Three distinct steps of water evaporation were specified in this work:

- *Up to 56°C*: bulk water evaporation; water mechanically entrapped in the cetostearyl alcohol gel-network
- *Between 56°C* (melting of the cetostearyl alcohol monohydrate) *and 72°C*: evaporation of the semihydrate water from cetostearyl alcohol and of hydrophilic gel phase.
- *From 72°C*: evaporation of interlamellar fixed water after melting of hydrophilic gel phase.

The derivative thermogravimetric curves of three oil containing emulsions, near to the reference and the pure water sample, are presented in Fig. 9. The profile of three emollient containing emulsions is quite similar, while the reference emulsion is more likely to behave as the pure water.

In our case, unlike the Junginger example, the water evaporation occurred in one step whatever the emulsions. For this reason, we compared our results with the thermal behaviour of another system (containing the same emulsifier coupled to caprylic capric triglycerides emollient) which was described elsewhere in the literature [43,45]. The same approach, using three temperature ranges of evaporation (30°C-50°C, 50°C-70°C and 70°C-110°C) was used. For the given example the larger water loss intervenes during the second temperature range, associated with the “secondary” water. In our study,

on the contrary, the most important water-loss takes place during the third heating stage. Meanwhile, the water samples as analysed in the same conditions lead to the similar water loss profiles as emulsions (Table VI).

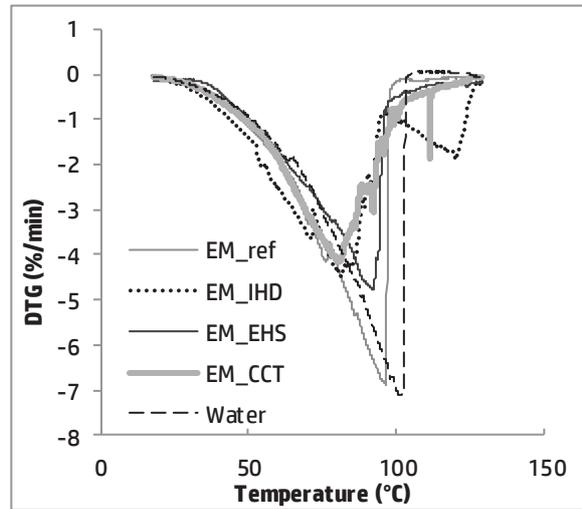


Figure 9. DTG-curve profile of the four emulsions and of the water sample

Table VI. Percentage of the water loss / total water amount over the specified temperature ranges. The data should be compared by column. Two different letters in each column indicate the statistically significant differences between the products.

Sample	% (water loss/water amount)					
	30°C-50°C		50°C-70°C		70°C-110°C	
EM_ref	5.2	B	18.6	BC	75.5	A
EM_IHD	8.8	A	26.3	A	75.6	A
EM_EHS	5.6	B	21.5	B	66.7	B
EM_CCT	6.7	B	25.8	A	61.8	B
water	5.1	B	16.6	C	76.1	A

Since the previous approach was not sufficient to interpret the differences between the samples, it was decided to estimate the evaporation speed. For this purpose, the slopes of the TG curves were calculated and exposed in Table VI, decoding the evaporation speed of each sample.

Table VII. Ramp values of the TG curves corresponding to each sample

Emulsion	Ramp (TG)	ANOVA
EM_ref	-1.144 ± 0.012	A
EM_IHD	-1.076 ± 0.011	B
EM_EHS	-0.867 ± 0.009	C
EM_CCT	-0.887 ± 0.013	C

As expected, the reference (containing higher water content than all the other samples) owns the highest evaporation speed. The IHD sample shows a lower but still high evaporation speed, while the EHS and CCT samples show the lowest evaporation rate. If transposing this results to the liquid crystal presence in the sample (X-Rays diffraction data), it could be suggested that the specific water release

for the EHS and CCT containing samples is due to the lamellar liquid crystals presence in the matrix; such liquid crystals, therefore, appear efficient for keeping the water entrapped when compared to the other structures. Noteworthy our results reveal that the slopes of the TG curves are an efficient parameter to estimate the moisturising potential of emulsions.

4. Conclusion

The aim of this study was to point out the main impact of the emollient use in a cosmetic emulsion. For this purpose, three emollients were chosen, depending on their chemical structure (different polarity) and similar physical properties. A multiparameter approach was used, on the basis of physicochemical, sensory and *in-vivo* biometric measurements.

Thus, it was demonstrated that the oil phase properties obviously impact the perception of the corresponding emulsions. This impact intervenes at two levels:

- Through building specific structures with the surfactant, like lamellar liquid crystal phase and α -gel;
- Through bringing individual emollients properties, but after the application of the product, meaning after the disruption of the emulsion's structure.

The α -gel was formed in all the samples containing the mixed emulsifier, but only EHS and CCT emollients, of medium and high polarity respectively, favoured the formation of the lamellar liquid crystals. This structural difference induced direct consequences on the macroscopic properties of the emulsions in terms of texture, thermal and rheological behaviour, making lamellar liquid crystal containing emulsions easy to compress, less easy to spread but with a high hydration potential.

This work brought new approaches to the interpretation of surfactant/oil interactions, by questioning the role of the molecular organization in the macroscopic and sensory properties of cosmetic emulsions. Also, it was showed that the TGA technique owns a great potential for the characterization of the different water states present in an emulsion. Such a promising tool will be developed in perspective.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

References

- [1] Junginger HE. Pharmaceutical Emulsions and Creams. *Emulsions – A Fundamental and Practical Approach*. Springer, Dordrecht, pp.189–205 (1992).
- [2] Sakata O, Fujii M, Koizumi N, Nakade M, Kameyama K, Watanabe Y. Effects of Oils and Emulsifiers on the Skin Penetration of Stearyl Glycerylphosphoryl Ether in Oil-in-Water Emulsions. *Biol. Pharm. Bull.*, **37**, 486–9 (2014).
- [3] Brummer R, Godersky S. Rheological studies to objectify sensations occurring when cosmetic emulsions are applied to the skin. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, **152**, 89–94 (1999).

- [4] Lukic M, Jaksic I, Krstonosic V, Cekic N, Savic S. A combined approach in characterization of an effective w/o hand cream: the influence of emollient on textural, sensorial and in vivo skin performance. *Int. J. Cosmet. Sci.*, **34**, 140–9 (2012).
- [5] Knowlton J, Pearce S. *Handbook of Cosmetic Science and Technology*. Elsevier Advanced Technology, (1993).
- [6] Tadros TF. Colloid Aspects of Cosmetic Formulations with Particular Reference to Polymeric Surfactants. *Colloids in Cosmetics and Personal Care*. (Tadros Tharwat F ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp.1–34 (2008).
- [7] Wenninger JA, Canterbury RC, McEwen GN, Cosmetic T and FA. *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook*. Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, (2000).
- [8] Dederen JC, Chavan B, Rawlings AV. Emollients are more than sensory ingredients: the case of Isostearyl Isostearate. *Int. J. Cosmet. Sci.*, **34**, 502–10 (2012).
- [9] Chorilli M, Prestes PS, Rigon RB, Leonardi GR, Chiavacci LA, Sarmento VHV, Oliveira AG, Scarpa MV. Structural characterization and in vivo evaluation of retinyl palmitate in non-ionic lamellar liquid crystalline system. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **85**, 182–8 (2011).
- [10] Lodén M. Role of Topical Emollients and Moisturizers in the Treatment of Dry Skin Barrier Disorders. *Am. J. Clin. Dermatol.*, **4**, 771–88 (2003).
- [11] Stojiljković D, Arsić I, Tasic M, Jovanović Z, Tadic V, Đorđević S. Investigation of the Effects of Different Emollients on the Structure and Skin Moisturizing Potential of the Cosmetic Creams. *Acta Fac. Medicae Naissensis*, **30**, (2013).
- [12] Savary G, Grisel M, Picard C. Impact of emollients on the spreading properties of cosmetic products: A combined sensory and instrumental characterization. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **102**, 371–8 (2013).
- [13] Zocchi G. Skin Fel Agents. *Handbook of Cosmetic Science and Technology Second Edition*. 3rd ed. (Barel André O, Paye Marc, Maibach Howard I ed.), CRC Press, pp.357–70 (2005).
- [14] Morávková T, Filip P. The Influence of Emulsifier on Rheological and Sensory Properties of Cosmetic Lotions. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2013**, (2013).
- [15] Tadros TF. Phase Behaviour of Surfactant Systems. *Applied Surfactants*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp.53–72 (2005).
- [16] Montenegro L, Rapisarda L, Ministeri C, Puglisi G. Effects of Lipids and Emulsifiers on the Physicochemical and Sensory Properties of Cosmetic Emulsions Containing Vitamin E. *Cosmetics*, **2**, 35–47 (2015).
- [17] Stojiljković D, Arsić I, Tasic M. THE INFLUENCE OF POLAR AND NON-POLAR EMOLLIENTS ON THE STRUCTURE AND SKIN MOISTURIZING POTENTIAL OF THE EMULSIONS STABILIZED BY MIXED EMULSIFIER. *Acta Medica Median.*, **55**, 25–30 (2016).
- [18] Terescenco D, Picard C, Clemenceau F, Grisel M, Savary G. Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, (2017).
- [19] Gilbert L. Université du Havre, Le Havre, 2012.
- [20] Lukic M, Pantelic I, Daniels R, Müller-Goymann C, Savic M, Savic S. Moisturizing emulsion systems based on the novel long-chain alkyl polyglucoside emulsifier. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **111**, 2045–57 (2012).
- [21] Gilbert L, Savary G, Grisel M, Picard C. Predicting sensory texture properties of cosmetic emulsions by physical measurements. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **124**, 21–31 (2013).
- [22] Dubuisson P. Normandie, 2017.
- [23] Estanqueiro M, Amaral MH, Sousa Lobo JM. Comparison between sensory and instrumental characterization of topical formulations: impact of thickening agents. *Int. J. Cosmet. Sci.*, **38**, 389–98 (2016).
- [24] Moravkova T, Filip P. Relation between sensory analysis and rheology of body lotions. *Int. J. Cosmet. Sci.*, **38**, 558–66 (2016).

- [25] Barnes HA. Chapter 18 The rheology of emulsions. *Interface Science and Technology*. Vol. 4, pp.721–59 (2004).
- [26] Gilbert L, Picard C, Savary G, Grisel M. Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: relationships between both data. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, **421**, 150–63 (2013).
- [27] Gooch JW. Surface Energy. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. (Gooch Jan W ed.), Springer New York, pp.716–7 (2011).
- [28] Agache P. Presentation of the Skin Surface Ecosystem. *Measuring the skin | Aude Agache | Springer*. pp.21–31.
- [29] Fairhurst CE, Fuller S, Gray J, Holmes MC, Tiddy GJT, Demus D, Goodby J, Gray GW, Spiess H-W, Vill V. Lyotropic Surfactant Liquid Crystals. *Handbook of Liquid Crystals Set*. Wiley-VCH Verlag GmbH, pp.341–92 (1998).
- [30] Müller-Goymann CC. Liquid Crystals in Drug Delivery. *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology: Volume 20 - Supplement 3*. (Swarbrick James , Boylan James C ed.), CRC Press, (2000).
- [31] Savic S, Tamburic S, Jancic B, Milic J, Vuleta G. The Impact of Urea on the Colloidal Structure of Alkylpolyglucoside-Based Emulsions: Physicochemical and In Vitro/In Vivo Characterization. *Colloids in Cosmetics and Personal Care*. (Tadros Tharwat F ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp.259–74 (2008).
- [32] Savić S, Savić M, Tamburić S, Vuleta G, Vesić S, Müller-Goymann CC. An alkylpolyglucoside surfactant as a prospective pharmaceutical excipient for topical formulations: The influence of oil polarity on the colloidal structure and hydrocortisone in vitro/in vivo permeation. *Eur. J. Pharm. Sci.*, **30**, 441–50 (2007).
- [33] Neto AMF, Salinas SRA. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals : Phase Transitions and Structural Properties*. Oxford University Press, (2005).
- [34] Eccleston GM, Behan-Martin MK, Jones GR, Towns-Andrews E. Synchrotron X-ray investigations into the lamellar gel phase formed in pharmaceutical creams prepared with cetrimide and fatty alcohols. *Int. J. Pharm.*, **203**, 127–39 (2000).
- [35] Kalnin D, Garnaud G, Amenitsch H, Ollivon M. Monitoring fat crystallization in aerated food emulsions by combined DSC and time-resolved synchrotron X-ray diffraction☆. *Food Res. Int.*, **35**, 927–34 (2002).
- [36] Rand RP, Luzzati V. X-Ray Diffraction Study in Water of Lipids Extracted from Human Erythrocytes. *Biophys. J.*, **8**, 125–37 (1968).
- [37] Larsson K. *Crystal and liquid crystal structures of lipids*, New York, 1976.
- [38] Bouwstra J, Gooris G, Ponc M. The Lipid Organisation of the Skin Barrier: Liquid and Crystalline Domains Coexist in Lamellar Phases. *J. Biol. Phys.*, **28**, 211–23 (2002).
- [39] Friberg S.E. Micelles, microemulsions, liquid crystals, and the structure of stratum corneum lipids. *J Soc Cosmet Chem*, **41**, 155 (1990).
- [40] Iwai H, Fukasawa J, Suzuki T. A liquid crystal application in skin care cosmetics. *Int. J. Cosmet. Sci.*, **20**, 87–102 (1998).
- [41] Prestes PS, Soares FASM, Oliveira AM, Arêas EPG, Gioielli LA, Kaneko TM, Guimarães KL, Zanin MHA, Velasco MVR, Baby AR. Rheological Measurements and Thermal Characterization of Lamellar Gel Phase Emulsions Developed with Cetearyl Alcohol/Nonionic Ethoxylated Surfactants. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **33**, 1621–8 (2012).
- [42] Nesseem DI. Formulation and evaluation of itraconazole via liquid crystal for topical delivery system. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **26**, 387–99 (2001).
- [43] Savic S, Vuleta G, Daniels R, Müller-Goymann CC. Colloidal microstructure of binary systems and model creams stabilized with an alkylpolyglucoside non-ionic emulsifier. *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 439–51 (2004).
- [44] Junginger H, Akkermans AAMD, Heering W. The ratio of interlamellarly fixed water to bulk water in O in W creams. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **35**, 45–57 (1984).

- [45] Savić SD, Savić MM, Vesić SA, Vuleta GM, Müller-Goymann CC. Vehicles based on a sugar surfactant: Colloidal structure and its impact on in vitro/in vivo hydrocortisone permeation. *Int. J. Pharm.*, **320**, 86–95 (2006).

Complementary data

Protocols of evaluation of three attributes and the intensity scale values of the commercial products used as references

Attributes	Corresponding protocol	Scale values	Commercial products
Compression force	Wash your hands with a hydroalcoholic gel. Use the Microman M250 to deliver 100 μ L of the product of the tip of your thumb. Close your eyes and compress slowly and only once the product between thumb and forefinger. Evaluate the compression force.	1	Barbara Gould
		5	integral make-up remover L'Oréal sublime body royal nutrition (body lotion)
Difficulty of spreading	Wash your hands and your forearms with a hydroalcoholic gel. Place 50 μ L of the product in the middle of the circle ($\emptyset = 5$ cm) drawn on the inner surface of the forearm. Spread the product within the circle using forefinger, by making one circular motion per the sound signal of the metronome (corresponding to 80 beeps /minute). Evaluate the difficulty of spreading between the 5 th and the 15 th circle.	1	Auchan make-up remover lotion
		7	Dermophil hand cream
Gloss	The gloss attribute is evaluated after the difficulty of spreading test. Continue the circular motions till 25 circles. Place the elbow at the mark (30cm from the light source). Tilt the forearm at 30° and evaluate the gloss of the products residue at 1°30' after application.	2	Mixa protective hand cream anti-dryness
		4	Nivea body lotion (smooth milk)
		7	L'Oréal sublime body firming body lotion

4 Analyse complémentaire de texture et thermique des émulsions étudiées

Quelques tests complémentaires ont été réalisés sur les quatre systèmes étudiés, mais n'ont pas été intégrés à cette publication.

Dans un premier temps, les résultats du test sensoriel de compression ont été comparés avec les résultats du test obtenus au texturomètre. Pour cette étape, le test de compression habituel a été légèrement modifié. Tout en conservant les mêmes vitesses du test et le même gap de compression, la quantité du produit a été diminuée, pour la rendre identique à celle utilisée lors du test sensoriel = 100µL (voir Partie 2- Chapitre 3 - 3.2.1). En plus, la sonde P/35 a été remplacée par P/0.5R, qui est similaire au doigt qui comprime le produit dans le cadre du protocole sensoriel. En respectant ces paramètres, les résultats du test instrumental de compression suivent le même classement que le descripteur sensoriel « fermeté », avec un moindre écart type (**Figure 88**).

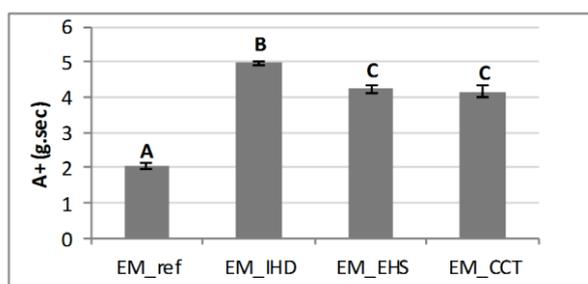


Figure 88. Valeurs de l'aire positive A+ (g.sec) qui traduisent le travail nécessaire pour comprimer les quatre émulsions analysées

Un autre test qui a été utilisé pour confirmer les données sensorielles a été l'évaluation du résidu brillant au bout de 5 min après l'application de la crème, grâce au Glossymètre GL 200. Les résultats obtenus pour les trois émulsions analysées, ainsi que pour la référence sont regroupés dans le **Tableau 14**. Statistiquement, les produits les plus brillants sont les émulsions. Les résultats sont cohérents avec les valeurs obtenues pour le descripteur sensoriel « brillance » : le résidu le plus brillant est celui appartenant à l'émulsion contenant l'IHD, suivi par l'EHS, le CCT et finalement par la référence.

Tableau 14. Valeurs de la brillance obtenues avec le Glossymètre GL 200

	EM_ref	EM_IHD	EM_EHS	EM_CCT
Brillance (DSC)	2.64 ± 0.5	4.43 ± 1.07	4.30 ± 0.78	3.74 ± 0.79
ANOVA	D	A	B	C

Malgré le fait que l'objectif de cette étape n'était pas de remplacer les tests sensoriels par les tests instrumentaux, les deux derniers exemples peuvent être intéressants dans l'établissement d'une certaine classification entre les produits analysés.

Comme il a été décrit dans la publication, l'analyse thermogravimétrique fournit des informations intéressantes sur la répartition de l'eau dans le système analysé. Cette approche thermique a été complétée par un test rhéologique. Ce test traduit le comportement viscoélastique des émulsions en fonction de la température. Grâce à sa grande sensibilité, le balayage en température peut mettre en évidence les moindres modifications dans la structure de l'échantillon et donc expliquer les différences d'évaporation d'eau observées lors de l'analyse thermogravimétrique, ainsi que de décrire le comportement de deux phases lamellaires distinctes : α -gel et phase lamellaire liquide cristalline.

Le test a commencé à 25 °C avec la mesure des valeurs de G' et G'' , comme pour le test de balayage en déformation. Ensuite, une fois la température critique atteinte, la destruction de l'échantillon se produit et celle-ci dépend de sa structure interne. Les échantillons de référence et IHD présentent une rupture de la matrice en une seule étape (chute brusque du module G') tandis que les émoullants polaires entraînaient un déclin en double pente des valeurs du module élastique (**Figure 89a**).

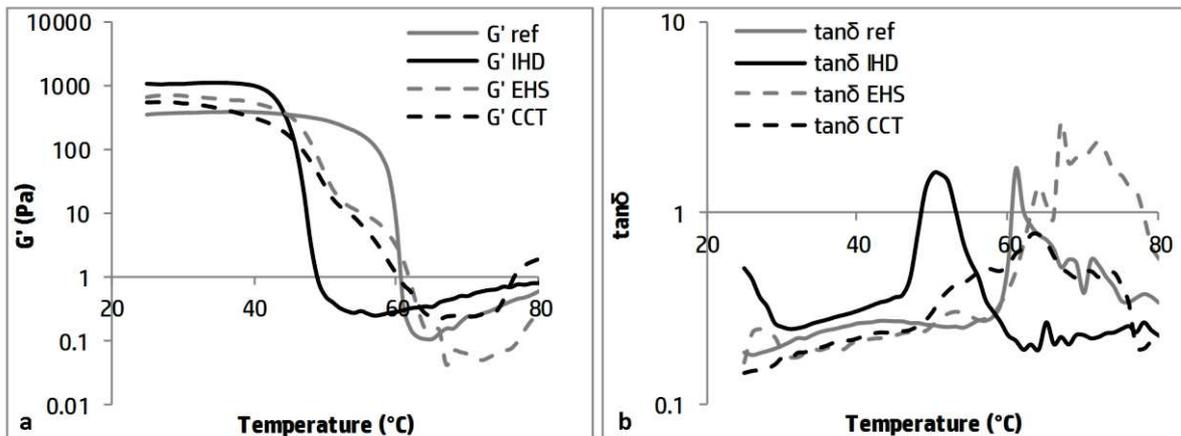


Figure 89. Évolution du (a) module élastique G' et de la (b) $\tan\delta$ en fonction de la température pour les quatre systèmes étudiés : EM_ref, EM_IHD, EM_EHS, EM_CCT

Pour discriminer les échantillons, les paramètres suivants ont été sélectionnés (**Tableau 15**) :

- Température correspondante à 90% G' (DL), pour l'estimation de la longueur du plateau du domaine linéaire ;
- Températures correspondantes aux extremums de la courbe $\tan\delta$ (lorsque la pente change de signe), pour élucider les températures de modifications structurales des échantillons (Wang et al., 2017).

Tableau 15. Valeurs de 90%G'(°C) et les températures correspondantes aux extremums de la courbe tan δ correspondante à chaque émulsion analysée. En gras les valeurs maximales de la tangente δ pour chaque échantillon

Produit	90% G' (°C)	T°C correspondantes aux extremums de la courbe tan δ		
EM_ref	46	42	56	61
EM_IHD	41	46	51	62
EM_EHS	37	49	53	57
EM_CCT	34	49	53	58

Lors de l'analyse des résultats, il faut tenir compte des deux approches proposées. En observant la longueur du plateau, 90% G'(Tableau 15), ce sont les échantillons EM_ref et EM_IHD qui réagissent le plus tard à l'augmentation de la température et donc peuvent être considérés comme les plus résistants. En même temps, comme visible sur Figure 89b, la tan δ atteint les valeurs maximales à 51°C pour EM_IHD (correspondant à l'inversion des modules G' et G''), révélant la destruction de l'échantillon; tandis que pour les échantillons EHS et CCT, ces températures semblent beaucoup plus élevées, dépassant 60°C (Tableau 15). Toutes ces différences de comportement thermique des émulsions analysées expliquent, dans un premier temps, les différences d'évaporation d'eau observées lors de l'analyse ATG. Ainsi, nous pouvons supposer que la référence et l'IHD libèrent la majorité de l'eau piégée une fois le système détruit, donc plus tôt qu'EM_EHS, EM_CCT.

Un tel comportement montre à quel point les phases lamellaires sont plus flexibles et résistantes à la température que l' α -gel pur. Toutes ces différences structurales, induites par la structure chimique des émoullissants, peuvent être la raison des profils sensoriels distincts des crèmes. Une libération plus progressive de l'eau dans le cas des émoullissants polaires peut expliquer l'effet hydratant à plus long terme des émulsions EM_EHS et EM_CCT.

Finalement, toutes les données collectées ont été réunies et une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée (Figure 90). Ce traitement statistique permet d'organiser et de comprendre les résultats obtenus et pour cela nous avons réunis les résultats instrumentaux et sensoriels et projeté les quatre produits par rapport à ces données traitées statistiquement.

Dix variables sélectionnées pour l'ACP étaient: GL_S (brillant, sensoriel), DFS_S (difficulté d'étalement, sensoriel), DFS_T (difficulté d'étalement, texture), CP_S (compression, sensoriel), tanD (tan δ , test de balayage en déformation), I_RX (intensité du pic α -gel, diffraction des rayons X), SL_TG (valeur de pente TG, TGA), TD_R (T°C de destruction du système, balayage en température), HYD (hydratation cutanée, Corneometer® CM 825), TEWL (perte insensible en eau, Tewameter® TM 300).

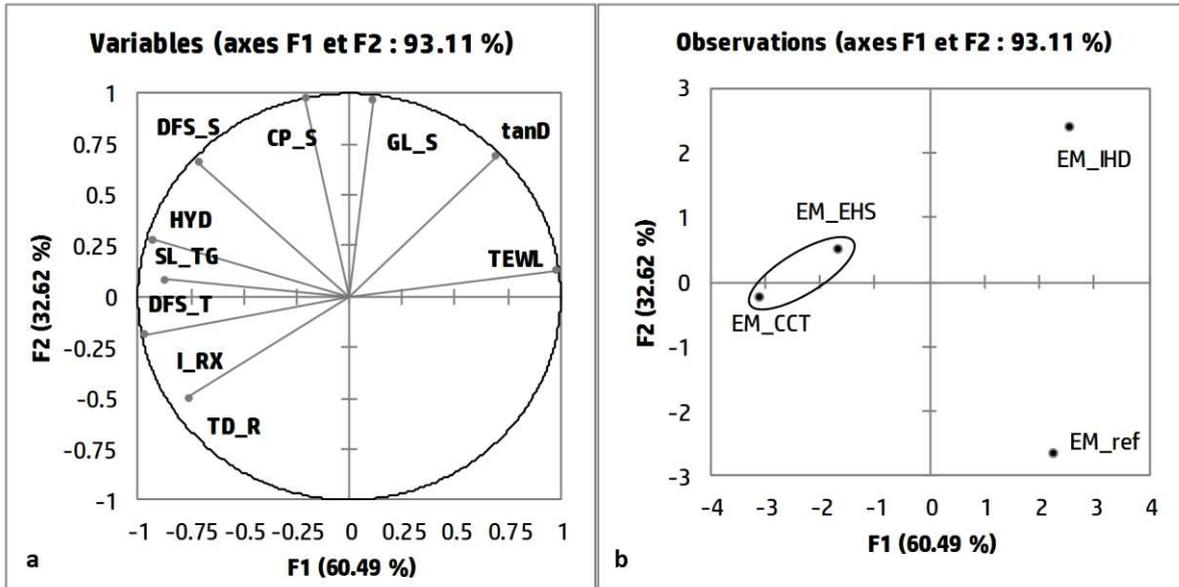


Figure 90. Projection (a) des variables et (b) des produits sur le plan des deux premières composantes principales de l'ACP, représentant 93,11% de l'information

Tous les paramètres sont bien représentés, avec 93,11% d'information exprimée par les deux axes F1 et F2. En observant la répartition des paramètres en fonction de ces deux axes nous pouvons conclure que les paramètres instrumentaux sont plutôt représentés par l'axe F1, alors que les paramètres sensoriels se rapprochent de l'axe F2. Trois groupes de produits ont été donc formés:

- La référence, très différente de tous les autres échantillons, négativement représentée par rapport à la majorité des paramètres investigués ;
- EM_IHD, représentée par la valeur maximale de viscoélasticité, de brillant et de perte libre en eau ;
- EM_EHS et EM_CCT formant un seul groupe, car elles se comportent de manière similaire selon les paramètres structuraux et macroscopiques investigués, étant les produits les moins faciles à étaler, les plus résistants à la température à long terme et les plus hydratants.

5 Conclusion du chapitre

Le présent chapitre a introduit l'étape qui suivait la construction du diagramme de phase du tensioactif mixte APG/AG - la formulation des émulsions. Ce chapitre s'est appuyé sur deux publications.

Avant d'introduire le tensioactif dans une émulsion, un screening des émoullients cosmétiques a été réalisé, afin de choisir les plus adaptés pour cette étude. Sept matières ont été choisies, différentes en termes de la structure chimique, mais liquides à la température ambiante. Les émoullients sans hétéroatomes (isohexadecane et huile minérale) ont formé un premier groupe (groupe A), alors que les émoullients possédant les hétéroatomes (ethylhexyl stearate, ethylhexyl palmitate, propylene glycol dicaprylate/dicaprate, caprylic capric triglycerides et cocoglycerides) ont constitué le deuxième (groupe B). Ces émoullients ont été caractérisés en termes de logP, de valeurs de la tension de surface, de la tension interfaciale versus eau et de la densité avant d'être introduits à la hauteur de 20% dans des émulsions contenant 10% de tensioactif mixte 20%APG/80%AG.

L'échantillon témoin, sans la phase huileuse, a montré une présence exclusive de l' α -gel dans le système. Celui-ci est perturbé par l'addition d'une phase grasse. Dans le cas des émoullients du groupe B (PGDD, CCT, et COCOG) et des esters (EHS, EHP), la phase lamellaire liquide cristalline se forme autour des gouttelettes de phase grasse. Ce phénomène affecte les propriétés des émulsions telles que la taille des gouttelettes, leur forme et leur distribution, les caractéristiques viscoélastiques et d'étalement. Dans le cas des émoullients du groupe A, la formation de la phase lamellaire liquide est moins présente (MO) ou totalement absente (IHD). Les gouttelettes d'huile de ces échantillons sont des plus grandes tailles et sont moins homogènes, les modules élastiques des émulsions sont plus élevés, ce qui suggère l'idée que le type de structure cristalline présent dans le système influence fortement ses propriétés. Enfin, les résultats thermiques ont montré une déstabilisation plus rapide du système à 55°C, contrairement aux huiles contenant des hétéroatomes, déstabilisées à 65°C, à l'exception des esters.

Ainsi il a été démontré que le choix de l'émoullient a des conséquences sur l'organisation du tensioactif dans le système et donc sur les propriétés microscopiques et macroscopiques des émulsions.

L'objectif de la deuxième étude sur les émulsions a été de relier les propriétés applicatives des émulsions à leur structure. Pour cela, trois émoullients de l'étape précédente ont été sélectionnés (IHD, EHS et CCT) pour être introduits à 20% dans des émulsions contenant 5% du tensioactif mixte APG/AG. Une référence contenant 5% de tensioactif et sans émoullient a aussi été formulée pour cette étude.

Les premiers résultats instrumentaux ont confirmé les conclusions obtenus pour les systèmes similaires contenant 10% d'émulsifiant mixte. Malgré la diminution de la quantité du tensioactif jusqu'à 5%, tous les quatre systèmes forment l' α -gel au sein de leur matrice. Les émoullants EHS et CCT, de polarité moyenne et élevée, ont toujours favorisé la formation des phases lamellaires liquides cristallines. Cette différence structurale a une conséquence directe sur les propriétés macroscopiques des émulsions: sur le comportement thermique, rhéologique et de texture. De cette manière, les émulsions contenant des phases lamellaires liquides cristallines sont plus faciles à comprimer, plus difficiles à étaler et avec un fort potentiel d'hydratation, ce qui a été prouvé par l'analyse sensorielle.

Mais l'impact de l'émoullant sur les propriétés applicatives de l'émulsion n'est pas dicté seulement par la construction des structures spécifiques avec le tensioactif. Les émoullants apportent des propriétés individuelles à la perception du produit, mais après l'application de celui-ci, c'est-à-dire après la destruction de l'émulsion.

Jusqu'à maintenant nous avons focalisé les travaux sur l'importance du ratio APG/AG, de sa concentration dans des systèmes binaires, ainsi que sur l'effet de la phase grasse sur l'organisation structurale de l'émulsion. De nombreuses questions demeurent, parmi lesquelles : Quel est le rôle de l'alcool gras dans le cas de tensioactif mixte ? Existe-t-il d'autres matières premières capables de le remplacer tout en assurant les mêmes propriétés émulsionnantes ? Afin de répondre à ces questions, une étude complémentaire a été réalisée.

CHAPITRE 3 : REMPLACEMENT DE L'ALCOOL GRAS DANS LE TENSIOACTIF APG/AG (AXE 3)

L'intérêt pour l'alcool gras, faisant partie du tensioactif mixte cetearyl alcohol/cetearyl glucoside, a été dicté par le diagramme de phase construit lors de l'axe 1. Il a été clairement démontré que lorsque le ratio APG/AG change, les structures formées au sein des systèmes ne sont plus les mêmes. Etant donné que l'actualité cosmétique privilégie l'obtention de cristaux liquides de type lamellaire pour assurer l'effet hydratant (Junginger, 1997) et non irritant (Mehling et al., 2007) des formules sur la peau, ainsi que la perméabilité des actifs (Farkas et al., 2000; Mueller-Goymann and Frank, 1986; Nesseem, 2001), nous nous sommes intéressés dans cette partie à la coupe 20% APG/ 80% AG qui forme ce type de cristaux liquides.

En s'appuyant sur le diagramme de phase, l'émulsionnant riche en APG (84.5% APG/ 15.5% AG), qui sera codé en tant que TA_{con}, a été complété par un co-tensioactif afin d'obtenir le ratio 20% APG / 80% (AG + ϕ_{rempl}).

1.1 Choix des MP de remplacement

La construction du diagramme de phase a montré que l'augmentation de la quantité de l'alcool gras C₁₆/C₁₈ dans le système favorise la formation des phases lamellaires. Pour vérifier cette hypothèse, deux types d'alcools gras ont été testés en tant que co-tensioactif : Alcool C₈-C₁₀ et Alcool C₁₂. L'intérêt est d'utiliser la même famille chimique, tout en changeant la longueur de la chaîne alkyle. Une autre matière première testée est de la paraffine solide, qui fournit au système des longues chaînes sans apporter, en réalité, d'activité de co-tensioactif (absence de tête polaire). Finalement, l'éthylhexyl palmitate, qui est un émoullant, a été utilisé pour formuler un système de référence.

Le principe de la préparation de la nouvelle matière première a été expliqué dans la Partie 2 – Chapitre 1 – 3.1). Dans un premier temps, elle a été introduite dans des systèmes binaires à hauteur de 5% et 10%.

1.2 Etude de stabilité des systèmes formulés

Afin d'observer la structure des systèmes formulés, nous avons utilisé la microscopie à J+1. Cette technique permet de répondre simultanément aux plusieurs questions : est-ce que la formation du réseau de gouttelettes a bien eu lieu ? Est-ce que le réseau formé présente des signes d'instabilité (floculation, coalescence) ? Est-ce que le nouveau tensioactif a formé des cristaux liquides ?

Les micrographes des formules à 5% et 10% contenant les alcools gras C_{12} et C_8C_{10} sont présentés en **Figure 91**. Une formation de gouttelettes sphériques est observée dans tous les cas étudiés. Plus il y a de matière (5% → 10%), plus le réseau est dense. Par contre, sous la lumière polarisée aucun phénomène de biréfringence n'a pas été observé, donc la formation de cristaux liquides lamellaires n'a pas eu lieu.

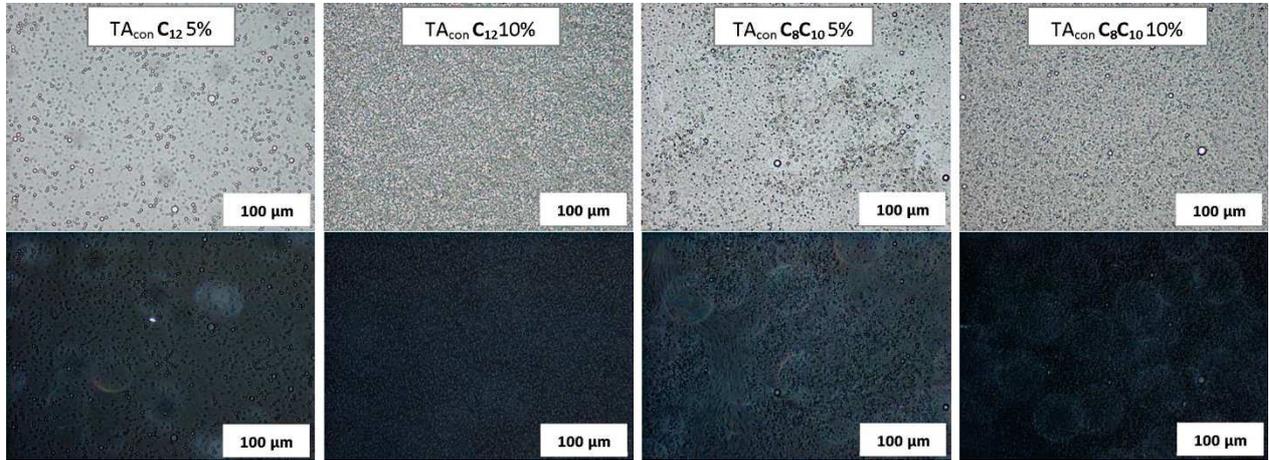


Figure 91. Micrographes des formules contenant le $TA_{con} + C_8C_{10}$ ou C_{12} à 5% ou 10%

Concernant les deux autres types de systèmes binaires, leurs résultats microscopiques sont présentés sur la **Figure 92**.

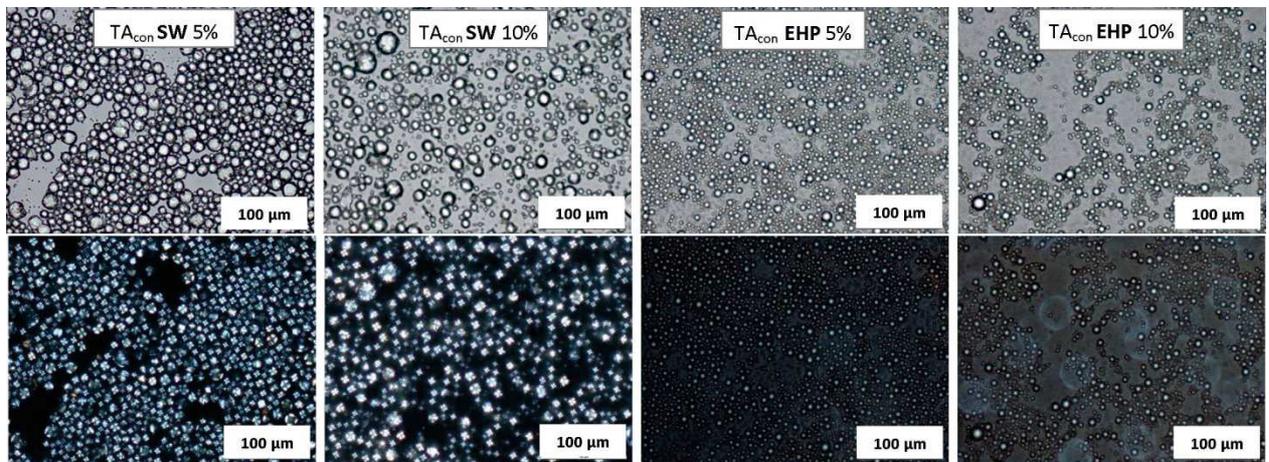


Figure 92. Micrographes des formules contenant le $TA_{con} +$ paraffine solide ou EHP à 5% ou 10%.

Les structures observées dans ce cas de figure diffèrent niveau taille, organisation et biréfringence des gouttelettes formées. Ainsi, la paraffine solide (Sasol Wax) forme des gouttelettes de plus grande taille à 5% et surtout à 10%, avec des premiers signes de floculation et des Croix de Malte bien prononcés sous la lumière polarisée, signe de la présence des phases lamellaires (Fairhurst et al., 1998; Müller-Goymann, 2000). L'EHP, par contre, donne des « auto-émulsions » non-biréfringentes, avec également des signes de floculation.

Très rapidement, les deux derniers systèmes ont déphasé par crémage (**Figure 93**). Les alcools gras, quant à eux, donnent des formules stables dans le temps.

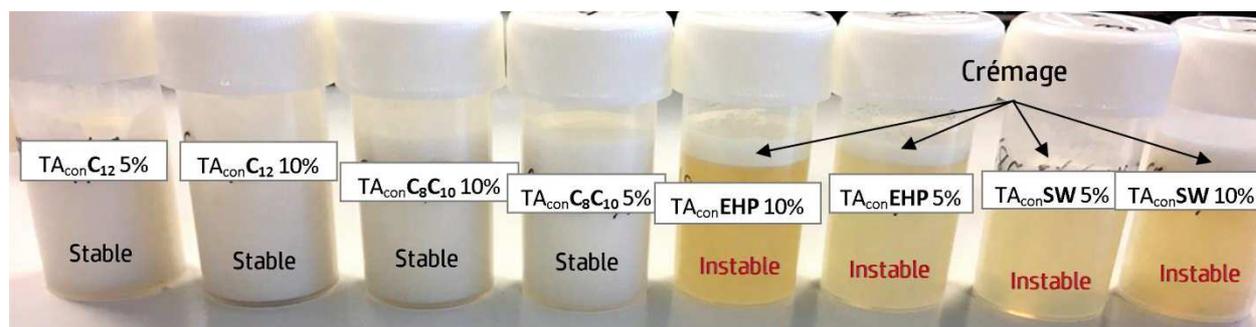


Figure 93. Suivi de stabilité à J+7 des formules contenant le TA_{con} et les matières remplaçantes de l'alcool gras. Les auto-émulsions contenant les alcools gras C₁₂ et C₈C₁₀ – stables, celles contenant le SW et EHP – instables

Conclusion sur la 1^{re} étape :

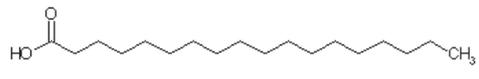
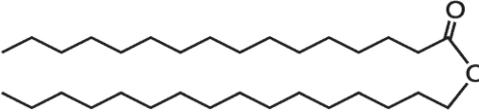
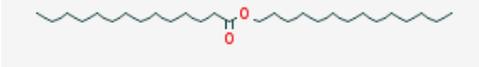
- Les produits stables sont ceux qui contiennent les alcools de chaîne courte, mais ils ne manifestent pas la présence de phases lamellaires sous la lumière polarisée ;
- Paraffine solide donne des auto-émulsions instables, mais avec une formation des Croix de Malte, signe des phases lamellaires.

Ainsi, il peut être conclu que les longues chaînes alkyl, qui s'insèrent entre les molécules d'APG, favorisent l'organisation de type lamellaire.

2 Influence de la nature du co-tensioactif en solution. Deuxième étape

2.1 Matières premières complémentaires

Les résultats de la première étape ont clairement démontré que les alcools gras, même s'ils stabilisent les systèmes formulés, ne favorisent pas la formation des cristaux liquides de type lamellaire lorsque la longueur de leur chaîne alkyle ne correspond pas à celle de l'APG. En même temps, les longues chaînes d'alcane à côté de l'APG forment les structures recherchées, mais instables. Donc, d'autres matières premières ont été testées :

Acide stéarique (AS):	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	
Cetyl palmitate (CP)	C ₃₂ H ₆₄ O ₂	
Myristyl myristate	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	

L'acide stéarique est le plus proche de l'alcool gras d'origine en termes de la longueur de la chaîne lipophile, en remplaçant la fonction hydroxy par une fonction acide. Les deux autres matières, cetyl palmitate (CP) et myristyl myristate (MM) sont des esters, dont les chaînes C_{15}/C_{16} et C_{13}/C_{14} séparées par la fonction ester sont aussi susceptibles de s'insérer parmi les molécules de l'APG. Les auto-émulsions ont été formulées à 10% du nouveau TA.

2.2 Stabilité des systèmes

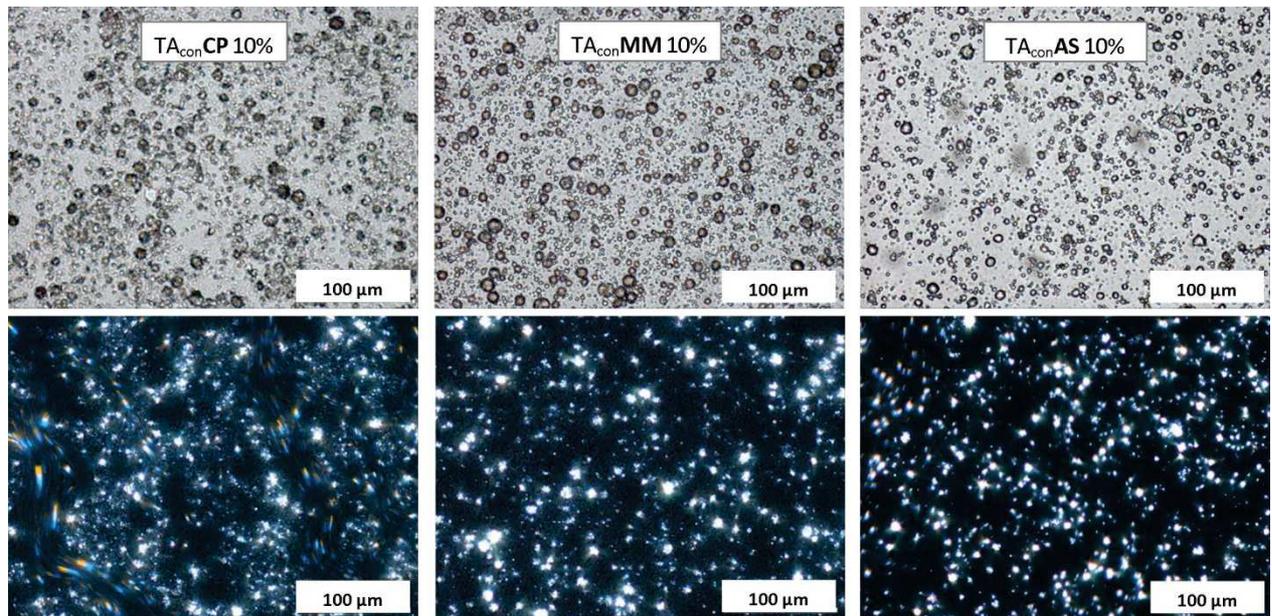


Figure 94. Micrographes des formules contenant le TA_{con} + CP, MM ou AS à 10%

Les remplaçants ont été dispersés régulièrement dans le milieu, en créant un réseau de pseudo-gouttelettes sous la lumière blanche. Les trois échantillons montrent une biréfringence prononcée sous la lumière polarisée. Celle-ci n'est pas due à la présence de cristaux liquides, mais aux phénomènes de recristallisation de la MP de remplacement (**Figure 94**).

Malgré la similitude des auto-émulsions en microscopie, leur stabilité n'est pas identique. Les échantillons de Cetyl Palmitate et Myristyl Myristate se sont déstabilisés par crémage (**Figure 95**). Nous pouvons supposer que ces deux matières n'ont pas interagi avec l'APG, jouant le rôle seulement d'une phase grasse classique.

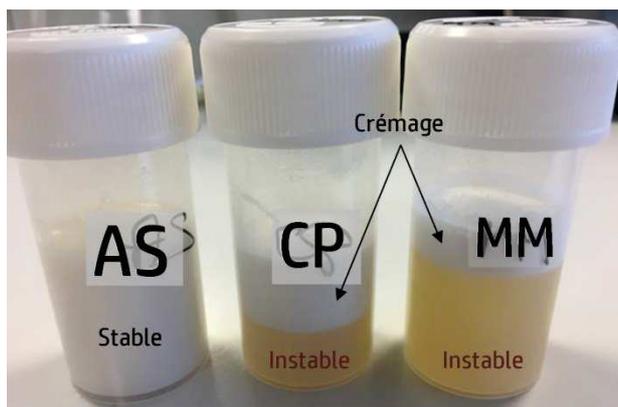


Figure 95. Suivi de stabilité à J+7 des auto-émulsions contenant le TA_{con} + AS, CP et MM.

De cette manière, le seul produit stable de la deuxième étape est l'acide stéarique.

Conclusion sur les systèmes binaires :

- **Auto-émulsions stables** – les alcools C₈-C₁₀, C₁₂ et l'acide stéarique
- Le seul produit pour lequel les **Croix de Malte** bien prononcées ont été observées : Sasol Wax (paraffine), mais qui donne une auto-émulsion instable.

Le but de la prochaine étape sera donc de vérifier si les trois matières de remplacement qui ont stabilisé les auto-émulsions sont aussi capables de stabiliser les systèmes de type émulsion.

3 Emulsions

Trois émulsions simples ont été formulées lors de cette étape contenant le TA_{con} + le remplaçant + l'émollient ethylhexyl palmitate, un ester liquide à la température ambiante qui a déjà été testé lors de l'axe 2. Dans le cas du mélange classique APG/AG à un ratio 20/80, les émulsions formulées avec cet émollient sont stables. Les émulsions ont été formulées à 10% d'émulsionnant (TA_{con} + C₈C₁₀ ou C₁₂), 20% d'EHP, 1% de conservateur et q.s. de l'eau.

Les premières observations ont été réalisées à J+1 sous la lumière blanche et polarisée. Les alcools gras ont donné des émulsions fines, mais non biréfringentes. Concernant l'émulsion avec l'acide stéarique, il peut être observé sous la lumière blanche et sous la lumière polarisée que la quantité de l'acide perturbe la formation du réseau classique de gouttelettes (**Figure 96**).

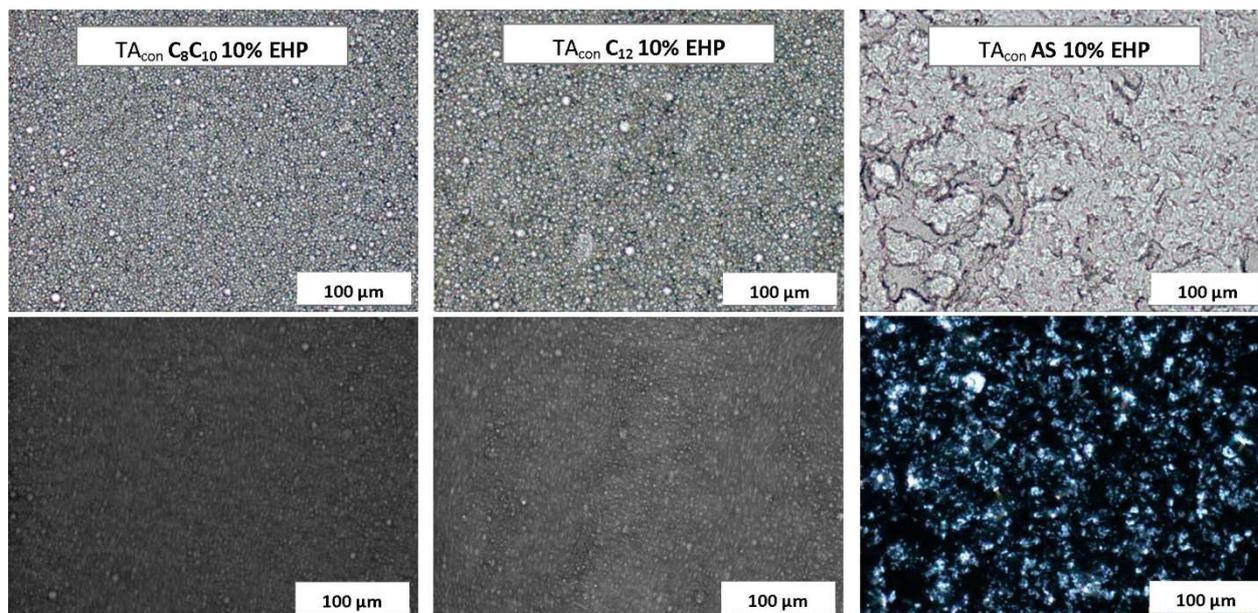


Figure 96. Micrographes des émulsions contenant le TA_{con} CP, MM ou AS à 10% avec 20% d'émollient ethylhexyl palmitate.

Les émulsions en cause se sont avérées instables à J+7 à 40°C (**Figure 97**) pour déphaser aussitôt à la température ambiante.

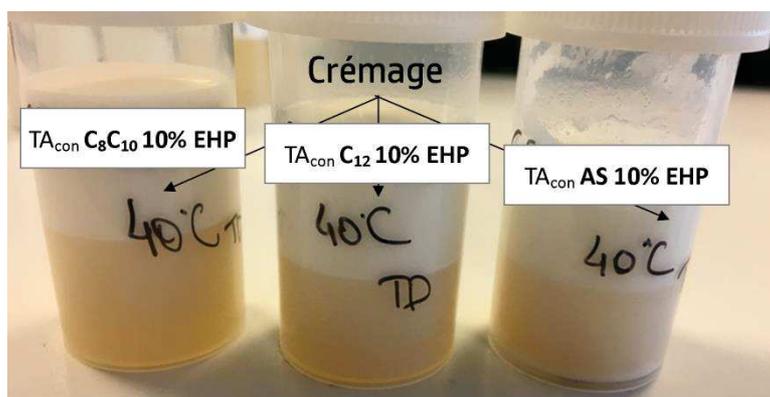


Figure 97. Suivi de stabilité à J+7 des émulsions contenant le TA_{con} + AS, CP et MM à 10% avec 20% d'EHP.

Il est intéressant d'observer que les alcools gras de chaînes plus courtes, utilisés en tant que co-tensioactifs, n'ont pas amélioré la stabilité des émulsions, contrairement aux auto-émulsions. Donc, nous pouvons supposer que dans le cas des auto-émulsions, les alcools gras de chaînes C₈C₁₀ et C₁₂ ont joué le rôle de phase grasse émulsionnée par l'APG, qui se trouve à hauteur de 2% dans le système binaire. Cette hypothèse peut être soutenue par l'absence de cristaux liquides sous la lumière polarisée et donc de phases lamellaires. Les alcools de chaînes courtes ne se sont pas intercalés parmi les molécules d'APG, qui, selon notre diagramme de phase établi lors de la première étape, se trouve dans la zone micellaire. En conséquence, à 2% d'APG il n'y a pas de formation de cristaux liquides, l'APG émulsionnant 8% donc de phase grasse. Par contre, lorsque 20% d'émollient sont ajoutés au système, la

quantité totale de phase grasse augmente jusqu'au 28%, ce qui la rend la quantité d'APG insuffisante pour assurer la stabilité du système.

L'acide stéarique, quant à lui, n'est pas intervenu non plus dans la formation de phases lamellaires. Vu la quantité de cristaux observés sous la lumière polarisée et la température de fusion de l'acide qui se trouve à 70°C, nous pouvons supposer que l'acide stéarique commence à recristalliser pendant l'étape d'homogénéisation. En plus, aucune présence de Croix de Malte n'a été observée, donc pas d'insertion de molécules d'acide parmi les molécules d'APG. Comme la longueur de la chaîne alkyle dans le cas de l'acide stéarique (C₁₈) correspond à celle de l'APG (C₁₆C₁₈), une des explications pourrait être l'incompatibilité des têtes polaires APG versus acide, qui est effectivement plus volumineuse que la fonction hydroxy.

4 Conclusion du chapitre

Cette étape complémentaire a eu comme objectif de tester d'autres matières premières en tant que co-tensioactif pour les alkyl polyglucosides. Plusieurs remplaçants ont été sélectionnés en deux étapes en se basant sur leur structure chimique, pour être formulés dans un premier temps dans des systèmes binaires. Parmi les alcools gras de chaîne C_8/C_{10} et C_{12} , la paraffine solide, l'ethylhexyl palmitate, l'acide stéarique, le myristyl myristate et le cetyl palmitate, seulement quatre matières ont attiré notre attention. Trois remplaçant, les deux alcools gras et l'acide stéarique ont formé des systèmes binaires stables, mais sans la formation des structures spécifiques biréfringentes de type Croix de Malte ou « Onion rings » sous la lumière polarisée. La paraffine solide, par contre, a montré la formation des Croix de Malte sous la lumière polarisée, mais le système se déstabilise par crémage.

Les trois remplaçants stables ont été testés ensuite dans des émulsions à 10% de tensioactif et 20% de phase grasse. Toutes les émulsions ont déphasé par crémage.

Tous les remplaçants testés jusqu'à maintenant en système binaire et émulsions ne peuvent pas remplacer l'AG dans la formation des phases lamellaires assurant une stabilité du produit dans le temps.

CHAPITRE 4 : LE ROLE DE LA LONGUEUR DE CHAINE ALKYLE DANS LE TENSIOACTIF APG/AG (AXE 4)

Dans les chapitres précédents nous nous sommes intéressés à l'effet de la concentration du tensioactif mixte et de son ratio APG/AG dans les systèmes binaires, au rôle des émoullissants, ainsi que de l'alcool gras en tant que co-tensioactif sur les propriétés des produits formulés. Dans cette partie nous nous focaliserons sur un paramètre qui n'a pas été discuté auparavant, notamment la longueur de la chaîne alkyle. Deux émulsionnants mixtes seront comparés à un ratio d'APG/AG fixe de 20/80 (comme celui utilisé pour la formulation des émulsions) et deux longueurs de chaînes alkyl différentes, composées d'une quantité équivalente de chaînes C₁₆ et C₁₈ ou composées presque exclusivement de chaînes C₁₈ (C₁₈ arrivant à 90%). L'intérêt de cette étape est donc de discuter comment l'augmentation de la longueur de la chaîne impacte les propriétés physico-chimiques des systèmes binaires et des émulsions, ainsi que de déterminer comment la composition mixte (C₁₆=C₁₈) ou presque exclusive (C₁₆<<C₁₈) de la partie alkyl va impacter l'organisation lamellaire du tensioactif dans des systèmes formulés.

1 Propriétés thermiques des matières premières

Les deux matières premières ont subi plusieurs cycles de chauffage/refroidissement comme décrit dans la partie matériels et méthodes (voir Partie 2 – Chapitre 3 – 1.2.2). Leur comportement thermique lors du deuxième cycle de chauffage (car le premier cycle est influencé par le passé thermique de la matière) est présenté sur la **Figure 98**. La position des trois pics représentatifs change en fonction de la composition du tensioactif mixte. Ainsi pour le tensioactif avec une quantité équivalente de C₁₆ et C₁₈, les températures sont plus basses, avec le dernier pic de fusion arrivant à 65,5°C.

Afin de comprendre le comportement des deux tensioactifs, une analyse thermique des alcools gras a également été réalisée. Il s'agit des matières premières pures C₁₆OH et C₁₈OH, ainsi que des mélanges C₁₆OH=C₁₈OH et C₁₆OH<<C₁₈OH. Les pics de fusion et les enthalpies correspondantes sont résumés dans le **Tableau 16**. Effectivement, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle déplace le pic correspondant à la fusion de l'alcool gras de 53,49°C vers 58,9°C. De plus, les pics non présents dans le cas des alcools gras, situés à 65,52°C et 69,89°C, correspondent à la fusion de la partie glucoside avec la longueur des chaînes C₁₆=C₁₈ et, respectivement, C₁₆<<C₁₈. Plus la longueur de chaînes augmente, plus il est nécessaire de chauffer la matière première pour la faire fondre, ce qui constitue une information essentielle pour l'établissement du protocole de formulation.

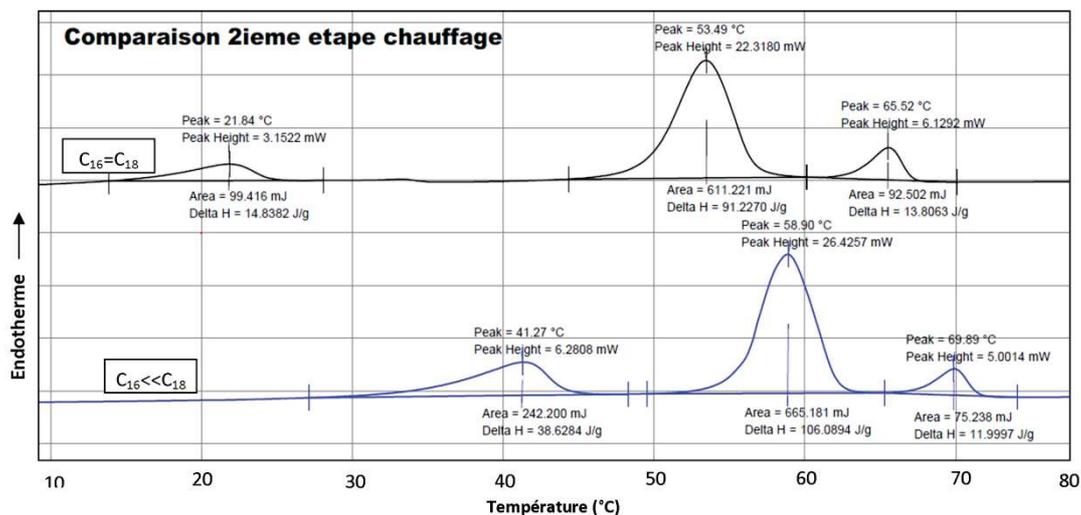


Figure 98. Profils thermiques des deux tensioactifs mixtes $C_{16}=C_{18}$ et $C_{16}\ll C_{18}$.

Tableau 16. Analyse thermique des alcools purs C_{16} et C_{18} , ainsi que des mélanges des alcools $C_{16}=C_{18}$ et $C_{18}\ll C_{16}$

MP	Pic 1 (°C)	ΔH_1 (J/g)	Pic 2 (°C)	ΔH_2 (J/g)
$C_{16}OH$	52.47	231.3		
$C_{18}OH$			61.73	247.9
$C_{16}OH=C_{18}OH$	30.50	61.3	51.99	124.9
$C_{16}OH\ll C_{18}OH$	49.52	1.9	59.91	215.8

Une fois analysés, les deux tensioactifs ont été introduits dans des systèmes de type binaire et dans des émulsions contenant les trois émoullissants analysés lors des étapes précédentes : IHD, EHS, CCT.

2 Systèmes formulés

2.1 Organisation microscopique

Les deux émulsionnants mixtes ont été introduits dans des systèmes binaires à hauteur de 0,5%, 1%, 2,5%, 5% et 10%. Au niveau microscopique, il existe autant de similitudes que de différences entre les deux systèmes. Les deux tensioactifs forment des auto-émulsions à cause de la présence de l'alcool gras en excès (Figure 99). Ainsi, les pseudo-gouttelettes sont visibles pour toutes les concentrations étudiées. Les phénomènes de floculation sont visibles pour les deux tensioactifs analysés à des faibles concentrations de 0,5% et 1%. Le $C_{16}\ll C_{18}$ donne des objets plus grossiers par rapport au mélange équivalent (Figure 99). Il est possible que le protocole de formulation ait un impact sur ce phénomène. Comme les températures de fusion ne sont pas les mêmes, le $C_{16}\ll C_{18}$ « fige » plus rapidement que le $C_{16}=C_{18}$, ce qui peut impacter la taille des gouttelettes. Dans le respect du protocole de formulation identique, utilisé pour tous les systèmes formulés, les températures de chauffage étaient les mêmes dans les deux cas. Mais, il est important de signaler que malgré cette

différence de température, lors de l'homogénéisation (passage au turrax) des systèmes binaires, les tensioactifs sont toujours sous la forme liquide. De cette manière, sous la lumière polarisée, ce sont des croix de Malte et non des cristaux non solubilisés de tensioactif qui sont observés.

Donc, il peut être conclu que les deux tensioactifs forment des phases lamellaires. Le $C_{16} \ll C_{18}$ a donné des objets visuellement plus biréfringents. Cette information n'est pas suffisante pour discuter de la « quantité » de cristaux liquides, mais elle laisse penser qu'il peut y avoir des différences entre les deux systèmes au niveau de la taille des objets et/ou au niveau de l'organisation moléculaire.

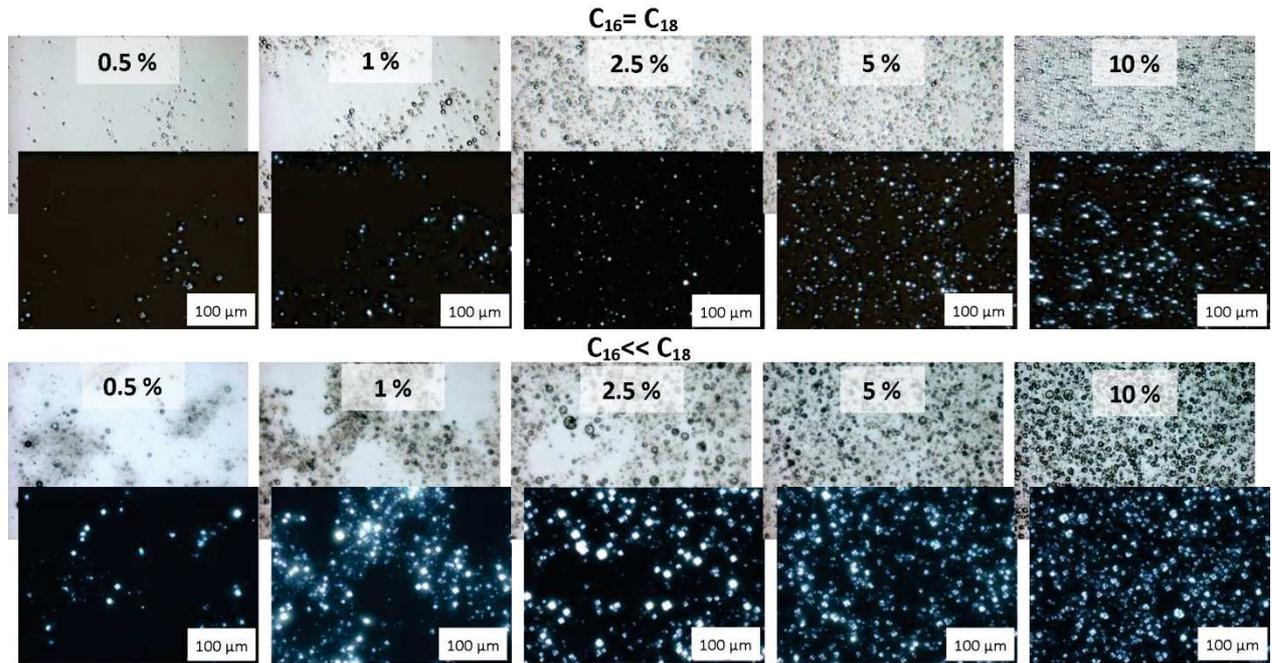


Figure 99. Micrographes des systèmes binaires formés avec les deux tensioactifs mixtes $C_{16}=C_{18}$ et $C_{16} \ll C_{18}$ à 0.5%, 1%, 2,5%, 5% et 10% (Grandissement *200)

Les émulsions formulées avec les trois émoullients choisis pour cette étude : isohexadécane (IHD), ethylhexyl stearate (EHS) et caprylic capric triglycérides (CCT) ont été tout d'abord analysées par la microscopie.

Les observations microscopiques des trois émulsions ont montré des similitudes avec les systèmes binaires. Notamment, le tensioactif $C_{16} \ll C_{18}$ montre visuellement plus de biréfringence, comme pour l'exemple de l'émulsion contenant l'isohexadécane (**Figure 100**). Il est important de retenir que la biréfringence dépend aussi de la taille des objets observés, ce qui veut dire qu'en changeant le grandissement de *200 vers *100, les « Onion rings » deviennent d'autant plus visibles. Les mêmes conclusions sont valables dans le cas des émulsions contenant l'ethylhexyl stéarate (**Figure 101**) et le caprylic capric triglycérides (**Figure 102**).

En plus, la forme des gouttelettes diffère d'un tensioactif à l'autre. L'émulsionnant contenant la quantité équivalente de chaînes $C_{16}=C_{18}$, donne des objets visuellement plus sphériques et homogènes, contrairement à son équivalent plus riche en C_{18} .

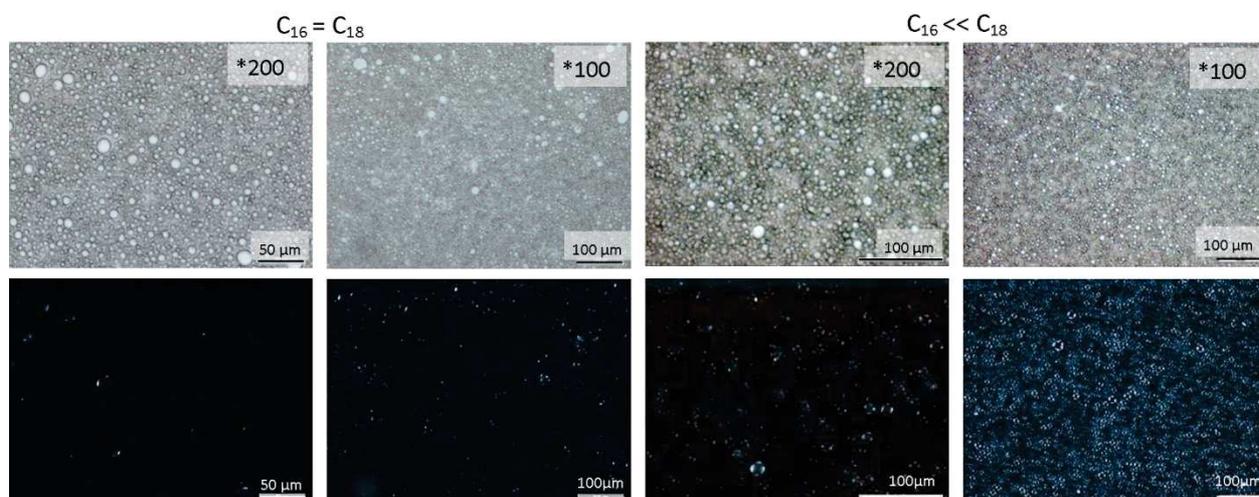


Figure 100. Micrographes des émulsions contenant les deux tensioactifs mixtes $C_{16}=C_{18}$ et $C_{16}<<C_{18}$ à 5% et l'émollient IHD à un grandissement de *200 et *100 sous la lumière blanche et polarisée

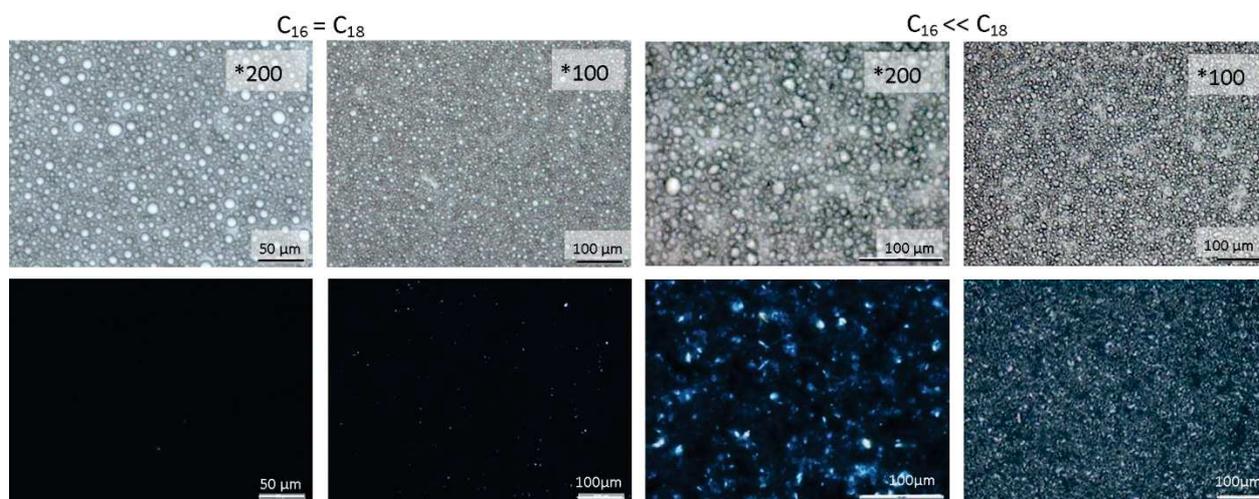


Figure 101. Micrographes des émulsions contenant les deux tensioactifs mixtes $C_{16}=C_{18}$ et $C_{16}<<C_{18}$ à 5% et l'émollient EHS à un grandissement de *200 et *100 sous la lumière blanche et polarisée

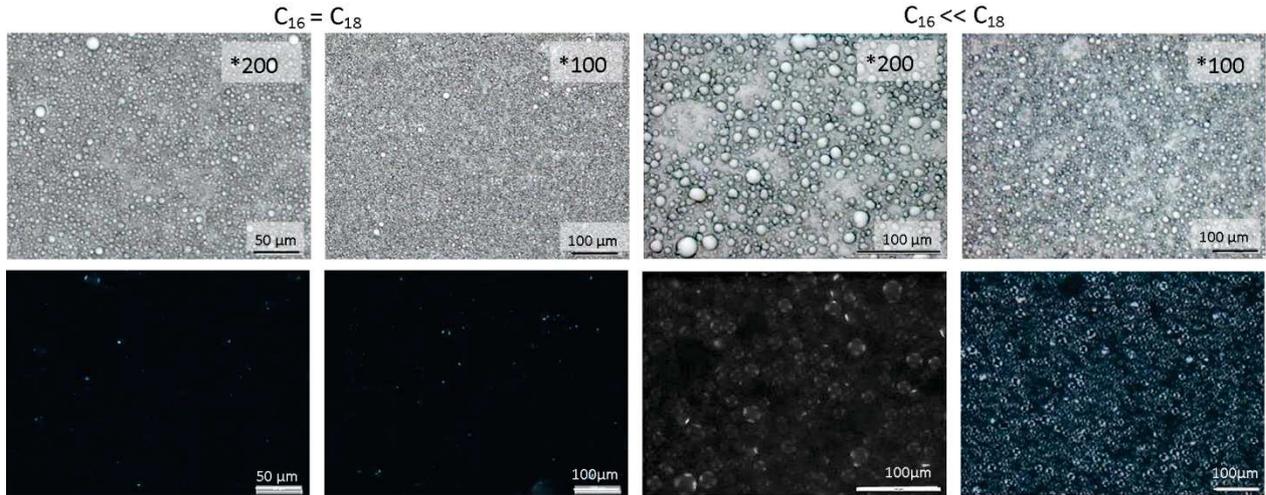


Figure 102. Micrographes des émulsions contenant les deux tensioactifs mixtes $C_{16}=C_{18}$ et $C_{16}<<C_{18}$ à 5% et l'émulsifiant CCT à un grandissement de *200 et *100 sous la lumière blanche et polarisée

Un autre critère qui a permis de différencier les deux tensioactifs mixtes est l'indice de réfraction. L'indice de réfraction calculé pour le $C_{16}=C_{18}$ est de 1.45 et 1.50 pour le $C_{16}<<C_{18}$. Ceci signifie que l'augmentation de la quantité des chaînes C_{18} a changé les propriétés optiques du milieu. Donc, cet indice a été adapté lors de la mesure des tailles de gouttelettes via la granulométrie.

La distribution en nombre des tailles des gouttelettes des huit systèmes est représentée dans le **Tableau 17**. On constate que l'utilisation du tensioactif $C_{16}<<C_{18}$ a légèrement augmenté la taille des gouttelettes de tous les systèmes analysés ; cependant, dans sa globalité, les tailles ne dépassent pas $1\mu\text{m}$, restant très fines dans tous les cas.

Tableau 17. Distribution en nombre des tailles des gouttelettes obtenue avec les deux émulsionnants mixtes $C_{16}=C_{18}$ et $C_{16}<<C_{18}$ à d_{10} , d_{50} et d_{90} .

$C_{16}=C_{18}$	10%D		50%D			90%D		
Binaire	0.304	± 0.000	0.423	± 0.000	0.685	± 0.001		
IHD	0.252	± 0.004	0.408	± 0.010	0.799	± 0.024		
EHS	0.199	± 0.002	0.307	± 0.002	0.575	± 0.002		
CCT	0.207	± 0.003	0.334	± 0.006	0.638	± 0.012		
$C_{16}<<C_{18}$	10%D		50%D			90%D		
Binaire	0.644	± 0.154	1.008	± 0.084	2.049	± 0.201		
IHD	0.316	± 0.001	0.530	± 0.006	1.052	± 0.017		
EHS	0.237	± 0.002	0.382	± 0.004	0.758	± 0.004		
CCT	0.243	± 0.007	0.390	± 0.010	0.771	± 0.013		

Les différences peuvent être plus facilement perçues lorsque la distribution est observée en volume. Comme on peut le voir sur la **Figure 103**, toutes les distributions sont polydisperses, avec les tailles formées par le tensioactif $C_{16}<<C_{18}$ prévalant sur son équivalent

$C_{16}=C_{18}$. Les résultats de la granulométrie confirment les observations de microscopie où le tensioactif $C_{16}\ll C_{18}$ donnait visuellement des objets plus grossiers et moins sphériques.

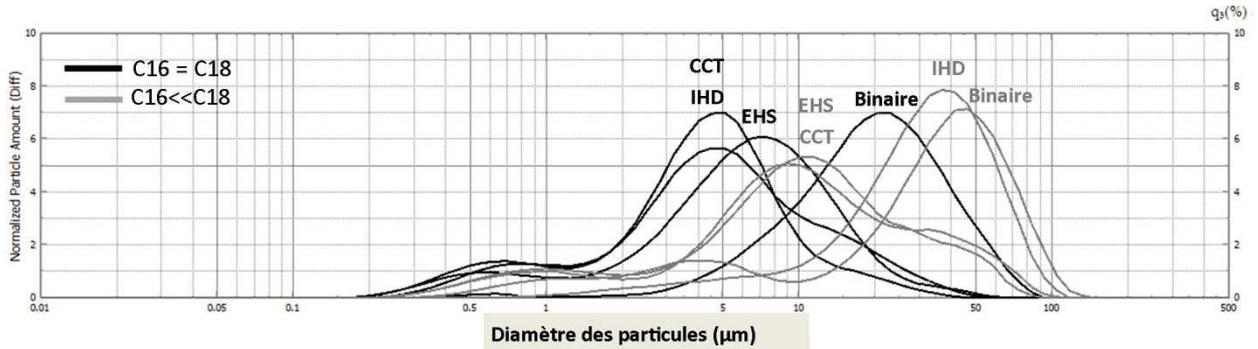


Figure 103. Distribution en volume des gouttelettes des émulsions contenant les deux tensioactifs mixtes à 5% en système binaire ou dans des émulsions contenant un des trois émoullifiants à 20% : IHD, EHS, CCT

2.2 Propriétés rhéologiques et de texture

Afin de déterminer quel impact ont les différences microscopiques sur les propriétés macroscopiques des systèmes analysés, des tests rhéologiques et de texture ont été réalisés.

L'analyse des systèmes binaires à 5% et 10% de tensioactif montre que les modules élastiques sont fortement dépendants du type de tensioactif. Ainsi le tensioactif $C_{16}=C_{18}$, qui forme des fines gouttelettes, crée un réseau plus élastique que la deuxième matière analysée. Ces résultats sont cohérents avec la littérature : avec la diminution de la taille des gouttelettes, la viscosité et le module élastique tendent à augmenter considérablement (Pal, 1996; Princen, 1985; Princen and Kiss, 1989).

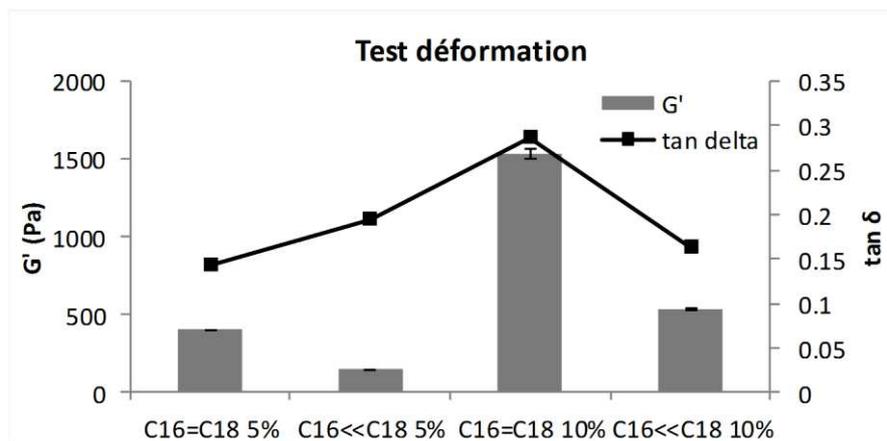


Figure 104. Module élastique G' et $\tan \delta$ des systèmes binaires contenant les deux tensioactifs mixtes à 5% et 10%

Il faut signaler que cette tendance est similaire dans le cas des émulsions. Pour un même émoullifiant, le tensioactif $C_{16}=C_{18}$ (avec une taille de gouttelettes plus fine) donne des valeurs

du module élastique supérieures aux celles de tensioactif $C_{16} \ll C_{18}$ (**Figure 105**). La tangente δ ($=G''/G'$), qui illustre les valeurs de viscoélasticité des produits, ne donne malheureusement pas d'information précise sur l'effet du tensioactif.

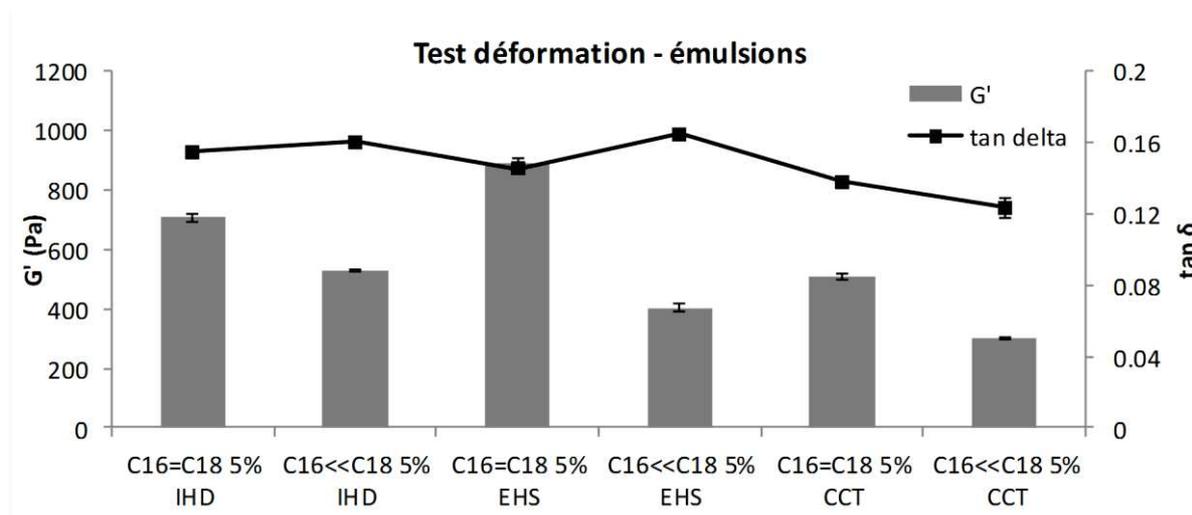


Figure 105. Module élastique G' et $\tan \delta$ des émulsions contenant les deux tensioactifs mixtes à 5%.

Les tests rhéologiques ont montré que plus de différences sont perçues pour les systèmes binaires contenant purement le tensioactif. Dans le cas des émulsions, les produits sont en plus influencés par le type d'émollient utilisé. Les résultats du test de compression (**Figure 106a**) sont bien discriminants et suivent la logique du test viscoélastique, avec les valeurs de $A+$ (g.sec) toujours supérieures pour le tensioactif $C_{16}=C_{18}$. Concernant le test de pénétration (**Figure 106b**), les valeurs obtenues sont moins discriminantes (écarts type plus élevés) que pour le test précédent.

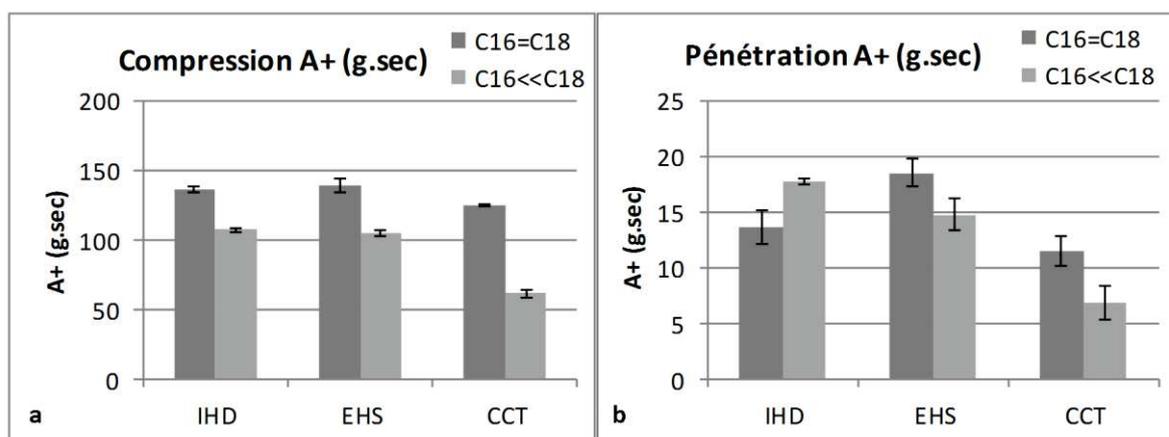


Figure 106. Aire positive obtenue via le test de (a) compression et de (b) pénétration des émulsions contenant les deux tensioactifs et les trois émollissants: IHD, EHS et CCT.

2.3 Formation des cristaux liquides

Jusqu'à maintenant nous avons pu observer comment le changement de la chaîne alkyl du tensioactif mixte a impacté les propriétés microscopiques et rhéologiques des systèmes les

contenant. Ces différences n'étant pas suffisamment discriminantes, nous nous sommes intéressés aux cristaux liquides formés au sein de systèmes.

Dans un premier temps nous avons utilisé une caractérisation rhéologique par un balayage en fréquence. Pour tous les systèmes analysés, le module élastique G' reste parallèle au module visqueux G'' , comportement caractéristique des phases lamellaires (Németh et al., 1998; Siddig et al., 2006; Zheng et al., 2011). Dans le cas des systèmes binaires à 5% et 10% de tensioactif (**Figure 107**), les modules restent bien parallèles, le seul changement intervenant au niveau de la valeur du G' et G'' , supérieures pour le tensioactif $C_{16}=C_{18}$.

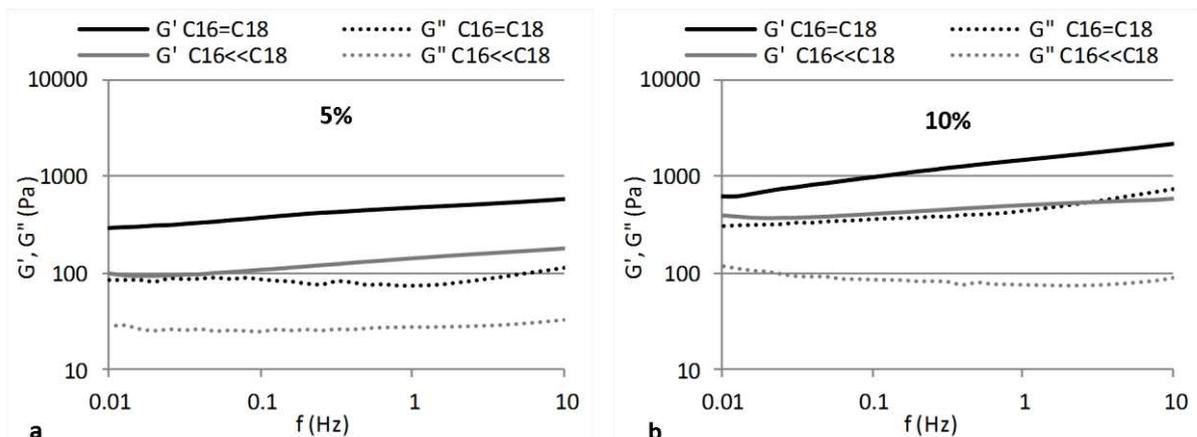


Figure 107. Évolution des modules G' et G'' des systèmes binaires à (a) 5% et (b) 10% du tensioactif mixte en fonction de la fréquence

Alors que pour les émulsions contenant les émoullients polaires EHS et CCT les écarts entre les modules G' et G'' sont marqués, pour l'IHD apolaire le comportement viscoélastique des émulsions contenant les deux tensioactifs $C_{16}=C_{18}$ et $C_{16}<<C_{18}$ est presque identique (**Figure 108**).

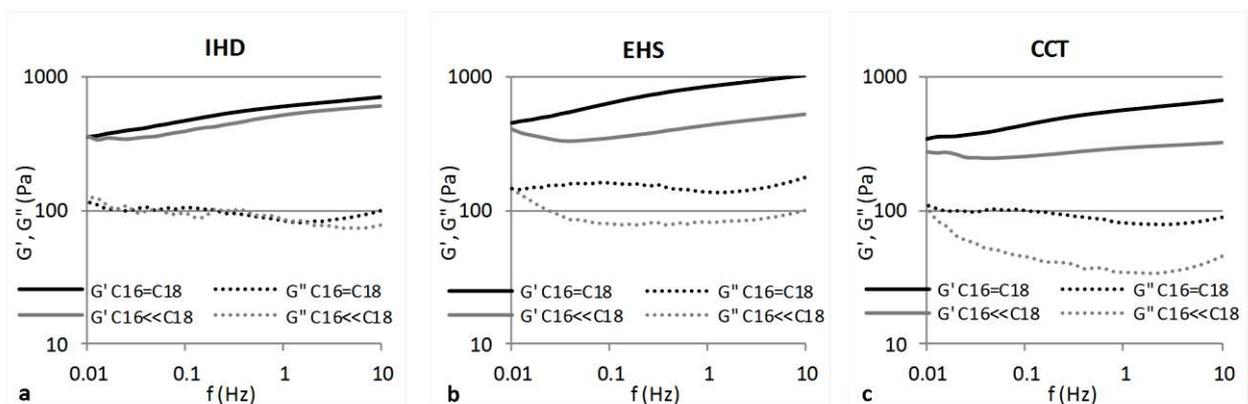


Figure 108. Évolution des modules G' et G'' des émulsions contenant (a) IHD, (b) EHS, (c) CCT et les deux tensioactifs mixtes.

Les résultats du test de viscoélasticité en fréquence indique que malgré les différences au niveau des modules G' et G'' , leur comportement confirme les observations microscopiques, à

savoir la formation des phases lamellaires. Mais quel type de phases est-il formé ? Pour répondre à cette question une analyse par diffraction des rayons X aux grands angles a été réalisée.

Nous pouvons observer que le changement de la longueur de la chaîne alkyle n'a pas impacté les structures cristallines formées par les deux tensioactifs. L'allure des diffractogrammes est parfaitement identique pour chaque système : binaire et émulsion contenant l'isohexadécane, ethylhexyl stéarate ou caprylic capric triglycérides (**Figure 109**).

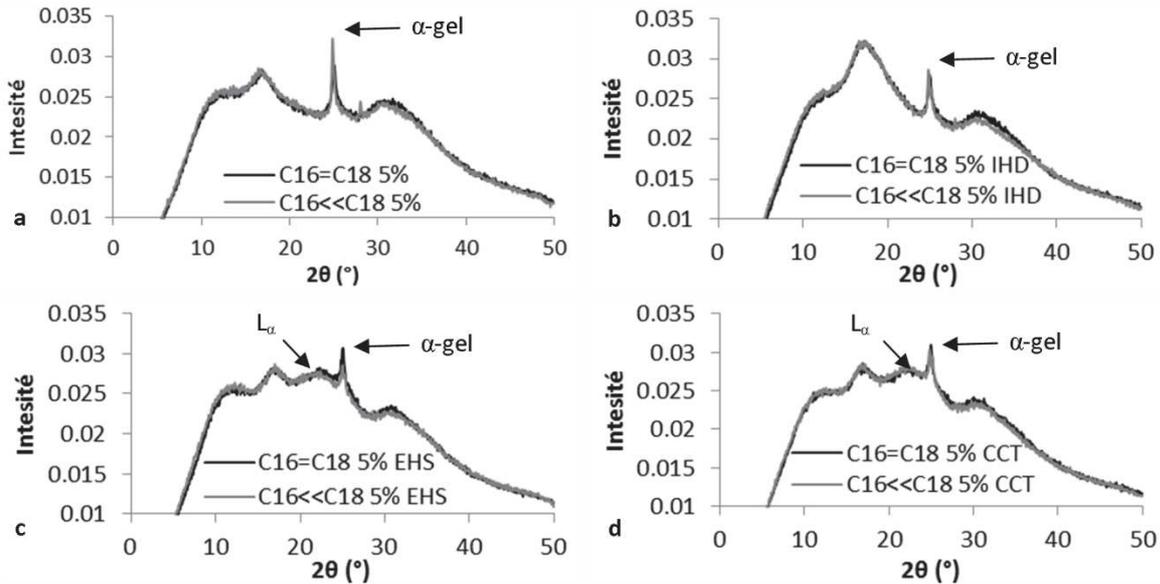


Figure 109. Diffractogrammes des systèmes (a) binaires à 5% de tensioactif et des émulsions contenant (b) l'IHD, (c) l'EHS et (d) le CCT en tant que phase grasse

Pour les quatre systèmes analysés, la présence de l' α -gel a été confirmée par un pic fin à 0.412nm (Fairhurst et al., 1998; Kalnin et al., 2002). Cela signifie que malgré la différence existante au niveau de la longueur de chaînes, les deux tensioactifs forment des structures cristallines organisées identiques. Dans le chapitre précédent nous avons discuté de l'importance de l'alcool gras dans la formation des phases lamellaires. Nous pouvons donc supposer que dans le cas présent, c'est notamment le co-tensioactif alcool gras avec la longueur de la chaîne alkyl $C_{16}=C_{18}$ ou $C_{16}<<C_{18}$, correspondant à l'APG avec la longueur $C_{16}=C_{18}$ et, respectivement, $C_{16}<<C_{18}$, qui favorise la formation des phases lamellaires. C'est donc l'utilisation de diverses phases grasses qui impacte l'organisation moléculaire des systèmes formulés et non le type de tensioactif utilisé. De cette manière, seules les émulsions contenant une phase grasse polaire ont favorisé la formation de la phase lamellaire liquide cristalline, représentée par un halo diffuse à 0.45 nm (Larsson, 1976; Rand and Luzzati, 1968). Dans ce dernier cas, les chaînes sont plus flexibles par rapport à l'organisation de l' α -gel.

2.4 Suivi de stabilité

L'objectif de cette dernière étape a été d'observer la stabilité des systèmes dans le temps et de conclure si la température de stockage aura un effet sur les systèmes analysés. Pour cela, les résultats obtenus sur les formules à J+1 et J+7 après la formulation ont été comparés avec les résultats obtenus sur les échantillons stockés à la température ambiante, à 4°C et 40°C. Dans un premier temps, les formules ont été observées en microscopie sous la lumière blanche et polarisée. A titre d'exemple, les micrographes des systèmes binaires contenant le tensioactif $C_{16}=C_{18}$ 5% et $C_{16}<<C_{18}$ 5% ont été comparés à J+1, J+92 TA, J+92 (4°C) et J+92 (40°C) sur la **Figure 110** et la **Figure 111**.

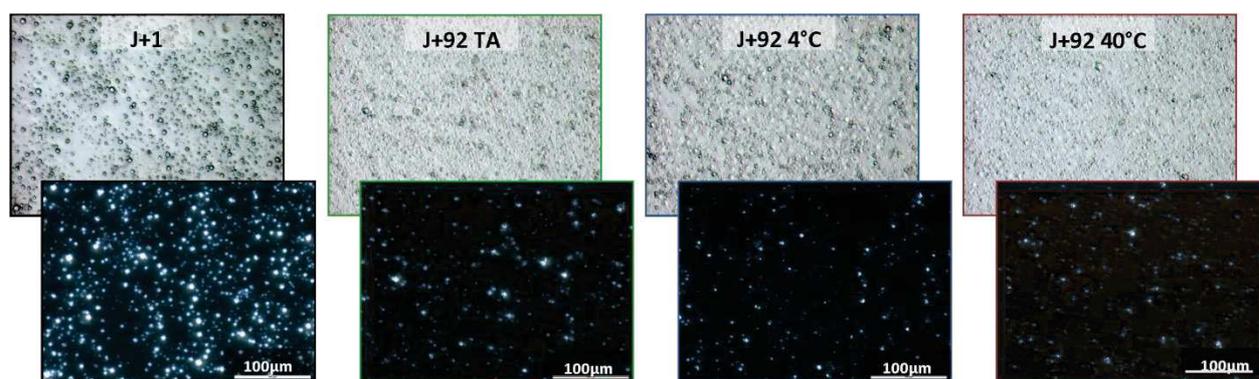


Figure 110. Micrographes du système binaire contenant le tensioactif $C_{16}=C_{18}$ 5% à J+1, J+92 TA, J+92 4°C et J+92 40°C (*200)

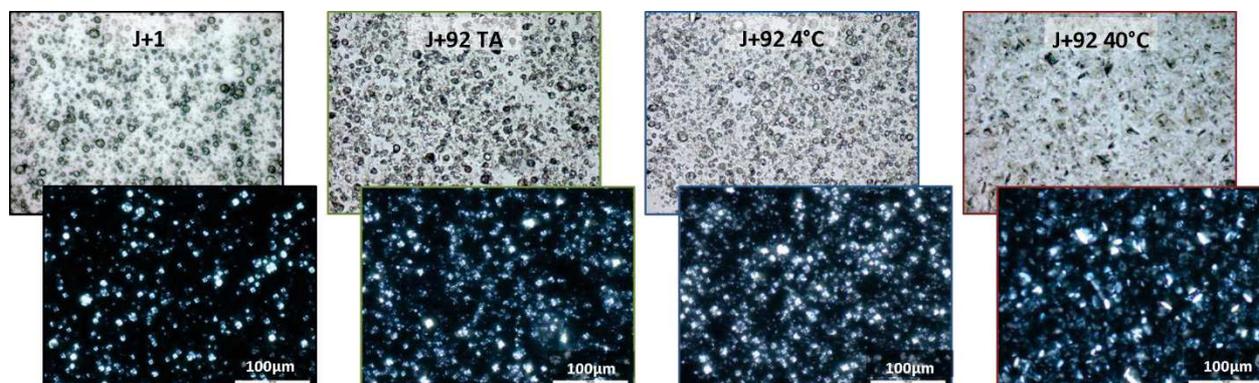


Figure 111. Micrographes du système binaire contenant le tensioactif $C_{16}<<C_{18}$ 5% à J+1, J+92 TA, J+92 4°C et J+92 40°C (*200)

Grâce à ces exemples nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de modifications majeures dans les systèmes au bout de trois mois pour toutes les températures de suivi. Même à 40°C, malgré quelques légères modifications de l'aspect visuel, surtout pour le $C_{16}<<C_{18}$, le système ne présente aucun signe d'instabilité. Par conséquent, les systèmes binaires ou bien les auto-émulsions formées purement par le tensioactif dans l'eau sont stables dans le temps. Mais est-ce le cas des émulsions ? Pour répondre à cette question, les émulsions avec les émoullissants IHD, EHS et CCT ont été également suivies dans le temps. Un exemple de comportement est illustré par les micrographes des émulsions contenant les tensioactifs $C_{16}=C_{18}$ 5% et $C_{16}<<C_{18}$

5% avec l'émollient CCT dans les figures **Figure 112** et **Figure 113**. Comme dans le cas des systèmes binaires, les émulsions s'avèrent être aussi stables dans le temps. Aucun phénomène d'instabilité n'est observé sous la lumière blanche pour les deux tensioactifs. Seulement dans le cas du premier tensioactif, les « Onion rings » sont moins prononcés après trois mois, ce qui peut traduire soit un vieillissement des structures lamellaires, soit une taille des objets plus petite, car pour le deuxième tensioactif, avec des tailles plus importantes, cette observation n'est pas valable. Pour le deuxième tensioactif, en dépit de la forme des gouttelettes moins homogène et plus polydisperse, aucune floculation ou coalescence n'est pas observée, ce qui confirme que les deux tensioactifs assurent une très bonne stabilité des émulsions dans le temps.

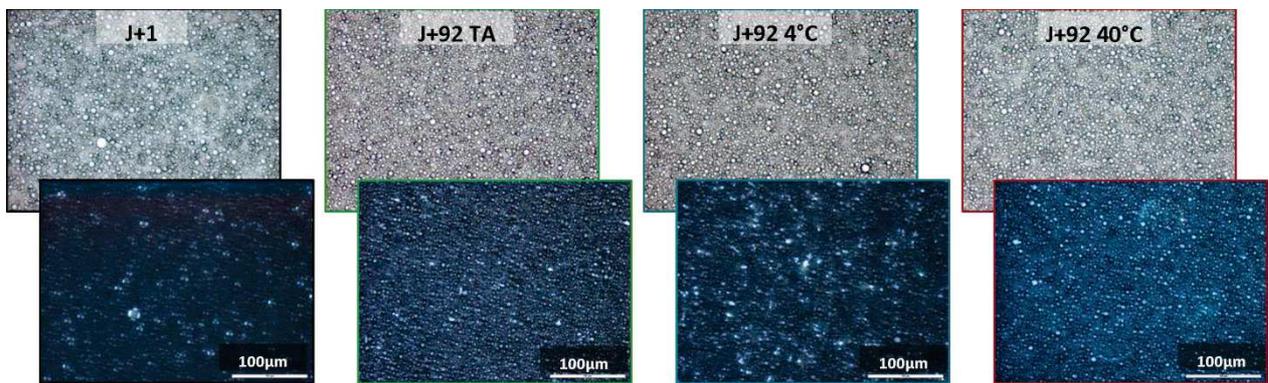


Figure 112. Micrographes de l'émulsion contenant le tensioactif $C_{16}=C_{18}$ 5% et l'émollient CCT à J+1, J+92 TA, J+92 4°C et J+92 40°C (*200)

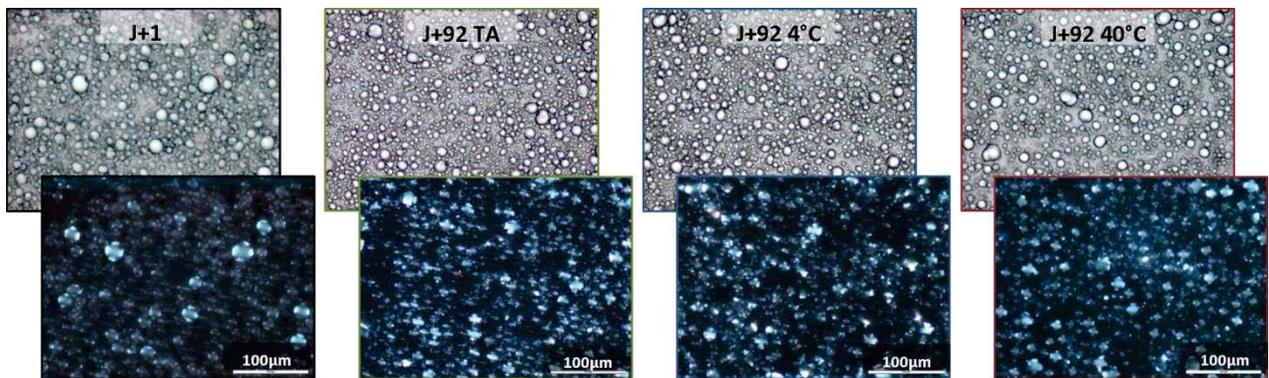


Figure 113. Micrographes de l'émulsion contenant le tensioactif $C_{16}<C_{18}$ 5% et l'émollient CCT à J+1, J+92 TA, J+92 4°C et J+92 40°C (*200)

Dans le but de confirmer les observations microscopiques, des analyses granulométriques complémentaires ont été réalisées à J+3 mois. Pour mieux suivre la stabilité des systèmes dans le temps, une représentation en volume des tailles de gouttelettes a été utilisée. Cette représentation permet d'observer s'il y a une formation de plus gros objets à cause des phénomènes de floculation ou coagulation. Il est intéressant d'observer que dans le cas des deux tensioactifs et des émollissants IHD et EHS (**Figure 114a,b** et **Figure 115a,b**), c'est le stockage à 4°C degrés qui impacte le plus la taille des gouttelettes des émulsions, alors que les autres températures sont plus homogènes. Des écarts importants dans le cas de l'ethylhexyl

stearate peuvent être expliqués, par exemple, par ses propriétés physiques. Le point trouble de cet émollient, selon la fiche de données de sécurité, se trouve au-dessus de 10°C ce qui peut clairement perturber la structure de l'émulsion lors du stockage à 4°C. L'émollient caprylic capric triglycérides, quant à lui, n'évolue pas dans le temps pour toutes les températures analysées.

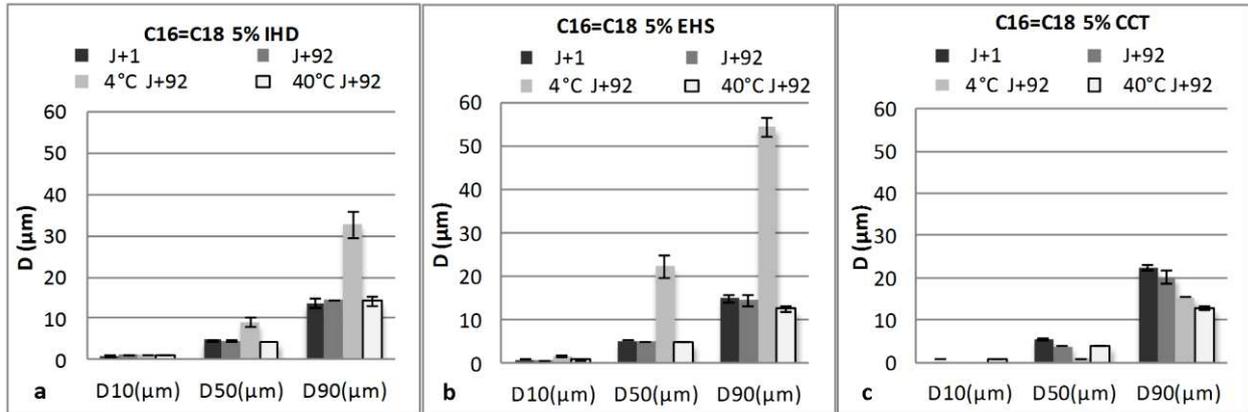


Figure 114. Les valeurs de d_{10} , d_{50} et d_{90} des distributions en volume des tailles de gouttelettes de l'émulsion contenant le TA $C_{16}=C_{18}$ 5% et l'émollient (a) IHD, (b) EHS, (c) CCT à J+1, J+92 à T^{amb} , 4°C et 40°C

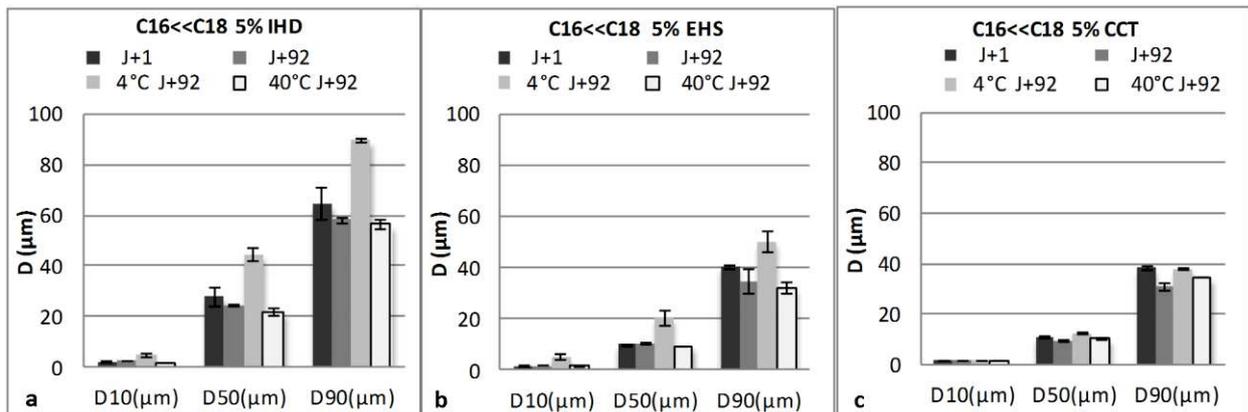


Figure 115. Les valeurs de d_{10} , d_{50} et d_{90} des distributions en volume des tailles de gouttelettes de l'émulsion contenant le TA $C_{16}<<C_{18}$ 5% et l'émollient (a) IHD, (b) EHS, (c) CCT à J+1, J+92 à T^{amb} , 4°C et 40°C.

Finalement, l'effet du vieillissement des formules dans le temps a été analysé grâce au test de viscoélasticité. L'évolution du module G' et du $\tan\delta$ des émulsions contenant le premier tensioactif est présentée sur la **Figure 116**. Alors que pour l'IHD le module élastique est plus important lors du stockage à la température ambiante, dans le cas de l'EHS le stockage à 4°C augmente la valeur élastique et viscoélastique du système. Ceci confirme les observations faites par l'analyse granulométrique. Dans le cas de l'émulsion contenant les CCT, les valeurs du $\tan\delta$ et du module G' varient très peu dans le temps et en fonction de type de stockage.

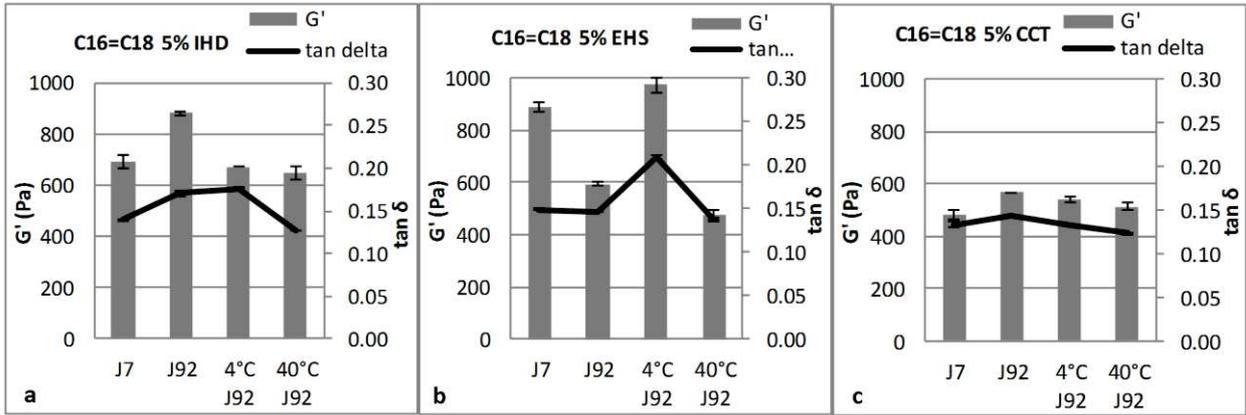


Figure 116. Module élastique G' et $\tan \delta$ des émulsions contenant le tensioactif mixte $C_{16}=C_{18}$ et les trois émoullissants (a) IHD, (b) EHS et (c) CCT à J+7 et J+92 à T^{amb} , 4°C et 40°C

Dans le cas du tensioactif $C_{16} < C_{18}$, les tendances observées sont assez proches du premier tensioactif (**Figure 117**). L'IHD et surtout l'EHS ne subit pas de modification dans le temps lors du stockage à la température ambiante, contrairement à 4°C, où le module élastique et le paramètre tangente δ augmentent tous les deux très significativement. Dans le cadre de CCT ces phénomènes ne sont pas observés.

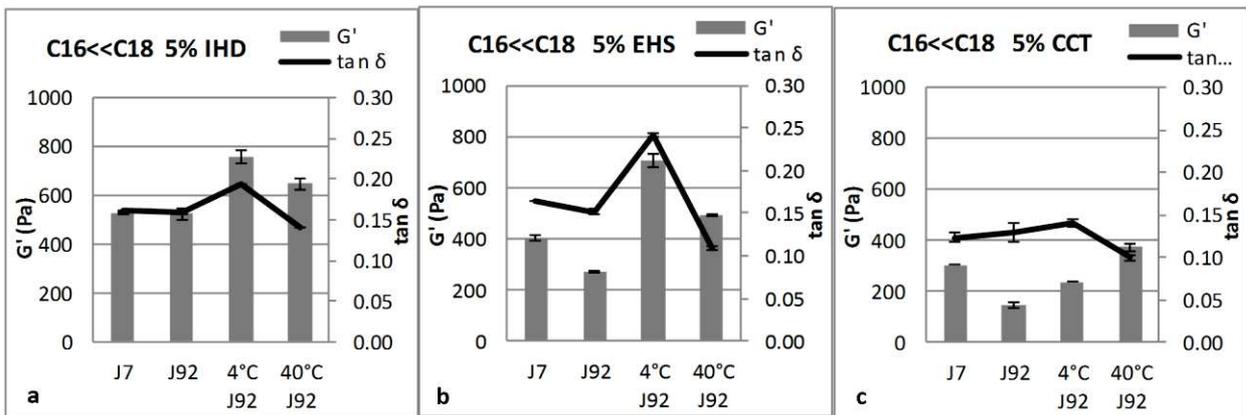


Figure 117. Module élastique G' et $\tan \delta$ des émulsions contenant le tensioactif mixte $C_{16} < C_{18}$ et les trois émoullissants (a) IHD, (b) EHS et (c) CCT à J+7 et J+92 à T^{amb} , 4°C et 40°C.

Tous ces résultats de suivi de stabilité montrent dans un premier temps l'efficacité du tensioactif mixte APG/AG, peu importe la longueur de chaîne choisie. En même temps, la température de stockage peut grandement impacter les propriétés microscopiques et macroscopiques des matrices analysées, surtout lorsqu'une des matières premières subit un changement d'état physique (point trouble, solidification ou fusion) dans la gamme de températures de stockage.

3 Conclusion du chapitre

L'objectif du dernier chapitre a été de discuter comment l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle impacte-t-elle les propriétés physico-chimiques des systèmes binaires et des émulsions, ainsi que comment la composition mixte ($C_{16}=C_{18}$) ou presque exclusive ($C_{16}\ll C_{18}$) de la partie alkyl va impacter l'organisation lamellaire du tensioactif.

Les premières différences entre les deux longueurs de chaînes ont été identifiées grâce à l'analyse thermique. L'augmentation de la quantité de chaînes plus longues C_{18} a engendré une augmentation de la température de fusion de la matière première pure de 65°C vers 70°C.

Les deux tensioactifs impactent également les propriétés microscopiques et macroscopiques des systèmes binaires et des émulsions les contenant. Chaque émulsionnant forme des structures lamellaires car les croix de Malte et les « Onion rings » sont observées sous la lumière polarisée. Par contre, le tensioactif avec des chaînes plus longues forme des plus grandes gouttelettes et des objets plus prononcés sous la lumière polarisée. Les valeurs des modules élastiques des formules correspondantes sont inférieures que celles de leurs homologues $C_{16}=C_{18}$, une tendance aussi respectée pour les résultats de l'analyse de la texture.

Malgré les différences observées au niveau microscopique et macroscopique, l'organisation structurale des deux tensioactifs demeure identique, comme indiqué par les résultats de WAXD. Pour ce type d'analyse, c'est le type d'émollient qui apporte des changements au niveau structural de la matrice et non la longueur de la chaîne alkyle.

Les résultats de suivi de stabilité des systèmes analysés ont montré l'importance de la température de stockage sur les propriétés des formules. En particulier, le stockage à 4°C provoque des évolutions non négligeables de tailles des gouttelettes et des paramètres rhéologiques des émulsions contenant l'éthylhexyl stearate comme phase grasse.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La présente thèse s'inscrit dans le cadre du projet de recherche collaboratif ALGRAAL, dont le but est de trouver une substitution de l'huile de palme par une huile algosourcée, en vue de sa transformation en alcool gras puis ensuite en émulsionnant mixte de type alkyl polyglucoside.

L'objectif de ce travail était de réaliser un screening détaillé des propriétés d'un tensioactif APG/AG issu de l'huile de palme. Durant les trois ans de thèse, une base de données solide concernant ce type de molécule a été créée, permettant de mieux comprendre son comportement en solution aqueuse comme en émulsion, d'en faire la caractérisation complète et d'apporter des éléments de compréhension quant à son mécanisme d'action, notamment en termes de propriétés applicatives.

L'étude a été menée autour de la molécule **cetearyl alcohol/cetearyl glucoside**. Les alkyl polyglucosides s'organisent sous diverses formes dans les systèmes binaires. En fonction de la longueur de leur chaîne alkyle et de leur concentration, ils sont capables de former des solutions micellaires et des cristaux liquides de type hexagonal, cubique ou lamellaire (Balzer, 1997; Nilsson et al., 1996). Ainsi, la première partie du travail a consisté à construire le diagramme de phase de la molécule cetearyl alcohol/cetearyl glucoside, en faisant varier le ratio APG/AG du tensioactif mixte et sa concentration dans les solutions binaires.

Ce travail a été mené en préparant des mélanges eau/tensioactif APG/AG à différentes concentrations, pour des ratios APG/AG allant de 84.5/15,5 à 20/80. L'étude a été menée dans la zone « diluée » du diagramme de phase (teneur APG/AG maximale de 30%) afin de rester représentatif du cas réel des émulsions cosmétiques.

Le diagramme ainsi obtenu se caractérise par plusieurs zones bien distinctes : celle d'instabilité pour des très faibles concentrations de tensioactif, qui évolue vers l' α -gel (L_β) pour l'émulsifiant à forte teneur en alcool gras, ou qui passe par la formation de la solution micellaire (L_1) avant d'arriver à la phase hexagonale (H_1), pour le ratio dominé par le cetearyl glucoside. Entre les deux types de cristaux liquides cristallins (lamellaire et hexagonale), une région de transition existe. Elle est caractérisée par des changements dans les propriétés de la phase lamellaire, dus à la conversion de l' α -gel vers une organisation hexagonale lorsque la quantité nécessaire d'APG est atteinte.

C'est notamment pendant cette étape que les organisations spécifiques nommées "auto-émulsions" ont été décrites. Ce type de système est formé lorsque l'alcool gras utilisé en tant que co-tensioactif est en excès ($APG < AG$) et se structure en tant que « pseudo » gouttelettes malgré l'absence d'une phase grasse additionnelle. Ces systèmes ont servi de référence lors

du travail avec des émulsions : uniquement constitués de tensioactif et d'eau, tout en assurant la formation d'un réseau de gouttelettes.

La microscopie optique sous lumière polarisée, les tests rhéologiques et la diffraction des rayons X aux grands angles ont été utilisés pour caractériser les différentes organisations formées dans les mélanges. Deux observations principales ont été faites: la variation de la concentration en tensioactif favorise la transition de la région micellaire vers la zone de formation de cristaux liquides, alors que le rapport APG/AG influence la formation des phases hexagonales ($APG > AG$) ou lamellaires ($APG < AG$).

Dans l'émulsifiant mixte de type alkyl polyglucoside/alcool gras, l'alcool gras joue un rôle crucial dans la formation des phases de type lamellaire. Pour le ratio 50/50, ces molécules, qui possèdent une petite tête hydrophile, sont facilement organisées en bicouches entre les molécules d'APG pour former des structures lamellaires. Ensuite, l'augmentation du ratio de l'alcool gras favorise la formation des pseudo-gouttelettes, entourées par le gel lamellaire.

Cette étape a permis de fournir des nouvelles informations par rapport à celles déjà décrites dans la littérature. En particulier, nous avons pu montrer que lorsque la longueur de la chaîne augmente, les structures formées par les APG ne sont plus identiques à celles formées par les chaînes plus courtes C_8 ou C_{10}/C_{12} (Balzer, 1997; Nilsson et al., 1996). L'importance de l'alcool gras dans la formation des structures spécifiques en faisant varier le ratio APG/AG a été mise en évidence par rapport à des travaux antérieurs réalisés pour un ratio fixe de tensioactif/co-tensioactif (Lukic et al., 2012; Markovic et al., 2014; Savic et al., 2009).

Le travail réalisé ne divulgue qu'une partie de l'information sur le diagramme de phase du tensioactif cetearyl glucoside/cetearyl alcool. Une piste intéressante pourrait être de résoudre le problème de l'homogénéisation des échantillons trop concentrés pour continuer l'étude au-delà de la concentration de 30%. En outre, des techniques d'analyses complémentaires seraient utiles à mettre en œuvre pour ce type de systèmes, comme la diffraction des rayons X aux petits angles ou même la RMN (sous la condition de reformuler les systèmes dans de l'eau deutérée). Ces techniques pourraient avantageusement confirmer la présence des diverses phases liquides cristallines détectées avec, très certainement, davantage de précision sur les structures formées dans les zones de transition d'une phase à l'autre.

Le travail a été poursuivi, en complexifiant le système binaire par incorporation d'un émollient cosmétique. Un screening des émollients cosmétiques a été réalisé et sept matières premières ont été retenues, différentes en termes de structure chimique, mais dans un état physique liquide à la température ambiante : deux émollients sans hétéroatomes (isohexadecane et huile minérale) et cinq possédant des hétéroatomes (ethylhexyl stearate,

ethylhexyl palmitate, propylene glycol dicaprylate/dicaprate, caprylic capric triglycerides et cocoglycerides). Ces émoullissants ont été caractérisés en termes de logP, des valeurs de tension de surface et interfaciale versus eau et de leur densité, avant d'être introduits à 20% dans des émulsions contenant 10% de tensioactif mixte 20%APG/80%AG.

L'échantillon de référence, sans émoullissant, a montré la présence exclusive de l' α -gel dans le système. Celui-ci est perturbé par l'addition d'une phase huileuse. Dans le cas des émoullissants polaires (PGDD, CCT, et COCOG) et des esters (EHS, EHP), la phase lamellaire liquide cristalline se forme autour des gouttelettes. Ce phénomène affecte les propriétés des émulsions telles que la taille des gouttelettes, leur forme et leur distribution, les caractéristiques de viscoélasticité et d'étalement. Dans le cas des émoullissants apolaires, la formation de la phase lamellaire liquide est moins présente (MO) ou totalement absente (IHD). Les gouttelettes d'huile de ces échantillons présentent des plus grandes tailles et ils sont moins homogènes, leur modules élastiques sont plus élevés, ce qui suggère l'idée que le type de structure cristalline présent dans le système influence fortement ses propriétés.

L'objectif de la deuxième étude envisagée sur les émulsions était de relier les propriétés applicatives des émulsions à leur structure. Pour cela, trois émoullissants de l'étude précédente ont été sélectionnés (IHD, EHS et CCT) pour être introduits à 20% dans des émulsions contenant 5% du tensioactif mixte APG/AG. Une référence sans émoullissant, contenant 5% de tensioactif, a également été formulée pour cette étude. Malgré la diminution de la quantité du tensioactif jusqu'à 5%, les quatre systèmes comportent des formes α -gel au sein de leur matrice. Les émoullissants EHS et CCT, de polarité moyenne et élevée, favorisent quant à eux la formation des phases lamellaires liquides cristallines. Cette différence structurale a une conséquence directe sur les propriétés macroscopiques des émulsions: le comportement thermique, rhéologique et de texture. De cette manière, les émulsions contenant des phases lamellaires liquides cristallines sont plus faciles à comprimer, moins faciles à étaler et avec un fort potentiel d'hydratation, ce qui a été prouvé par l'analyse sensorielle. Cependant, l'impact de l'émoullissant sur les propriétés applicatives de l'émulsion n'est pas uniquement dicté par la construction des structures spécifiques avec le tensioactif. Les émoullissants apportent des propriétés particulières en termes de perception, mais après l'application du produit, c'est-à-dire après la destruction de l'émulsion.

Toutes ces informations viennent compléter la littérature existante au sujet des émoullissants et de leur impact sur les émulsions (Chorilli et al., 2011; Lodén, 2003; Savary et al., 2013; Stojiljković et al., 2013). En revanche, une des originalités de notre travail résulte de la caractérisation détaillée des émoullissants et, ainsi, de la compréhension de l'impact de leur structure chimique sur les interactions qui interviennent au niveau moléculaire entre le tensioactif et la phase grasse. De plus, nous avons proposé une vision différente par le recours

aux analyses thermiques : des nouvelles interprétations des résultats d'analyse thermogravimétrique (Junginger et al., 1984; Nesseem, 2001; Peramal et al., 1997; Prestes et al., 2012) ont été réalisées, avec en particulier une analyse plus approfondie des résultats de balayage en température (Siddig et al., 2004) qui a permis de mieux comprendre les phénomènes caractéristiques des systèmes formulés. Nous avons pu conclure que la formation des phases lamellaires liquides cristallines en plus de l' α -gel diminue la vitesse d'évaporation de l'eau (ATG) à cause d'une déstructuration thermique de l'échantillon en plusieurs étapes (balayage en température) contrairement aux échantillons ne possédant que l' α -gel. Finalement, le test d'étalement a aussi été modifié et adapté pour notre étude par rapport aux travaux déjà cités (Gilbert, 2012; Savary et al., 2013). Ainsi, l'affinité de la phase grasse avec le support a été prise en compte lors de l'évaluation de l'étalement des crèmes les contenant.

Ce travail mériterait d'être complété par l'introduction d'autres émoullients, par exemple, dans le système de type émulsion contenant des phases lamellaires. Ceci permettrait de confirmer les conclusions obtenues pour les sept émoullients analysés et de généraliser le comportement des phases lamellaires en fonction du caractère polaire ou apolaire de l'émoullient. En plus, une étude sur les phases grasses solides permettra de répondre quant à l'importance de l'état physique de la phase lipidique sur l'organisation des cristaux liquides formés par le tensioactif.

Une étude plus approfondie sur les propriétés hydratantes des phases lamellaires pourrait également être envisagée, par exemple via l'utilisation de techniques adaptées pour suivre la libération de l'eau dans la peau (techniques spectroscopiques) lors de l'application de la crème.

Dans cette étude, afin de comprendre le rôle de l'alcool gras de même longueur de chaîne dans la stabilisation des systèmes formulés, d'autres matières premières ont été testées en tant que co-tensioactif à côté des alkyl polyglucosides. Plusieurs substituants ont ainsi été sélectionnés en se basant sur leur structure chimique : les alcools gras de chaîne C_8/C_{10} et C_{12} , la paraffine solide, l'ethylhexyl palmitate, l'acide stéarique, le myristyl myristate et le cetyl palmitate. Trois de ces composés, les deux alcools gras et l'acide stéarique, ont été utilisés pour obtenir des systèmes binaires stables, mais sans formation des structures spécifiques biréfringentes de type Croix de Malte ou « Onion rings » sous lumière polarisée. La paraffine solide, en revanche, a montré la formation des Croix de Malte mises en évidence sous lumière polarisée, mais le système se déstabilise par crémage. Les trois remplaçants stables ont ensuite été testés dans des émulsions à 10% de tensioactif et 20% de phase grasse. Toutes les émulsions ont déphasé par crémage. En conclusion, aucune matière testée ne peut remplacer l'alcool gras en tant que co-tensioactif.

Cette étude pourrait être poursuivie de manière plus approfondie, car elle pose des questions importantes quant au rôle de la structure chimique et de la longueur de la chaîne alkyle du co-tensioactif. D'autres matières de remplacement pourraient être testées pour répondre à cette question. En complément, le travail avec un APG pur, avec une seule longueur de chaîne, en évitant le mélange, pourrait dans un premier temps faciliter la compréhension des interactions qui interviennent entre le tensioactif et le co-tensioactif. Finalement, le test de molécules APG de chaînes plus courtes C_8 ou C_{10} avec un alcool gras de même longueur de chaîne serait intéressant pour déterminer si la formation des phases lamellaires intervient ou si la « grosse » tête polaire associée à une chaîne alkyl plus courte ne permettrait pas l'organisation lamellaire dans ce cas de figure.

Le rôle de la longueur de la chaîne alkyle s'avère donc non négligeable, comme l'a montré la dernière étape de notre étude. Le passage d'une quantité équivalente des chaînes $C_{16}=C_{18}$ vers la dominance des chaînes C_{18} impacte la température de fusion des matières premières et les propriétés microscopiques et macroscopiques des systèmes binaires et des émulsions les contenant. En revanche, le tensioactif présentant des chaînes plus longues forme des plus grosses gouttelettes, observables de manière plus prononcée sous la lumière polarisée, l'ensemble possédant une consistance des formules inférieure à celle de son homologue $C_{16}=C_{18}$. Malgré les différences observées au niveau microscopique et macroscopique, l'organisation structurale des deux tensioactifs demeure parfaitement identique, comme indiqué par les résultats de WAXD. Pour ce type d'analyse, c'est donc essentiellement le type d'émollient qui apporte des changements au niveau structural de la matrice et non la longueur de la chaîne alkyle.

La poursuite de cette étude pourra apporter des résultats très intéressants, en changeant par exemple la taille des chaînes. Il serait ainsi intéressant de tester le même mélange tensioactif/co-tensioactif, mais de chaînes plus courtes. Il serait alors possible de statuer quant à la capacité pour un tensioactif de chaîne $C_{x<18}$ de fournir ou non la même stabilité au système, de former ou non des phases liquides cristallines, le tout en diminuant sensiblement les températures de formulation.

Le travail réalisé au cours de cette thèse est vaste, et se situe à l'interface entre des notions fondamentales et applicatives des tensioactifs. L'ensemble des connaissances originales issues de ce travail a pu être utilisé pour la caractérisation et la validation de la molécule tensioactive nouvelle issue de l'huile d'algues dans le cadre du projet ALGRAAL. Ces travaux demeurent confidentiels et ne sont donc pas présentés dans ce manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- AFNOR, 2012. GA V09-027 - Analyse sensorielle - Guide d'application des normes de l'analyse sensorielle aux produits cosmétiques.
- AFNOR, 2008. Norme NF ISO 5492 - Analyse sensorielle - Vocabulaire.
- Alanen, E., Nuutinen, J., Nicklén, K., Lahtinen, T., Mönkkönen, J., 2004. Measurement of hydration in the stratum corneum with the MoistureMeter and comparison with the Corneometer. *Skin Res. Technol. Off. J. Int. Soc. Bioeng. Skin ISBS Int. Soc. Digit. Imaging Skin ISDIS Int. Soc. Skin Imaging ISSI* 10, 32–37.
- Al-Bawab, A., Friberg, S.E., 2006. Some pertinent factors in skin care emulsion. *Adv. Colloid Interface Sci., Special Issue in Honor of Dr. K. L. Mittal* 123, 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.004>
- Alexandridis, P., Olsson, U., Lindman, B., 1998. A Record Nine Different Phases (Four Cubic, Two Hexagonal, and One Lamellar Lyotropic Liquid Crystalline and Two Micellar Solutions) in a Ternary Isothermal System of an Amphiphilic Block Copolymer and Selective Solvents (Water and Oil). *Langmuir* 14, 2627–2638. <https://doi.org/10.1021/la971117c>
- Almeida, M.M. de, Lima, C.R.R. de C., Quenca-Guillen, J.S., Moscardini Filho, E., Mercuri, L.P., Santoro, M.I.R.M., Kedor-Hackmann, E.R.M., 2010. Stability evaluation of tocopheryl acetate and ascorbyl tetraisopalmitate in isolation and incorporated in cosmetic formulations using thermal analysis. *Braz. J. Pharm. Sci.* 46, 129–134. <https://doi.org/10.1590/S1984-82502010000100015>
- An, Y., Xu, J., Zhang, J., Hu, C., Li, G., Wang, Z., Wang, Z., Zhang, X., Zheng, L., 2006. Studies on the phase properties of lyotropic liquid crystals of Brij35/sodium oleate/oleic acid/water system: By means of polarizing microscope, SAXS, 2H-NMR and rheological methods. *Sci. China Ser. B Chem.* 49, 411–422. <https://doi.org/10.1007/s11426-006-2018-5>
- Attwood, D., Florence, A.T., 1983. Biological implications of surfactant presence in formulations, in: *Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology*. Chapman and Hall, pp. 389–418.
- Bacle, I., 2009. L'analyse sensorielle en dermocosmétologie, in: Depledt, F. (Ed.), *Évaluation sensorielle – Manuel méthodologique* (3e éd.). Lavoisier.
- Ballmann, C., Müeller, B.W., 2008. Stabilizing Effect of Cetostearyl Alcohol and Glycerylmonostearate as Co-emulsifiers on Hydrocarbon-free O/W Glyceride Creams. *Pharm. Dev. Technol.* 13, 433–445. <https://doi.org/10.1080/10837450802247952>
- Balzer, D., 1997. Alkyl polyglucosides, in: Robb, I.D. (Ed.), *Specialist Surfactants*. Springer Netherlands, pp. 169–207.
- Barry, B.W., 1968. The self bodying action of the mixed emulsifier sodium dodecyl sulfate/cetyl alcohol. *J. Colloid Interface Sci.* 28, 82–91. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90210-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90210-5)
- Barry, B.W., Eccleston, G.M., 1973. Influence of Gel Networks in Controlling Consistency of O/W Emulsions Stabilised by Mixed Emulsifiers. *J. Texture Stud.* 4, 53–81. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1973.tb00654.x>
- Beerling, J., Gough, T., 2013. Clean and Green: A Review of Modern Day Surfactants and Emulsifiers. *Cosmet. Toilet.* 128, 556.
- Behrens, S., Meiring, U., Clausen, A., Bleckmann, A., Nielsen, J., 2011. Emulsion comprising 1,2-alkanediols and polar oil components. US7875653 B2.

- Berardesca, E., EEMCO, 1997. EEMCO guidance for the assessment of stratum corneum hydration: electrical methods. *Skin Res. Technol.* 3, 126–132. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0846.1997.tb00174.x>
- Biermann, M., Lange, F., Piorr, R., Ploog, U., Rutzen, H., Schindler, J., Schmid, R., 1987. Synthesis of Surfactants, in: *Surfactants in Consumer Products*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 23–132. https://doi.org/10.1007/978-3-642-71545-7_3
- Blake, A.I., Co, E.D., Marangoni, A.G., 2014. Structure and Physical Properties of Plant Wax Crystal Networks and Their Relationship to Oil Binding Capacity. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 91, 885–903. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2435-0>
- Bodycomb, J., 2013. How to select the best refractive index. HORIBA Sci. Presentation.
- Borné, J., Nylander, T., Khan, A., 2000. Microscopy, SAXD, and NMR Studies of Phase Behavior of the Monoolein–Diolein–Water System. *Langmuir* 16, 10044–10054. <https://doi.org/10.1021/la000619e>
- Bourne, M.C., 1978. Texture profile analysis. *Food Technol.* 32, 66–72.
- Brochette, P., 2013. Émulsification - Élaboration et étude des émulsions. Tech. Ing. Cosmétiques base documentaire : TIB634DUO.
- Chorilli, M., Prestes, P.S., Rigon, R.B., Leonardi, G.R., Chiavacci, L.A., Sarmiento, V.H.V., Oliveira, A.G., Scarpa, M.V., 2011. Structural characterization and in vivo evaluation of retinyl palmitate in non-ionic lamellar liquid crystalline system. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 85, 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.02.027>
- Clause, D., Dalmazzone, C., 2008. Utilisation de la DSC pour la caractérisation des émulsions. Tech. Ing., Méthodes thermiques d'analyse base documentaire : TIB384DUO.
- Collings, P.J., Hird, M., 1997. *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*. CRC Press.
- Cordobés, F., Muñoz, J., Gallegos, C., 1997. Linear Viscoelasticity of the Direct Hexagonal Liquid Crystalline Phase for a Heptane/Nonionic Surfactant/Water System. *J. Colloid Interface Sci.* 187, 401–417. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4707>
- Crowther, J.M., Sieg, A., Blenkiron, P., Marcott, C., Matts, P.J., Kaczvinsky, J.R., Rawlings, A.V., 2008. Measuring the effects of topical moisturizers on changes in stratum corneum thickness, water gradients and hydration in vivo. *Br. J. Dermatol.* 159, 567–577. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2133.2008.08703.x>
- Cullum, D.C., 1994. Surfactant types; classification, identification, separation, in: *Introduction to Surfactant Analysis*. Springer, Dordrecht, pp. 17–41. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1316-8_2
- Danzart, M., 2009. Statistique descriptive, in: *Évaluation sensorielle – Manuel méthodologique* (3e éd.). Lavoisier, pp. 361–389.
- Dederen, J.C., Chavan, B., Rawlings, A.V., 2012. Emollients are more than sensory ingredients: the case of Isostearyl Isostearate. *Int. J. Cosmet. Sci.* 34, 502–510. <https://doi.org/10.1111/j.1468-2494.2012.00744.x>
- Dubuisson, P., 2017. Influence de la phase grasse et des polymères naturels sur les paramètres physicochimiques en lien avec la perception tactile de l'émulsion. Normandie.
- Eccleston, G., 1984. Properties of fatty alcohol mixed emulsifiers and emulsifying waxes. *Prop. Fat. Alcohol Mix. Emuls. Emuls. Waxes*.
- Eccleston, G., 1980. DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY OF TERNARY SYSTEMS AND O/W CREAMS STABILISED BY CETRIMIDE/FATTY ALCOHOL MIXED

- EMULSIFIERS. *J. Pharm. Pharmacol.* 32. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1980.tb10868.x>
- Eccleston, G., 1977. Influence of long-chain alcohols (or acids) and surfactants on the stabilities and consistencies of cosmetic lotions and creams. *Cosmet Toilet.* 92, 21–28.
- Eccleston, G., 1976a. The structure and rheology of pharmaceutical and cosmetic creams. Cetrimide creams; The influence of alcohol chain length and homolog composition. *J. Colloid Interface Sci.* 57, 66–74. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90176-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90176-4)
- Eccleston, G., 1976b. Proceedings: The structure of the continuous phases in creams stabilised by cetrimide and cetostearyl alcohol. *J. Pharm. Pharmacol.* 27 Suppl?–2, 12P.
- Eccleston, G., 1975. Proceedings: The influence of alcohol chain length on the structure and rheology of emulsions stabilized by cetomacrogol/long chain alcohols. *J. Pharm. Pharmacol.* 26 Suppl, 130P–131P. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1974.tb10165.x>
- Eccleston, G.M., 1997. Functions of mixed emulsifiers and emulsifying waxes in dermatological lotions and creams. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp., Frontiers in Colloid Chemistry an International Festschrift to Professor Stig E. Friberg* 123–124, 169–182. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03846-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03846-0)
- Eccleston, G.M., 1985. Phase transitions in ternary systems and oil-in-water emulsions containing cetrimide and fatty alcohols. *Int. J. Pharm.* 27, 311–323. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(85\)90079-1](https://doi.org/10.1016/0378-5173(85)90079-1)
- Eccleston, G.M., 1982. The influence of fatty alcohols on the structure and stability of creams prepared with polyethylene glycol 1000 monostearate/fatty alcohols. *Int. J. Cosmet. Sci.* 4, 133–142. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1982.tb00309.x>
- Eccleston, G.M., Behan-Martin, M.K., Jones, G.R., Towns-Andrews, E., 2000. Synchrotron X-ray investigations into the lamellar gel phase formed in pharmaceutical creams prepared with cetrimide and fatty alcohols. *Int. J. Pharm.* 203, 127–139.
- Eccleston, G.M., Ofpharmacy, D., 1990. Multiple-phase oil-in-water emulsions. *J Soc Cosmet Chem* 122.
- Ehlers, W., Goss, M., 2016. Properties and energy state of water, in: *Water Dynamics in Plant Production*, 2nd Edition. CABI, pp. 23–30.
- Elias, P.M., Friend, D.S., 1975. The permeability barrier in mammalian epidermis. *J. Cell Biol.* 65, 180–191.
- Fairhurst, C.E., Fuller, S., Gray, J., Holmes, M.C., Tidley, G.J.T., Demus, D., Goodby, J., Gray, G.W., Spiess, H.-W., Vill, V., 1998. Lyotropic Surfactant Liquid Crystals, in: *Handbook of Liquid Crystals Set*. Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. 341–392.
- Fameux, A.-L., Arnould, A., Houinsou Houssou, B., Douliez, J.-P., 2013. Tensioactifs, mousses et émulsions, in: *Emulsions alimentaires et foisonnement*. Lavoisier.
- Farkas, E., Zekó, R., Németh, Z., Pálinkás, J., Marton, S., Rácz, I., 2000. The effect of liquid crystalline structure on chlorhexidine diacetate release. *Int. J. Pharm.* 193, 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(99\)00346-4](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(99)00346-4)
- Fischer, E., 1893. Ueber die Glucoside der Alkohole. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* 26, 2400–2412. <https://doi.org/10.1002/cber.18930260327>
- Fluhr, J.W., Gloor, M., Lazzerini, S., Kleesz, P., Grieshaber, R., Berardesca, E., 1999. Comparative study of five instruments measuring stratum corneum hydration (Corneometer CM 820 and CM 825, Skicon 200, Nova DPM 9003, DermaLab). Part II. In vivo. *Skin Res. Technol.* 5, 171–178. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0846.1999.tb00127.x>

- Franck, A.J., 2004. Understanding rheology of structured fluids. *Book TA Instrum.* 1–17.
- Friberg, S., Jansson, P.O., Cederberg, E., 1976. Surfactant association structure and emulsion stability. *J. Colloid Interface Sci.* 55, 614–623. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90072-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90072-2)
- Friedman, H.H., Whitney, J.E., Szczesniak, A.S., 1963. The Texturometer—A New Instrument for Objective Texture Measurement. *J. Food Sci.* 28, 390–396. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1963.tb00216.x>
- Fukushima, S., Takahashi, M., Yamaguchi, M., 1976. Effect of cetostearyl alcohol on stabilization of oil-in-water emulsion: I. Difference in the effect by mixing cetyl alcohol with stearyl alcohol. *J. Colloid Interface Sci.* 57, 201–206. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90193-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90193-4)
- Fukushima, S., Yamaguchi, M., Harusawa, F., 1977. Effect of cetostearyl alcohol on stabilization of oil-in-water emulsion: II. Relation between crystal form of the alcohol and stability of the emulsion. *ResearchGate* 59, 159–165. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90350-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90350-2)
- Gecol, H., 2006. The Basic Theory, in: Farn, R.J. (Ed.), *Chemistry and Technology of Surfactants.* Blackwell Publishing Ltd, pp. 24–45. <https://doi.org/10.1002/9780470988596.ch2>
- Geetha, D., Tyagi, R., 2012. Alkyl Poly Glucosides (APGs) Surfactants and Their Properties: A Review. *Tenside Surfactants Deterg.* 49, 417–427. <https://doi.org/10.3139/113.110212>
- Gilbert, L., 2012. Caractérisation physico-chimique et sensorielle d'ingrédients cosmétiques: une approche méthodologique. Université du Havre, Le Havre.
- Gilbert, L., Savary, G., Grisel, M., Picard, C., 2013. Predicting sensory texture properties of cosmetic emulsions by physical measurements. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 124, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2013.03.002>
- Haines, P.J., 2002. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry.* Royal Society of Chemistry.
- Hernandez, E.M., Kamal-Eldin, A., 2013. Cosmetic and Pharmaceutical Properties of Fats and Oils, in: *Processing and Nutrition of Fats and Oils.* John Wiley & Sons, Ltd, pp. 223–243. <https://doi.org/10.1002/9781118528761.ch13>
- Holmberg, K., 2001. Natural surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6, 148–159. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(01\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(01)00074-7)
- Israelachvili, J., 1994a. Self-Assembly in Two Dimensions: Surface Micelles and Domain Formation in Monolayers. *Langmuir* 10, 3774–3781. <https://doi.org/10.1021/la00022a062>
- Israelachvili, J., 1994b. The science and applications of emulsions — an overview. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp., A selection of papers presented at the First World Congress on Emulsions* 91, 1–8. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)02743-9](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02743-9)
- Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J., Ninham, B.W., 1976. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 72, 1525–1568. <https://doi.org/10.1039/F29767201525>
- IUPAC, 1997. *Compendium of Chemical Terminology*, in: Blackwell Scientific Publications. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson., Oxford. <https://doi.org/10.1351/goldbook.E02065>
- Jachowicz, J., Smewing, J., 2008. Texture Analysis to Quantify Skin Care Product Efficacy. *Cosmet. Toilet.* 123.

- Jones, D., Woolfson, D., Djokic, J., 1996. Texture profile analysis of bioadhesive polymeric semisolids: Mechanical characterization and investigation of interactions between formulation components. *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 2229–2234.
- Jönsson, B., Lindman, B., Holmberg, K., Kronberg, B., 2000. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Wiley.
- Junginger, H., Akkermans, A.A.M.D., Heering, W., 1984. The ratio of interlamellarly fixed water to bulk water in O in W creams. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 35, 45–57.
- Junginger, H.E., 1997. Multiphase emulsions, in: Rieger, M., Rhein, L.D. (Eds.), *Surfactants in Cosmetics, Second Edition*. CRC Press, pp. 155–182.
- Junginger, H.E., 1994. Ointments and creams as colloidal drug delivery systems, in: *Ointments and Creams as Colloidal Drug Delivery Systems*. CRC Press, New York.
- Junginger, H.E., 1992. Pharmaceutical Emulsions and Creams, in: *Emulsions — A Fundamental and Practical Approach*, NATO ASI Series. Springer, Dordrecht, pp. 189–205. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2460-7_13
- Kalnin, D., Garnaud, G., Amenitsch, H., Ollivon, M., 2002. Monitoring fat crystallization in aerated food emulsions by combined DSC and time-resolved synchrotron X-ray diffraction☆. *Food Res. Int.* 35, 927–934. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00155-2](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00155-2)
- Karsa, D.R., Houston, J., 2006. What are Surfactants?, in: Farn, R.J. (Ed.), *Chemistry and Technology of Surfactants*. Blackwell Publishing Ltd, pp. 1–23. <https://doi.org/10.1002/9780470988596.ch1>
- Keck, C.M., Müller, R.H., 2008. Size analysis of submicron particles by laser diffractometry—90% of the published measurements are false. *Int. J. Pharm.* 355, 150–163. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.12.004>
- Khan, A., Fontell, K., Lindblom, G., Lindman, B., 1982. Liquid crystallinity in a calcium surfactant system. Phase equilibria and phase structures in the system calcium octyl sulfate/decan-1-ol/water. *J Phys Chem* 4266–4271.
- Kónya, M., Sorrenti, M., Ferrari, F., Rossi, S., Csóka, I., Caramella, C., Bettinetti, G., Erős, I., 2003. Study of the microstructure of o/w creams with thermal and rheological methods. *J. Therm. Anal. Calorim.* 73, 623–632. <https://doi.org/10.1023/A:1025442516213>
- Korhonen, M., Niskanen, H., Kiesvaara, J., Yliruusi, J., 2000. Determination of optimal combination of surfactants in creams using rheology measurements. *Int. J. Pharm.* 197, 143–151. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(99\)00464-0](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(99)00464-0)
- Kottner, J., Lichterfeld, A., Blume-Peytavi, U., 2013. Transepidermal water loss in young and aged healthy humans: a systematic review and meta-analysis. *Arch. Dermatol. Res.* 305, 315–323. <https://doi.org/10.1007/s00403-012-1313-6>
- Kronberg, B., Holmberg, K., Lindman, B., 2014. Types of Surfactants, their Synthesis, and Applications, in: *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1–47. <https://doi.org/10.1002/9781118695968.ch1>
- Kudla, P., Sokolowski, T., Blümich, B., Wittern, K.-P., 2010. Phase behavior of liquid–crystalline emulsion systems. *J. Colloid Interface Sci.* 349, 554–559. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.085>
- Labes-Carrier, C., Dumas, J.P., Mendiboure, B., Lachaise, J., 1995. Dsc as a Tool to Predict Emulsion Stability. *J. Dispers. Sci. Technol.* 16, 607–631. <https://doi.org/10.1080/01932699508943709>
- Larsson, K., 1976. *Crystal and liquid crystal structures of lipids*. Friberg Ed.

- Laughlin, R.G., 1996. *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*. Academic Press.
- Le Neindre, B., 1993. Tensions superficielles et interfaciales. Tech. Ing., Constantes mécaniques et viscosité base documentaire : TIB339DUO.
- Lévêque, R., 2013. Définition et critères fonctionnels des surfaces, in: *Traitements et revêtements de surface des métaux - NP*. Dunod, pp. 3–24.
- Li, C., He, J., Liu, J., Yu, Z., Zhang, Q., He, C., Hong, W., 2010. Self-assembly of lyotropic liquid crystal phases in ternary systems of 1,2-dimethyl-3-hexadecylimidazolium bromide/1-decanol/water. *J. Colloid Interface Sci.* 342, 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.10.067>
- Li, X.-W., Zhang, J., Dong, B., Zheng, L.-Q., Tung, C.-H., 2009. Characterization of lyotropic liquid crystals formed in the mixtures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide/p-xylene/water. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 335, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.10.031>
- Lodén, M., 2003. Role of Topical Emollients and Moisturizers in the Treatment of Dry Skin Barrier Disorders. *Am. J. Clin. Dermatol.* 4, 771–788. <https://doi.org/10.2165/00128071-200304110-00005>
- Lukic, M., Pantelic, I., Daniels, R., Müller-Goymann, C., Savic, M., Savic, S., 2012. Moisturizing emulsion systems based on the novel long-chain alkyl polyglucoside emulsifier. *J. Therm. Anal. Calorim.* 111, 2045–2057. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2263-0>
- Mackay, R., 1987. Solubilization, in: *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, p. 297.
- Markovic, D.B., Tasic-Kostov, M., Lukic, M., Isailovic, T., Krstonosic, V., Daniels, R., Savic, S., 2014. Physicochemical Characterization and in vivo Skin Performance of a Novel Alkyl Polyglucoside Emulsifier in Natural Cosmetic Cream-Bases. *Tenside Surfactants Deterg.* 51, 133–145. <https://doi.org/10.3139/113.110294>
- Marques, E.F., Silva, D.B.F.B., 2013. Surfactants, Phase Behavior, in: Tadros, T. (Ed.), *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1290–1333.
- McClements, D.J., 2015. Emulsion Ingredients, in: *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*, Third Edition. CRC Press, pp. 99–184.
- McMullen, R.L., Gorcea, M., Chen, S., 2016. Emulsions and their Characterization by Texture Profile Analysis, in: Dayan, N. (Ed.), *Handbook of Formulating Dermal Applications*. John Wiley & Sons, Inc., pp. 129–153. <https://doi.org/10.1002/9781119364221.ch6>
- Mehling, A., Kleber, M., Hensen, H., 2007. Comparative studies on the ocular and dermal irritation potential of surfactants. *Food Chem. Toxicol.* 45, 747–758. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2006.10.024>
- Mewis, J., Wagner, N.J., 2009. Thixotropy. *Adv. Colloid Interface Sci., Colloids, polymers and surfactants. Special Issue in honour of Brian Vincent* 147–148, 214–227. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.005>
- Mezger, T.G., 2006. *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*. Vincentz Network GmbH & Co KG.
- Montalvo, G., Valiente, M., Rodenas, E., 1996. Rheological Properties of the L Phase and the Hexagonal, Lamellar, and Cubic Liquid Crystals of the CTAB/Benzyl Alcohol/Water System. *Langmuir* 12, 5202–5208. <https://doi.org/10.1021/la9515682>
- Mortensen, K., 2001. Structural studies of lamellar surfactant systems under shear. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6, 140–145. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(01\)00071-1](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(01)00071-1)

- Mudge, S., Belanger, S.E., Nielsen, A.M., 2008. Definitions, in: *Fatty Alcohols: Anthropogenic and Natural Occurrence in the Environment*. Royal Society of Chemistry, pp. 1–9.
- Mueller-Goymann, C.C., Frank, S.G., 1986. Interaction of lidocaine and lidocaine-HCl with the liquid crystal structure of topical preparations. *Int. J. Pharm.* 29, 147–159. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(86\)90112-2](https://doi.org/10.1016/0378-5173(86)90112-2)
- Muizzuddin, N., Marenus, K., Vallon, P., Maes, D., 1997. Effect of cigarette smoke on skin. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 48, 235–242.
- Müller-Goymann, C.C., 2000. Liquid Crystals in Drug Delivery, in: Swarbrick, J., Boylan, J.C. (Eds.), *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology: Volume 20 - Supplement 3*. CRC Press.
- Myers, D., 2005. *Surfactant Science and Technology*, 3rd ed. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Nagarajan, R., 2002. Molecular Packing Parameter and Surfactant Self-Assembly: The Neglected Role of the Surfactant Tail. *Langmuir* 18, 31–38. <https://doi.org/10.1021/la010831y>
- Nagarajan, R., Ruckenstein, E., 1991. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir* 7, 2934–2969. <https://doi.org/10.1021/la00060a012>
- Németh, Z., Halász, L., Pálincás, J., Bóta, A., Horányi, T., 1998. Rheological behaviour of a lamellar liquid crystalline surfactant–water system. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 145, 107–119. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00576-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00576-7)
- Nesseem, D.I., 2001. Formulation and evaluation of itraconazole via liquid crystal for topical delivery system. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 26, 387–399. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(01\)00414-9](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(01)00414-9)
- Neto, A.M.F., Salinas, S.R.A., 2005. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*. Oxford University Press.
- Nielsen, J., Kropke, R., 2004. Cosmetic or dermatological formulations containing glycerin. 20040258654.
- Nilsson, F., Söderman, O., Johansson, I., 1996. Physical–Chemical Properties of the n-Octyl β -d-Glucoside/Water System. A Phase Diagram, Self-Diffusion NMR, and SAXS Study. *Langmuir* 12, 902–908. <https://doi.org/10.1021/la950602+>
- Noiret, N., Benvegnu, T., Plusquellec, D., 2002. Tensioactifs à base de substances renouvelables. *Actual. Chim.* 70–75.
- Noweck, K., Grafahrend, W., 2000. Fatty Alcohols, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 117–141. https://doi.org/10.1002/14356007.a10_277.pub2
- Pal, R., 1996. Effect of droplet size on the rheology of emulsions. *AIChE J.* 42, 3181–3190. <https://doi.org/10.1002/aic.690421119>
- Pantelic, I., 2014. *Alkyl Polyglucosides: From natural-origin surfactants to prospective delivery systems*. Woodhead Publishing.
- Parente, M.E., Ares, G., Manzoni, A.V., 2010. Application of Two Consumer Profiling Techniques to Cosmetic Emulsions. *J. Sens. Stud.* 25, 685–705. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2010.00297.x>
- Pensé-Lhéritier, A.-M., 2014. Evaluation sensorielle des produits cosmétiques, in: *Conception des produits cosmétiques : la formulation*. Lavoisier, Paris.

- Peramal, V.L., Tamburic, S., Craig, D.Q.M., 1997. Characterisation of the variation in the physical properties of commercial creams using thermogravimetric analysis and rheology. *Int. J. Pharm.* 155, 91–98. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(97\)00150-6](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(97)00150-6)
- Pinnagoda, J., Tupkek, R.A., Agner, T., Serup, J., 1990. Guidelines for transepidermal water loss (TEWL) measurement. *Contact Dermatitis* 22, 164–178. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1990.tb01553.x>
- Platz, G., Thunig, C., Hoffmann, H., 1992. Phase Behavior and Light Scattering of the System Dodecyltrimethylaminoxide, n-Hexanol and Water in the Very Dilute Region. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 96, 667–677. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19920960505>
- Platz, G., Thunig, C., Pöliche, J., Kirchhoff, W., Nickel, D., 1994. Phase behaviour of alkyl polyglucosides in combination with fatty alcohols and alkyl sulphates. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, A collection of papers presented at the 67th Colloid and Surface Science Symposium of the Colloid and Surface Science Division of the American Chemical Society 88, 113–122. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)80091-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)80091-X)
- Prestes, P.S., Chorilli, M., Chiavacci, L.A., Scarpa, M.V., Leonardi, G.R., 2009. Physicochemical Characterization and Rheological Behavior Evaluation of the Liquid Crystalline Mesophases Developed with Different Silicones. *J. Dispers. Sci. Technol.* 31, 117–123. <https://doi.org/10.1080/01932690903123841>
- Prestes, P.S., Soares, F.A.S.M., Oliveira, A.M., Arêas, E.P.G., Gioielli, L.A., Kaneko, T.M., Guimarães, K.L., Zanin, M.H.A., Velasco, M.V.R., Baby, A.R., 2012. Rheological Measurements and Thermal Characterization of Lamellar Gel Phase Emulsions Developed with Cetearyl Alcohol/Nonionic Ethoxylated Surfactants. *J. Dispers. Sci. Technol.* 33, 1621–1628. <https://doi.org/10.1080/01932691.2011.620893>
- Princen, H., 1985. Rheology of foams and highly concentrated emulsions. II. Experimental study of the yield stress and wall effects for concentrated oil-in-water emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 105, 150–171. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90358-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90358-3)
- Princen, H., Kiss, A., 1989. Rheology of foams and highly concentrated emulsions IV. *J. Colloid Interface Sci.* 128, 176–187. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90396-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90396-2)
- Rand, R.P., Luzzati, V., 1968. X-Ray Diffraction Study in Water of Lipids Extracted from Human Erythrocytes. *Biophys. J.* 8, 125–137.
- Reinitzer, F., 1888. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.* 9, 421–441. <https://doi.org/10.1007/BF01516710>
- Rhein, L.D., Schlossman, M., O'Lenick, A., Somasundaran, P., 2006. *Surfactants in Personal Care Products and Decorative Cosmetics*, Third Edition. CRC Press.
- Rieger, M., Rhein, L.D., 1997. *Surfactants in Cosmetics*, Second Edition. CRC Press.
- Rodriguez, C., Kunieda, H., 2004. Phase behaviour and microstructure of liquid crystals in mixed surfactant systems, in: *Mixed Surfactant Systems*, Second Edition. CRC Press.
- Rodríguez-Abreu, C., Lazzari, M., 2008. Emulsions with structured continuous phases. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 13, 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.09.004>
- Rogiers, V., EEMCO, 2001. EEMCO guidance for the assessment of transepidermal water loss in cosmetic sciences. *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.* 14, 117–128. <https://doi.org/10.1159/000056341>
- Rosen, M.J., 2004. Characteristic Features of Surfactants, in: *Surfactants and Interfacial Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc., pp. 1–33. <https://doi.org/10.1002/0471670561.ch1>

- Roso, A., Brinet, R., 2004. Rheology and Texture Analysis Used Together to Improve Raw Material Choices. *Cosmet. Toilet.* 119, 53–60.
- Roux, D., Safinya, C.R., Nallet, F., 1994. Lyotropic Lamellar L α Phases, in: Gelbart, W.M., Ben-Shaul, A., Roux, D. (Eds.), *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers, Partially Ordered Systems*. Springer New York, pp. 303–346. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-8389-5_6
- Savary, G., Grisel, M., Picard, C., 2013. Impact of emollients on the spreading properties of cosmetic products: A combined sensory and instrumental characterization. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 102, 371–378. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.07.028>
- Savic, S., Lukic, M., Jaksic, I., Reichl, S., Tamburic, S., Müller-Goymann, C., 2011. An alkyl polyglucoside-mixed emulsifier as stabilizer of emulsion systems: The influence of colloidal structure on emulsions skin hydration potential. *J. Colloid Interface Sci.* 358, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.049>
- Savić, S., Savić, M., Tamburić, S., Vuleta, G., Vesić, S., Müller-Goymann, C.C., 2007. An alkylpolyglucoside surfactant as a prospective pharmaceutical excipient for topical formulations: The influence of oil polarity on the colloidal structure and hydrocortisone in vitro/in vivo permeation. *Eur. J. Pharm. Sci.* 30, 441–450. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2007.01.006>
- Savic, S., Vuleta, G., Daniels, R., Müller-Goymann, C.C., 2004. Colloidal microstructure of binary systems and model creams stabilized with an alkylpolyglucoside non-ionic emulsifier. *Colloid Polym. Sci.* 283, 439–451. <https://doi.org/10.1007/s00396-004-1174-4>
- Savic, S., Weber, C., Tamburic, S., Savic, M., Müller-Goymann, C., 2009. Topical vehicles based on natural surfactant/fatty alcohols mixed emulsifier: The influence of two polyols on the colloidal structure and in vitro/in vivo skin performance. *J. Pharm. Sci.* 98, 2073–2090. <https://doi.org/10.1002/jps.21591>
- Scharf, T., 2007. *Polarized Light in Liquid Crystals and Polymers*. John Wiley & Sons.
- Schmiedel, P., von Rybinski, W., 2006. Applied Theory of Surfactants, in: Farn, R.J. (Ed.), *Chemistry and Technology of Surfactants*. Blackwell Publishing Ltd, pp. 46–90.
- Schwartz, N.O., 1975. Adaptation of the Sensory Texture Profile Method to Skin Care Products. *J. Texture Stud.* 6, 33–42. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1975.tb01116.x>
- Siddig, M.A., Radiman, S., Jan, L.S., Muniandy, S.V., 2006. Rheological behaviours of the hexagonal and lamellar phases of glucohone (APG) surfactant. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 276, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.004>
- Siddig, M.A., Radiman, S., Muniandy, S.V., Jan, L.S., 2004. Structure of cubic phases in ternary systems Glucohone/water/hydrocarbon. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 236, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.01.023>
- Spiess, E., 1992. Raw materials, in: *Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry*. Springer, Dordrecht, pp. 1–35. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1555-8_1
- Stauffer, C.E., 1999. CHAPTER 3: Food Emulsifiers, in: *Emulsifiers, Handbook Series*. American Association of Cereal Chemists, pp. 25–45. <https://doi.org/10.1094/1891127020.003>
- Stojiljković, D., Arsić, I., Tasic, M., Jovanović, Z., Tadic, V., Đorđević, S., 2013. Investigation of the Effects of Different Emollients on the Structure and Skin Moisturizing Potential of the Cosmetic Creams. *Acta Fac. Medicae Naissensis* 30. <https://doi.org/10.2478/afmnai-2013-0011>

- Stribeck, N., 2007a. General Background, in: X-Ray Scattering of Soft Matter, Springer Laboratory. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 7–32. https://doi.org/10.1007/978-3-540-69856-2_2
- Stribeck, N., 2007b. Interpretation of Scattering Patterns, in: X-Ray Scattering of Soft Matter, Springer Laboratory. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 95–190. https://doi.org/10.1007/978-3-540-69856-2_8
- Stubenrauch, C., 2001. Sugar surfactants — aggregation, interfacial, and adsorption phenomena. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6, 160–170. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(01\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(01)00080-2)
- Sulek, M.W., Wasilewski, T., 2006. Tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglucosides. *Wear* 260, 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.047>
- Szczesniak, A.S., 1963. Classification of Textural Characteristics. *J. Food Sci.* 28, 385–389. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1963.tb00215.x>
- Tadros, T., Leonard, S., Taelman, M.-C., Verboom, C., Wortel, V., 2006. Correlating the Structure and Rheology of Liquid Crystalline Phases in Emulsions. *Cosmet. Toilet.* 121, 89–94.
- Tadros, T.F., 2014. *An Introduction to Surfactants*. Walter de Gruyter.
- Tadros, T.F., 2013. Emulsion Formation, Stability, and Rheology, in: Tadros, T.F. (Ed.), *Emulsion Formation and Stability*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1–75. <https://doi.org/10.1002/9783527647941.ch1>
- Tadros, T.F., 2008. Colloid Aspects of Cosmetic Formulations with Particular Reference to Polymeric Surfactants, in: Tadros, T.F. (Ed.), *Colloids in Cosmetics and Personal Care*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1–34.
- Tadros, T.F., 2006. *Applied Surfactants: Principles and Applications*. John Wiley & Sons.
- Tadros, T.F., 2005. Phase Behaviour of Surfactant Systems, in: *Applied Surfactants*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 53–72.
- Tadros, T.F., Léonard, S., Verboom, C., Wortel, V., Taelman, M.-C., Roschztardt, F., 2008. Cosmetic Emulsions Based on Surfactant Liquid Crystalline Phases: Structure, Rheology and Sensory Evaluation, in: Tadros, T.F. (Ed.), *Colloids in Cosmetics and Personal Care*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 93–105.
- Tanford, C., 1974. Theory of micelle formation in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* 78, 2469–2479. <https://doi.org/10.1021/j100617a012>
- Tanford, C., 1972. Micelle shape and size. *J. Phys. Chem.* 76, 3020–3024. <https://doi.org/10.1021/j100665a018>
- Tiddy, G.J.T., 1980. Surfactant-water liquid crystal phases. *Phys. Rep.* 57, 1–46. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(80\)90041-1](https://doi.org/10.1016/0370-1573(80)90041-1)
- Valoppi, F., Calligaris, S., Marangoni, A.G., 2016. Phase Transition and Polymorphic Behavior of Binary Systems Containing Fatty Alcohols and Peanut Oil. *Cryst. Growth Des.* 16, 4209–4215. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00145>
- Ventolà, L., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M.A., Oonk, H. a. J., Mondieig, D., 2004. Solid–solid and solid–liquid equilibria in the n-alkanols family: C₁₈H₃₇OH–C₂₀H₄₁OH system. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 3726–3731. <https://doi.org/10.1039/B402073A>
- von Rybinski, W., Hill, K., 1998. Alkyl Polyglycosides—Properties and Applications of a new Class of Surfactants. *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 1328–1345. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980605\)37:10<1328::AID-ANIE1328>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980605)37:10<1328::AID-ANIE1328>3.0.CO;2-9)

- Vringer, T. de, Joosten, J.G.H., Junginger, H., 1984. Characterization of the gel structure in a nonionic ointment by small angle X-ray diffraction. *Colloid Polym. Sci.* 262, 56–60. <https://doi.org/10.1007/BF01422578>
- Vringer, T. de, Joosten, J.G.H., Junginger, H.E., 1987a. A study of the gel structure in a nonionic O/W cream by X-ray diffraction and microscopic methods. *Colloid Polym. Sci.* 265, 167–179. <https://doi.org/10.1007/BF01412761>
- Vringer, T. de, Joosten, J.G.H., Junginger, H.E., 1987b. A study of the ageing of the gel structure in a nonionic O/W cream by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and spin-lattice relaxation measurements. *Colloid Polym. Sci.* 265, 448–457. <https://doi.org/10.1007/BF01412224>
- Vucinic-Milankovic, N., Vuleta, G., Vasiljevic, D., Milankovic, R., 2003. Stability investigation of emulsions with emulsifier cetearyl alcohol/cetearyl glucoside by monitoring the droplet size and rheological properties of emulsions properties. *SÖFW-J.* 129, 34–40.
- Wahlgren, S., Lindstrom, A.L., Friberg, S.E., 1984. Liquid Crystals as a Potential Ointment Vehicle. *J. Pharm. Sci.* 73, 1484–1486. <https://doi.org/10.1002/jps.2600731042>
- Wang, X., Wang, Z., Zhao, X., Zhang, L., Fan, J., 2017. Rheological properties of lyotropic liquid crystals encapsulating curcumin. *J. Dispers. Sci. Technol.* 38, 132–138. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1146615>
- Wang, Z., Zhou, W., 2009. Lamellar Liquid Crystals of Brij 97 Aqueous Solutions Containing Different Additives. *J. Solut. Chem.* 38, 659–668. <https://doi.org/10.1007/s10953-009-9399-y>
- Wenninger, J.A., Canterbury, R.C., McEwen, G.N., Cosmetic, T. and F.A., 2000. *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook*, International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association.
- Wlodzimierz Sulek, M., Bak, A., 2010. The Effect of Liquid Crystalline Structures on Antiseizure Properties of Aqueous Solutions of Ethoxylated Alcohols. *Int. J. Mol. Sci.* 11, 189–205. <https://doi.org/10.3390/ijms11010189>
- Wortel, V.A.L., Wiechers, J.W., 2000. Skin sensory performance of individual personal care ingredients and marketed personal care products. *Food Qual. Prefer.* 11, 121–127. [https://doi.org/10.1016/S0950-3293\(99\)00057-9](https://doi.org/10.1016/S0950-3293(99)00057-9)
- Yoshioka, H., Kawahara, R., Ohmura, T., Hirota, S., Fujita, T., 1991. NMR and DSC Study on the Phase Transition of Cetyl Glucoside–Water System. *Agric. Biol. Chem.* 55, 1111–1117. <https://doi.org/10.1080/00021369.1991.10870688>
- Zhang, W., Liu, L., 2013. Study on the Formation and Properties of Liquid Crystal Emulsion in Cosmetic. *J. Cosmet. Dermatol. Sci. Appl.* 03, 139–144. <https://doi.org/10.4236/jcdsa.2013.32022>
- Zheng, M., Wang, Z., Liu, F., Mi, Q., Wu, J., 2011. Study on the microstructure and rheological property of fish oil lyotropic liquid crystal. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 385, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.040>
- Zocchi, G., 2005. Skin Fel Agents, in: Barel, A.O., Paye, M., Maibach, H.I. (Eds.), *Handbook of Cosmetic Science and Technology Second Edition*. CRC Press, pp. 357–370.
- Zoller, U., Sosis, P., 2008. *Handbook of Detergents, Part F: Production*. CRC Press.

Evaluation et compréhension de la structure de l'émulsifiant et son impact sur les propriétés physiques, physico-chimiques et sensorielles d'émulsions cosmétiques

L'émulsifiant est une matière première largement utilisée dans les systèmes formulés de type émulsion. Grâce à sa structure chimique amphiphile, cette molécule diminue la tension interfaciale entre les deux liquides non miscibles qui composent une émulsion, ce qui augmente la stabilité du système dans le temps. En plus, à cause de sa structure, il peut former des cristaux liquides dans les systèmes formulés, ce qui impacte considérablement les propriétés physico-chimiques et applicatives des émulsions.

Ce projet vise l'étude d'un tensioactif mixte naturel alkyl polyglucoside/alcool gras. Les propriétés de celui-ci ont été d'abord investiguées via la construction du diagramme de phase. Ainsi, il a été démontré que la variation de la concentration et du ratio alkyl polyglucoside/alcool gras dans l'émulsifiant mixte favorise le passage de solutions micellaires vers les cristaux liquides de types lamellaire ou hexagonale dans les systèmes étudiés.

La maîtrise des propriétés des systèmes binaires a permis, par la suite, de comprendre les métamorphoses subies par le système lorsqu'une phase grasse est incorporée. La structure chimique des émoullients (présence des hétéroatomes) affecte l'organisation des cristaux liquides formés par les molécules amphiphiles. Par conséquent, en fonction de l'émoullient utilisé, les propriétés microscopiques et macroscopiques des systèmes changent (taille et distribution des gouttelettes, profil rhéologique, thermique et de texture). Finalement, les propriétés applicatives des émulsions sont aussi affectées, comme cela a été montré via l'analyse sensorielle et les mesures biométriques *in-vivo*.

Mots clés : *émulsionnant mixte – cristaux liquides – diagramme de phase – phases lamellaires – émulsion – émoullient.*

Evaluation and understanding of the emulsifiers structure and its impact on the physical, physicochemical and sensory properties of cosmetic emulsions

Emulsifier is a raw material widely used in formulated systems of emulsion type. Due to its amphiphilic chemical structure, this molecule decreases the interfacial tension between two immiscible liquids that form an emulsion, which increases the stability of the system over time. In addition, it can form liquid crystals in the formulated systems because of its structure and this has a considerable impact on the physicochemical and applicative properties of emulsions.

The objective of this project is to study a natural alkyl polyglucoside/fatty alcohol mixed surfactant. Its properties were first investigated via the construction of the phase diagram. Thus, it has been shown that the variation of the concentration and of the ratio of alkyl polyglucoside/fatty alcohol in the mixed emulsifier favors the transition between the micellar solutions towards liquid crystals of lamellar or hexagonal type in the studied systems.

Next, the mastering of the binary systems properties allowed understanding the metamorphoses undergone by the system when an oil phase is incorporated into it. The chemical structure of emollients (presence of heteroatoms) affects the organization of liquid crystals formed by the amphiphilic molecules. Therefore, depending on the emollient type, the microscopic and macroscopic properties of the systems change (droplet sizes and distribution, rheological, thermal and texture profile). Finally, the applicative properties of emulsions are also affected, as shown by sensory analysis and *in-vivo* biometric measurements.

Key words: *mixed emulsifier – liquid crystals – phase diagram – lamellar phases – emulsion – emollient.*