

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche Scientifique

## Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

### Département de Génie Chimique

*MEMOIRE DE FIN D'ETUDES*  
*En vue de l'obtention du diplôme*  
*D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE*

### Thème

**Formulation d'un gel coiffant**

Proposé par :  
**SHYMECA, filiale de l'ENAD**

Etudié par :  
**Mr M.DERF**

Dirigé par :  
**Pr. C. E. CHITOUR**  
**Dr. T. AHMED ZAID**

**PROMOTION 2007**

**ENP, 10 Avenue Hassan Badi El-Harrach Alger**

## ***PREAMBULE***

Ce travail a été réalisé dans le cadre des activités du laboratoire de valorisation  
des Energies Fossiles.

Sous la Direction de monsieur Le Professeur Chems Eddine CHITOUR,  
Directeur de recherche.

## Remerciements

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire de l'unité des cosmétiques SHYMECA, filiale de l'ENAD, sous la direction de Mme H.BOUZRIA, à qui j'adresse mes sincères remerciements, ainsi je tiens à remercier Melle L.NEKMOUCHE pour m'avoir suivi et guidé tout au long de ce travail et pour son aide durant la réalisation de ce travail. Je tiens également à remercier toute l'équipe du laboratoire : Melle W.AMRANE, chef service de contrôles physico-chimiques, Mme N.LAMALI : chef service de contrôles bactériologiques, sans oublier Houria, Samia, Nora et youcef.

Je remercie le Professeur C. E. CHITOUR et le docteur T. AHMED ZAID de m'avoir prodigué leur aide et ce afin de permettre la réalisation de cette ; tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation tout au long de mon cursus scolaire.

Je tiens également à remercier les membres de jury, composé de :

Mme S.CHARCHARI	professeur ENP
Mme F.Meziani	Maître de conférence
Mr Y. Djouadi	Ingénieur ENAD

Qui ont bien voulu juger ce travail.

Mes plus vifs remerciements à mes parents, mes frères, mes sœurs et belles soeurs en témoignage de notre profonde reconnaissance pour leur soutien et leur disponibilité.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes amis.

## Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mes grands parents ;

A mes parents, mon père pour ses conseils, ses encouragements et son soutien ;

Ma mère pour son affection et sa générosité ;

A mes très chers frères et sœurs : Rafika, El hadi, Amina, Abdelatif, Houcine et sa fiancée Radia ;

A mes belles sœurs : Rosa et Fethia ;

A ma nièce et mes neveux : Hanane, faouzi, Elies, Mohamed et Zakaria ;

A mes oncles et tantes ;

A mes cousins et cousines ;

A mes amis de l'ENP ainsi de l'USTHB.

Mahmoud.

ملخص: تركيب هلام للشعر  
في هته الدراسة وحدة التجميل "شيميكا" اقترحت علينا تركيب هلام للشعر و إعادة التجارب على مستوى مخبرها.  
الهلام مركب أساسا من عنصرين : متعدد الاكربيلات(كاربومار 934 نقي) كعامل هلامي و متعدد الفينيل ( متعدد الفينيل  
بيرو ليدون ) كعامل حام.  
دراسة لزوجة هذا المركب سمحت لنا بتعيين سلوكه  
استعمال برنامج (ستاتيستيكا ) سمح لنا بمعرفة ضغوطات العنصرين على اللزوجة  
بينت النتائج أن متعدد الاكربيلات له دور هام على اللزوجة.  
المفاتيح: تركيب- هلام للشعر- علم التجميل - اللزوجة- دراسة اللزوجة-مساحة الإجابة .

### **Résumé : Formulation d'un gel coiffant**

*Dans cette étude, l'unité des cosmétiques SHYMECA, filiale de l'ENAD nous a proposé de formuler un gel pour cheveux et d'entreprendre les essais au niveau de son laboratoire. La formule se compose principalement d'un polymère acrylique « Carbomère 934P » comme un agent gélifiant, d'un polymère vinylique « Polyvinylpirrolidone : PVP » comme un colloïde protecteur et d'autres excipients. L'étude rhéologique nous a permis de caractériser le comportement rhéologique des gels formulés, ainsi que l'utilisation du logiciel STATISTICA pour mettre en évidence les effets de deux ingrédients sur la viscosité en comparant avec un gel coiffant répandu sur le marché algérien « MP3 ».*

*Les résultats montrent que l'effet du Carbomère est prépondérant pour conférer aux gels étudiés des caractéristiques pseudoplastiques alors que l'autre polymère (le colloïde protecteur) n'a aucun effet sur cette propriété.*

**Mots clés :** formulation, gel, cosmétologie, cheveux, rhéologie, viscosité, rhéogramme, plans des surfaces.

### **Abstract: formulation of gel for hair**

*In this study, the unit of cosmetics SHYMECA, subsidiary of the ENAD proposed to us to formulate a gel for hair and to undertake the tests in its laboratory. The formula is composed mainly of an acrylic polymer Carbomer 934P like a gelling agent, of a vinyl polymer " Polyvinylpirrolidone: PVP " like a protective colloid and others excipients. The rheological study enabled us to characterize the rheological behaviour of the formulated gel, as well as the use of software STATISTICA to highlight the effects of two ingredients on viscosity.*

*The results show that the effect of the Carbomer is major to confer to the gels studied of the characteristic pseudoplastics whereas the other polymer (the protective colloid) doesn't have any effect on this property.*

**Key words:** formulation, gel, beauty care, hair, rheology, viscosity, rheogram, plan of surface.

# SOMMAIRE

<b>I. Introduction.....</b>	<b>01</b>
<b>II. Partie théorique.....</b>	<b>03</b>
<b>II.1. Généralités sur les gels.....</b>	<b>03</b>
II.1.1. Notions sur les dispersions.....	03
II.1.1.1. Définition.....	03
II.1.1.2. Caractéristiques.....	03
II.1.1.3. Les différents types de dispersions.....	03
II.1.2. Définition d'un gel.....	04
II.1.3. Définition de la gélification.....	04
II.1.4. Exemples de gels.....	05
II.1.4.1. Gels d'origine biologiques.....	05
II.1.4.2. Gels d'origine industrielle.....	06
II.1.4.3. Effluents et déchets.....	07
II.1.5. Composition des gels.....	08
II.1.6. Classification des gels.....	09
II.1.6.1. Echelles spatiales.....	09
II.1.6.2. Echelles temporelles.....	10
II.1.7. Etats des gels.....	10
<b>II.2. Quelques gels courants.....</b>	<b>12</b>
II.2.1. Gels macromoléculaires.....	12
II.2.1.1. Nature de jonctions.....	12
II.2.1.2. Déclenchement transition sol-gel.....	14
II.2.1.3. Les propriétés des gels macromoléculaires.....	16
II.2.2. Gels particuliers.....	17
<b>II.3. Etude rhéologique.....</b>	<b>19</b>
II.3.1. Introduction.....	19
II.3.2. Notions de mouvement laminaire de cisaillement.....	19
II.3.2.1. Définition.....	19
II.3.2.2. Contrainte de cisaillement.....	19
II.3.2.3. Déformation et vitesse de cisaillement.....	20
II.3.3. Viscosité.....	21
II.3.3.1. Différents coefficients de viscosité.....	21
II.3.4. Classification de fluides selon leur comportement rhéologique.....	22
II.3.4.1. Les fluides non Newtoniens dépendants du temps d'application de la contrainte.....	22
II.3.4.2. Les fluides non newtoniens dépendants du temps.....	23

II.3.5. Rhéologie des gels.....	24
<b>II.4. Les gels cosmétiques.....</b>	<b>27</b>
II.4.1. Introduction.....	27
II.4.2. Généralités.....	27
II.4.2.1. Définition d'un produit cosmétique.....	27
II.4.2.2. Le dossier cosmétique.....	27
II.4.2.3. Type de contrôles effectués au cours de la production.....	28
II.4.3. Les produits de soins et d'embellissement de la chevelure.....	30
II.4.3.1. Les cheveux et leurs propriétés.....	30
II.4.3.2. Les produits pour la mise en forme des cheveux.....	30
II.4.3.3. Les produits de maintien de la coiffure.....	33
II.4.4. Formulation des gels pour cheveux.....	35
II.4.4.1. Introduction.....	35
II.4.4.2. Principe de formulation.....	35
II.4.4.3. Les différents ingrédients pour une formulation d'un gel coiffant.....	36
<b>III. Partie expérimentale.....</b>	<b>38</b>
III.1. Système étudié.....	38
III.2. Composition du gel formulé.....	38
III.3. Préparation des formules.....	40
III.4. Procédure et démarche suivie.....	40
III.5. Mesure des propriétés.....	42
III.5.1. Mesure du pH.....	42
III.5.2. Mesure de la viscosité à l'aide du viscosimètre BROOKFIELD RV.....	42
III.5.2.1. Principe de fonctionnement et description d'un rhéomètre rotatif.....	42
III.5.2.1. Principe de fonctionnement du rhéomètre utilisé.....	43
III.5.2.3. Mode opératoire.....	43
III.6. Caractérisation du comportement rhéologique des substances formulées.....	44
III.6.1. Etude du comportement rhéologique d'une substance.....	44
III.6.2. Caractérisation du comportement rhéologique à l'aide du viscosimètre BROOKFIELD DV-I+.....	45
III.7. Examen des caractéristiques macroscopiques.....	46
III.8. Résultats et discussions.....	47
III.8.1 Modélisation de la viscosité.....	49
III.8.2. Modélisation du pH.....	52
III.8.2. Résultats de l'analyse rhéologique.....	53
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>60</b>

## **Bibliographie**

## **Annexes.**

# Introduction

## **I. Introduction**

La notion de formulation est très large puisqu'elle concerne toutes les industries qui élaborent des intermédiaires ou des produits finis en mélangeant plusieurs matières premières. Plus précisément, la formulation peut être définie comme l'ensemble des connaissances et des opérations mises en oeuvre lors du mélange, de l'association ou de la mise en forme d'ingrédients d'origine naturelle ou synthétique, souvent incompatibles entre eux, de façon à obtenir un produit commercial caractérisé par sa fonction d'usage (laver du linge, soigner un malade, maquiller la peau, etc.) [1].

Un produit formulé est obtenu par association et mélange de diverses matières généralement les matières actives qui remplissent la fonction principale recherchée et les auxiliaires de formulation qui assurent les fonctions secondaires, facilitent la préparation ou la mise en oeuvre du produit commercial, ou prolongent sa durée de vie [1].

La formulation touche, par conséquent, toutes les industries de transformation de la matière depuis les industries amont produisant les matières premières jusqu'aux industries aval, directement en contact avec l'utilisateur final (industriel ou grand public), qui fabriquent des formulations prêtes à l'emploi [1].

Les industries aval fabriquent, pour le consommateur final, des formulations dont le degré de complexité s'élève encore d'un cran. Elles associent diverses matières premières de façon à aboutir à des spécialités prêtes à l'emploi possédant les propriétés d'usage (soigner un malade, laver les cheveux, protéger et décorer une surface, etc.) qui intègrent simultanément la facilité de mise en oeuvre et les performances recherchées par l'utilisateur final. La Nomenclature d'activité Française (NAF) classe les industries de formulation les plus typiques :

Parfums, produits d'hygiène, savons et détergents, produits d'entretien, produits pour la photographie, supports de données, peintures et vernis, encres, colles et adhésifs et les produits cosmétiques [1].

Les produits cosmétiques ne peuvent agir que superficiellement, sur cette couche cornée qui nous protège si heureusement des nuisances externes; mais le sage sait se contenter des apparences et les remercie - mêmes trompeuses - d'être agréables. Pour aller plus loin, il faudrait en premier lieu posséder des produits efficaces sur les métabolismes viscéraux et cutanés; même aidée du folklore, la médecine en a bien peu. De plus, serait probablement nécessaire une absorption transcutanée; nous connaissons malheureusement les dangers de certaines molécules relativement pénétrantes : pas assez pour guérir, juste assez pour nuire

[2].

Les produits cosmétiques ont de tous temps été utilisés ; au début pour embellir, puis pour donner une apparence soignée, un sentiment de fraîcheur et de bonne santé ensuite, pour des soins cutanés, buccaux, capillaires et d'autres. Sans sous-estimer cette cosmétologie d'apparat, parfumage et maquillage, le produit cosmétique est devenu une préparation testée du point de vue de sa tolérance, et de propriétés hygiéniques, capable de rendre à la peau son équilibre physico-chimique sans affecter les fonctions de l'organisme, c'est-à-dire sans intensification d'effets pharmacologiques et médicamenteux [3].

En effet, les cibles des produits cosmétiques sont les différentes esthétiques dues à l'accélération, d'un processus tout à fait normal, physiologique, celui du vieillissement qui peut entraîner plus au moins vite et parfois prématurément un aspect inesthétique disgracieux [3].

Dans le cadre de ce travail, l'unité des cosmétiques SHYMECA, filiale de l'ENAD, nous a proposé d'entreprendre des essais de formulation d'un gel coiffant dans son laboratoire et de voir l'influence de deux ingrédients majeurs sur la performance de la fixation des cheveux tout en ne donnant aucun cahier des charges.

Pour ce faire, nous avons reparti cette étude en deux parties :

La première partie (partie théorique) : elle est réservée à la recherche bibliographique pour donner des idées générales sur les gels dans le domaine des cosmétiques.

Une deuxième partie (partie expérimentale) : nous avons exposé les techniques expérimentales et les résultats obtenus. Nous avons axé notre étude essentiellement sur l'étude rhéologique des gels préparés.

Cette étude sera clôturée par une conclusion générale et des recommandations pour SHYMECA.

## **Chapitre.1**

# Généralités sur les gels

## II.1. Généralités sur les gels

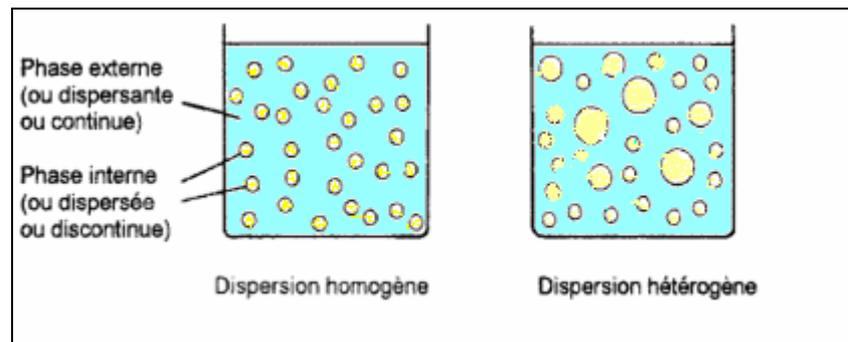
### II.1.1. Notions sur les dispersions

#### II.1.1.1. Définition :

On appelle dispersions solide/liquide des systèmes formés d'un liquide dans lequel sont immergés de petits morceaux de solide. Le liquide et le solide sont supposés être des phases à l'équilibre thermodynamique [4].

#### II.1.1.2. Caractéristiques :

- Une dispersion comporte toujours deux phases, une phase dispersée (ou phase interne ou phase discontinue) et une phase dispersante (ou phase externe ou phase continue).
- Une dispersion est homogène quand toutes les particules dispersées ont la même taille.
- Une dispersion est hétérogène quand les particules dispersées ont une taille différente [5].



**Figure .1** : Caractéristiques d'une dispersion [5].

#### II.1.1.3. Les différents types de dispersion :

Il existe plusieurs types de dispersions :

- Les émulsions ;
- Les suspensions ;
- Les aérosols ;
- Les mousses ;
- Les gels.

**Tableau.1:**L'essentiel sur les principaux types de dispersions [5].

Types de dispersions	Etats des phases		Exemples
	Phase dispersante	Phase dispersée	
<b>Emulsions</b>	Liquide	Liquide	Crèmes
<b>suspensions</b>	Liquide	Solide	Fonds de teint
<b>Aérosols</b>	Gaz	Liquide	Laques capillaires Déodorants pulsés
	Gaz	Solide	Shampooing à raser
<b>Mousses</b>	Liquide	Gaz	Mousses à raser
	Solide	Gaz	Mousses latex Mousses silicones

### II.1.2. Définition d'un gel

Un gel est un système biphasique solide /liquide thermodynamiquement stable, constitué d'un double réseau interpénétré continu tridimensionnel, l'un solide et le second liquide [5].

Il existe une classification des gels qui s'applique aussi bien aux gels organiques qu'aux gels inorganiques:

- Gels lamellaires comme la mésophase et gels d'argiles;
- Gels à liaison covalente de type polymérique;
- Gels constitué par l'agrégation physique (cristallisation) de chaînes polymériques;
- Gels particuliers constitués de particules de taille submicronique liées entre elles pour former un réseau poreux [6].

Les gels présentent toutes les propriétés des liquides (mobilité des molécules, échanges avec un solide ou avec un liquide, dissolution ou précipitation, ionisation, réactions chimiques ou biochimiques) sauf une : la faculté de couler sous l'effet de forces aussi faibles qu'on le désire [4].

**- Structure :**

- Les gels hydrophiles comportant un réseau formé par des macromolécules hydrophiles (alginates, dérivés de cellulose, gélifiants synthétiques vinyliques...), qui emprisonne des solutions aqueuses, hydroalcooliques ou glycoliques. Ils contiennent de 80 à 98% d'eau.
- Les gels hydrophobes ou lipophiles sont des oléogels.
- Le réseau est constitué par des gélifiants hydrophobes tels que la silice ou certaines argiles, et le solvant est huileux. Ils contiennent de 90 à 95% d'huile [5].

**II.1.3. Définition de la gélification**

La gélification est un processus qui fait apparaître, au sein d'une solution, une phase solide qui s'organise pour constituer un réseau continu tridimensionnel qui emprisonnera le solvant.

Cette phase solide peut être issue, par exemple, de réactions chimiques entre solutés, mais aussi de la déstabilisation d'un sol ou de la précipitation d'un polymère en présence de non solvant.

Ces deux dernières méthodes constituent en fait un cas particulier de la première pour laquelle les étapes de formation et d'organisation des entités de fortes masses moléculaires (colloïde, macromolécule) sont distinctes [6].

**II.1.4. Exemples de gels**

**II.1.4.1. Gels d'origine biologiques**

- L'intérieur de cellules vivantes, le cytoplasme, est un gel: il est constitué principalement de liquides, dont la rétention est assuré par des membranes, tandis que les propriétés mécaniques tiennent à la présence du cytosquelette. Le milieu liquide autorise le métabolisme, c'est-à-dire la dissolution et le transport de tous les réactifs, alors que les membranes et les armatures permettent d'éviter la dispersion de ces métabolites et maintiennent la forme d'ensemble du système [4].

- Au niveau des assemblages de cellules, certains organes de notre corps correspondent particulièrement bien à notre acception courante de ce qu'est un gel.

Par exemple, la lentille de l'œil est formée d'un assemble de sacs (des membranes) contenant chacun une solution concentré de protéines. L'humeur vitreuse de l'œil et la synovie qui lubrifie les joints de nos articulations sont également des gels [4].

- La production de gels est un procédé adopté par des bactéries et de nombreux organismes pour contrôler leur environnement. Un polymère fréquemment utilisé comme gélifiant, le xanthane, est ainsi un exopolymère « polymère projeté par une bactérie à l'extérieur de sa membrane » produit par la bactérie *Xanthomonas Campestris*. A plus grande échelle, l'excrétion de polymères par les microorganismes vivant à la surface des océans (phytoplancton) confère à cette couche de surface les propriétés d'un gel .C'est un gel fragile, constamment fragmenté, mais à l'échelle microbienne, il permet la formation de colonies qui ont leur rôle dans l'absorption de gaz carbonique par les océans [4].
- Nos muqueuses excrètent du mucus (un gel contenant des protéines appelées mucines) pour balayer ou transporter toutes sortes de matériaux: poussières, restes de bactéries et des macrophages, aliments et débris alimentaires .Certains poissons de la famille des lamproies (*hagfish*), lorsqu'ils sont menacés par un prédateur, injectant dans l'eau un concentré de fibres et de protéines (encore des mucines) qui transforme leur environnement aqueux en un gel impénétrable. Si le malheureux prédateur est pris dans le gel, ses mouvements ne feront qu'entortiller les fibres et les protéines, et resserrer les squelettes du gel autour de lui. Parmi les aliments, certains produits laitiers (yaourts; crèmes), les fruits et leurs dérivés (confitures), les viandes et leurs dérivés (gelées) sont des gels. Nous attendons des systèmes la rétention des ingrédients liquides, et leur libération sous l'effet d'une contrainte, mécanique ou chimique forte [4].

#### **II.1.4.2. Gels d'origine industrielle**

- Toutes les crèmes utilisées en pharmacie et en cosmétiques sont des gels. Là aussi, les fonctions de ces gels de retenir les ingrédients actifs, de résister à l'écoulement sous l'effet de forces faibles (gravité) mais de céder à des forces plus importantes (étalement forcé), et de libérer les ingrédients actifs au contact du substrat [4].
- Toujours dans le domaine de revêtement, les peintures décoratives contiennent des ingrédients (pigments, liants, épaississants) dispersés ou dissous dans un milieu liquide. La peinture résiste à l'écoulement sous des contraintes faibles (gravité): d'une part, les pigments ne sédimentent pas au fond du pot; d'autre part, après application sur un mur, le film ne coule pas au pied du mur. En revanche, l'écoulement est possible sous l'effet de forces un peu plus grandes: coup de brosse, agitation, ou bien effet de la tension superficielle qui lisse les traces laissées par les poils de la brosse [4].
- Les « émulsions photographiques » sont des dispersions de cristaux d'iodure d'argent et de gouttes de colorants dans un milieu gélifié par la gélatine. Les graisses lubrifiantes sont des

"éponges à huile" formées par l'association de molécules amphiphiles dans un milieu continu qui est une huile. Le rôle de la "graisse" est de retenir un film d'huile entre les pièces en mouvement relatif [4].

- Les fluides de forage (aussi appelés boues de forage) sont aussi des dispersions de particules d'argiles et d'eau dispersées dans une huile. Ils doivent permettre l'écoulement sous l'effet de contraintes fortes (il faut lubrifier le trépan), mais résister à l'écoulement dès que l'outil est immobilisé. Ce comportement de gel (résistance jusqu'à un seuil puis écoulement) est obtenu via les interactions entre particules d'argiles [4].
- Certains explosifs dits « plastiques » sont des émulsions très concentrées contenant l'un des réactifs dans les gouttes et l'autre dans la phase continue. Les fonctions requises sont la rétention des réactifs, leur compartimentation, leur mélange à grande échelle, et la possibilité de déformer par application de forces importantes. Ici, le comportement de gel est le résultat de l'encombrement stérique des gouttes [4].
- Certains produits pour la protection des plantes doivent être appliqués par pulvérisation sur les feuilles. Ils sont relativement toxiques: il faut donc garantir que l'agriculteur ne risque pas le contact avec le produit, même lors d'une rupture d'emballage. On formule ces produits sous forme de concentrés émulsionnables gélifiés, emballés dans des sacs hydrosolubles. Les sacs sont immergés directement dans la cuve de mélange du pulvérisateur, où ils se dissolvent et libèrent le produit qui s'émulsionne sous l'effet d'une agitation faible. L'utilisation d'un gel garantit que la chute et la rupture accidentelle d'un sac ne risquent pas de projeter des gouttes de liquide sur l'opérateur [4].

#### **II.1.4.3. Effluents et déchets**

Les gels les plus abondants en volume, et les plus difficiles à maîtriser, sont les boues produites par les stations d'épuration. Ces boues contiennent surtout des bactéries entourées chacune par une couronne d'exopolymères. Au cours du traitement de l'eau, les ions multivalents ajoutés (fer, aluminium) ou présents naturellement (calcium) forment des liaisons entre ces polymères; les bactéries et les particules suspendues sont alors rassemblées sous forme de floccs. La concentration de ces floccs par décantation et filtration donne une boue qui contient beaucoup de liquide (typiquement 90%), qu'on n'arrive pas à séparer de la matière sèche. Ici, la rétention trop forte du liquide est un problème incontournable qui conditionne le traitement ultérieur de la boue [4].

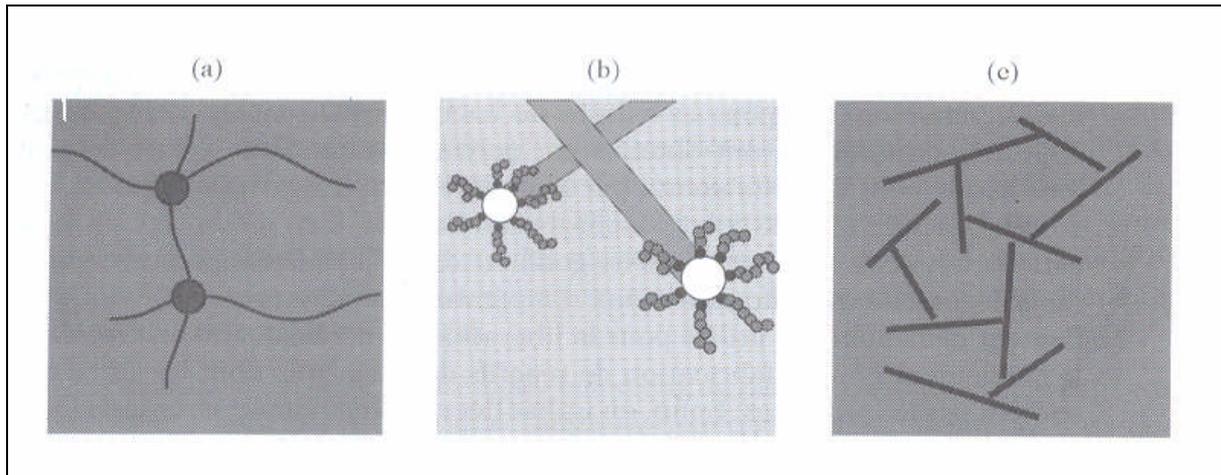
### **II.1.5. Composition des gels**

La définition que nous avons donnée pour les gels impose que ceux-ci doivent être des systèmes à deux composantes: un liquide qui est contenu dans le gel, et un gélifiant qui sert à retenir le liquide. Le liquide est tout à fait ordinaire; c'est le plus souvent de l'eau ou de l'huile, à qui on demande seulement de gonfler le gélifiant et de dissoudre les réactifs éventuels. Le gélifiant, à l'inverse, doit contrôler le gonflement du gel et sa résistances à l'écoulement. Cela suggère une classification des gels suivant les principaux types de gélifiants (Figure.2):

➤ Les gélifiants les plus courants sont des macromolécules, d'origine biologiques (polysaccharides et protéines) ou synthétiques (polyacrylates et polyacrylamides notamment). Ces macromolécules sont gonflées par un liquide (le solvant), donc le gel a une pression osmotique. D'autre part, elles sont accrochées entre elles par des liens chimiques (donc permanents) ou physiques (permanents dans certains conditions, temporaires dans d'autres). Ces connections entre macromolécules forment des chemins mécaniques qui traverse tout le système : par conséquent; le gel présente une résistance au cisaillement. Dans certains cas, les macromolécules n'ont entre elles que des interactions répulsives, et c'est leur enchevêtrement qui assure, aux temps d'utilisation; la résistance à l'écoulement (Figure.2.a) [4].

➤ Il existe aussi des gélifiants formés par l'association de petites molécules qui étaient initialement dissoutes dans le liquide. Ces petites molécules peuvent être des amphiphiles, ou simplement des molécules qui forment des cristallites très anisotropes, ou encore des monomères qui réagissent entre eux pour former des polymères tridimensionnels. Les structures d'association croissent, s'enchevêtrent ou se connectent, et forment ainsi un réseau qui retient le liquide (Figure.2.b) [4].

➤ Enfin, on trouve aussi des gels formés par empilement d'objet (particules ou gouttes) dispersés dans un liquide. Ces objets peuvent être des particules minérales (silices, argiles), ou organiques (latex), ou encore des protéines. Dans certains gels, elles sont agrégées, et forment ainsi le réseau qui retient le liquide. Dans d'autres, elles n'ont que des interactions répulsives, qui garantissent à la fois l'existence d'une pression osmotique et la résistance à l'écoulement (Figure.2.c) [4].



**Figure.2** : Classification des gels suivant les principaux types de gélifiant [4].

## II.1.6. Classification des gels

### II.1.6.1. Echelles spatiales

Suivant l'extension du réseau de connexions mécaniques, on distingue :

- Macrogels
  - Microgels
  - Empilement de microgels
- Les macrogels sont obtenus par addition d'un gélifiant qui forme des connexions mécaniques à travers tout le liquide. Les exemples les plus courants sont les gels alimentaires, et les gels d'agarose utilisés comme support pour la culture de bactéries [4].
  - Les microgels sont obtenues par polymérisation d'une goutte de gélifiant, puis gonflement de cette goutte par le liquide environnant. Les microgels de poly (N-isopropylacrylamide) sont produits pour des applications biomédicales, parce qu'ils gonflent dans l'eau à température ambiante, mais dégonflent et s'effondrent aux températures supérieures à 32°C. Ce dégonflement déclenché est utilisé pour la libération de médicaments hydrosolubles et le gonflement pour la fabrication de réactifs de diagnostics dont les surfaces n'adsorbent pas les protéines [4].
  - Enfin, on utilise des empilements de microgels lorsqu'on veut fabriquer des crèmes qui ne coulent pas sous l'effet de la gravité mais s'étaient facilement : l'étalement est facilité par la déformation des microgels, et leur glissement les uns sur les autres [4].

### **II.1.6.2. Echelles temporelles**

Il existe dans la littérature une distinction entre « **gels chimiques** » et « **gels physiques** ».

- Les gels chimiques sont formés par un gélifiant dont toutes les connexions sont établies par des liaisons chimiques fortes, c'est-à-dire covalentes. L'écoulement de ces gels est impossible, à moins d'une rupture des liaisons.
- Les gels physiques sont formés par des gélifiants dont certaines connexions sont des liaisons dites physiques, c'est-à-dire des liaisons H, des interactions ioniques ou dipolaires, ou des interactions hydrophobes. Ces liaisons faibles autorisent une dissociation du gel sous l'effet de contraintes faibles, puis sa reconstitution lorsque les morceaux sont recollés. En pratique, on exploite la variation d'un paramètre physique (température) ou l'addition d'ions pour établir ou dissocier le réseau de liaisons : c'est la transition « sol-gel », présentée plus loin.

La distinction entre « gels chimiques » et « gels physiques » apparaît un peu arbitraire, car suivant les situations, les connexions du gel peuvent être permanentes ou temporaires. Il est donc difficile de distinguer des « gels permanentes » et des « gels temporaires » sans préciser les conditions d'utilisation. Il semble pertinent de distinguer le caractère permanent ou temporaire des liaisons suivant les échelles de temps explorées. Ainsi, les systèmes se comportent comme des gels aux temps très inférieurs aux durées de vie des liaisons, et comme des solutions du gélifiant aux temps très supérieurs [4].

### **II.1.7. Etats des gels**

Un liquide de composition donnée peut devenir un gel de beaucoup de manières, qui diffèrent par la connectivité et par la répartition spatiale des unités du gélifiant. Par exemple, les macromolécules peuvent être raccordées par des nœuds de différentes fonctionnalités; elles peuvent aussi être connectées selon des topologies plus ou moins enchevêtrées, ou encore avec une répartition spatiale plus ou moins hétérogène des nœuds de connexion.

De manière générale, tous les gels sont en effet des *matériaux hétérogènes*. Cette hétérogénéité peut résulter de la fabrication du gel : lors de l'établissement des liaisons entre unités du gélifiant, on bloque des configurations particulières, et les hétérogénéités instantanées se trouvent figées, comme lors d'une trempe d'un liquide. De plus l'évolution ultérieure du gel tend généralement à renforcer ces hétérogénéités. Par exemple, pour un gel dans lequel les gélifiants peuvent continuer à établir entre eux des liaisons supplémentaires, les régions denses vont continuer à coller de la matière; et les hétérogénéités vont se renforcer. La présence d'hétérogénéités est donc intrinsèque à l'état gel.

Pour toutes ces raisons, il est un peu fallacieux de parler d'un « état gel », car cette appellation fait penser à un état thermodynamique unique, au même sens que l'état liquide ou l'état gazeux. Il y a plutôt, pour chaque système, un très grand nombre d'état gélifiés possibles; qui sont atteints par différentes transitions sol-gel, c'est-à-dire différentes modes de connections des unités du gélifiant.

Une fois la connectivité établie, le gel reste néanmoins libre d'explorer toutes les configurations qui sont autorisées par cette connectivité. C'est cette exploration limitée des configurations accessibles qui détermine les valeurs des propriétés macroscopiques du gel, comme sa pression osmotique et son module de cisaillement [4].

## **Chapitre.2**

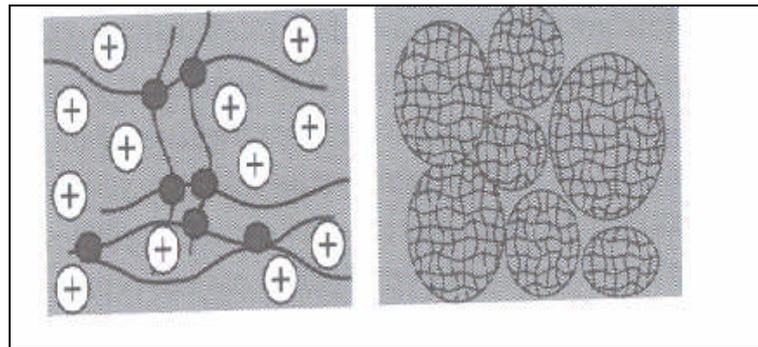
# Quelques gels courants

**II.2. Quelques gels courants****II.2.1. Gels macromoléculaires**

Les gels les plus courants ont pour gélifiants des macromolécules. Le gonflement de ces gels est assuré par la pression osmotique des macromolécules, dès lors que le solvant est un bon solvant des macromolécules. La résistance à l'écoulement est généralement assurée par des liaisons entre ces dernières. Si ces liaisons sont des liaisons chimiques permanentes, comme des liaisons covalentes, on parle de « gels chimiques »; si ce sont des liaisons plus faibles, temporaires, par exemple des liaisons hydrogène ou électrostatiques, on parle de « gels physiques ». La résistance à l'écoulement peut aussi être, de manière temporaire mais suffisante, par le simple enchevêtrement des macromolécules [4].

**II.2.1.1. Nature de jonctions****a) Jonction permanente :**

Dans les produits super- absorbants, comme les couches pour bébé, on exploite des systèmes de macromolécules ionisables reliées entre elles par des liaisons chimiques. Ces macromolécules sont très souvent des polyacrylates de sodium, parfois des polymères portant des groupes sulfates. Dans le matériau sec, ces polymères sont à l'état solide (granulaire ou pulvérulent). En présence d'eau, les groupes carboxyliques ou sulfates s'ionisent et le système polymère gonfle sous l'effet de la pression osmotique des contres-ions. Les taux de gonflement atteints sont parfois énormes: dans l'eau pure, la masse d'eau retenue peut être 1000 fois plus grande que la masse du gel. La résistance à l'écoulement de ce gel gonflé est assuré par des jonctions chimiques entre macromolécules: par exemple, lors de la synthèse des macromolécules, on copolymérise des monomères portant une seule double liaison chacun (acrylamide) avec quelques monomères qui portent chacun deux doubles liaisons (N, N' méthylène bisacrylamide); ces monomères multifonctionnels établissent des liaisons entre les chaînes formées par le monomère principal. On peut aussi réticuler, par addition de peroxydes ou par irradiation UV, des macromolécules linéaires déjà formées (Figure 13) [4].



**Figure.3** : Les jonctions permanentes dans les gels macromoléculaires [4].

### b) Jonctions temporaires :

Dans les aliments, dans certains produits cosmétiques et dans les films photographiques, on utilise des phases aqueuses qui sont fluides à hautes températures mais deviennent des gels lors du refroidissement. Ces systèmes contiennent des macromolécules qui adoptent à hautes températures des configurations en hélice. Les hélices ont tendance à s'associer; par conséquent, la transition d'une partie des chaînes à la configuration hélice s'accompagne du passage du système à l'état gel.

Les macromolécules les plus courants sont la gélatine, et les polysaccharides extraits des algues (alginates, agar, carragheen). Dans l'eau, les jonctions entre macromolécules peuvent aussi être assurées par des groupes hydrophobes, qui s'associent pour former de petits agrégats semblables aux micelles. On utilise ainsi très fréquemment des polymères dits "associatifs", dont la structure générique est  $(CH_2)_m - U - (CH_2CH_2O)_n - U - (CH_2)_m$  ou  $(CH_2)_m$  est une chaîne aliphatique contenant 12 à 18 carbones, U est une "charnière" de type uréthane, et  $(CH_2CH_2O)$  une chaîne oxyéthylénée, soluble dans l'eau. Dans ces systèmes, le gonflement est assuré par des les chaînes oxyéthylénée et la connectivité par les extrémités aliphatiques lorsqu'elles sont micellisées.

Enfin, les jonctions peuvent être établies par des petites molécules ou des ions mobiles, qui se lient à des groupes fonctionnels des macromolécules. Les exemples classiques sont la gélification des alginates par addition d'ions calcium, et celle des polysaccharides neutres (gomme guar) par addition d'ions borate [4].

**c) Pas de jonctions :**

De manière paradoxale, il est possible d'obtenir d'excellents gels sans établir de connexion entre les macromolécules : il suffit qu'elles soient suffisamment enchevêtrées pour que leurs mouvement soient bloqués, empêchant ainsi l'écoulement de la solution. Les macromolécules de xanthane; un polysaccharide rigide et ionisé, sont particulièrement efficaces de ce point de vue : l'écoulement d'une solution aqueuse peut être bloqué en y ajoutant 0,1% de xanthane.

Le paradoxe est évidemment résolu lorsqu'on considère la réponse mécanique du gel sur différentes échelles de temps : aux temps courts, les macromolécules sont incapables de se réarranger, et la solution de macromolécules répond aux sollicitations mécaniques de la même manière que tous les gels. Aux temps longs, des mouvements collectifs des macromolécules sont possibles, et la solution parvient à écouler, avec une viscosité extrêmement élevée [4].

**II.2.1.2. Déclenchement transition sol-gel**

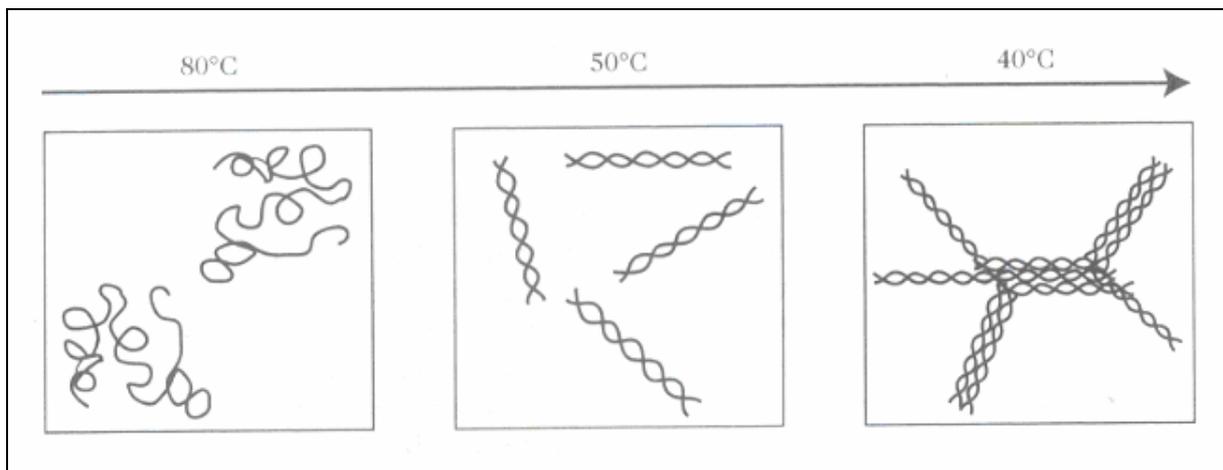
Dans la plupart des cas, les gels sont fabriqués à partir d'un état non gélifié dans lequel les macromolécules sont dissoutes, mais non réticulés. Dans la littérature ancienne, cette solution est appelée un « sol ». On se sert alors de processus chimiques ou physiques pour établir des jonctions entre ces macromolécules. Les leviers qui permettent de déclencher la transition sol gel correspondant à la nature des jonctions.

- On peut établir des jonctions permanentes, en effectuant des réactions chimiques (par irradiation ou par réactions avec des monomères multifonctionnels). La transition sol-gel est alors irréversible, et les caractéristiques du gel sont fixées une fois pour toutes.
- On peut établir des jonctions temporaires, en basculant un levier physiques (par exemple en abaissant la température) ou physico-chimique (par exemple en ajoutant des ions).
- On peut simplement laisser gonfler des microgels jusqu'à ce que le volume soit occupé et que l'écoulement soit bloqué [4].

**a) Levier physique :**

Les mécanismes faisant appel à un levier physique sont particulièrement intéressants, puisqu'ils autorisent un contrôle fin de la transition sol-gel. L'exemple le plus familier est la prise des gels de gélatine ou de gellane, par refroidissement. A haute température, les macromolécules présentent des configurations de chaînes désordonnées qui ne permettent pas leur association.

L'abaissement de la température provoque une transition vers des configurations en hélices rigides : c'est la transition « pelote-hélice ». Suivant les macromolécules, les hélices peuvent être à simple brin ou multibrins. Ensuite, au cours du temps, ces hélices s'associent pour former des fibrilles ; lorsque le réseau de fibrilles s'étend à travers tout le volume disponible, le sol est devenu un gel. Le retour à l'état sol est toujours possible, par élévation de température, mais avec fort hystérésis : les températures de fusions des fibrilles sont plus élevées, d'au moins 40°C, car les hélices des fibrilles sont stabilisées par les liaisons entre macromolécules voisines (Figure 15) [4].



**Figure.4** : Transition chaînes désordonnées-hélices et transition sol-gel [4].

#### b) Levier physico-chimique :

Les mécanismes faisant appel à un levier physico-chimique (addition d'ions) sont exploités pour gélifier les solutions de polysaccharides. Ainsi, en présence d'ions  $\text{Ca}^{++}$ , les macromolécules d'alginate (un polysaccharide extrait des algues) établissant des jonctions de type "boîtes à œufs" dans lesquelles deux séquences de sucres encagent une série d'ions. De même, les polysaccharides non ioniques (gommes guar) peuvent être reliés par des ions borate, qui se lient à deux OH consécutifs de chaque macromolécule. Enfin, les macromolécules portant des groupes carboxyliques peuvent être connectées par addition d'ions trivalents ( $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{La}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ). Dans tous ces systèmes, le nombre de connecteurs nécessaires pour atteindre une connectivité à l'échelle macroscopique est faible, de l'ordre du nombre de molécules.

L'addition d'un excès de connecteurs provoque une contraction du gel, et l'expulsion d'une partie du solvant (voir plus loin la section sur la synérèse des gels). Cette contraction peut être

néfaste (l'aspect du produit devient rebutant) ou recherchée. On utilise ainsi cette transition en pharmacie pour fabriquer les coques de microcapsules d'alginate, puis l'addition d'ions provoque la connexion des macromolécules et leur condensation sur la surface des gouttes, formant ainsi les coques désirées [4].

### **II.2.1.3. Les propriétés des gels macromoléculaires**

#### **a) Gonflement des gels macromoléculaires :**

La différence tient aux propriétés de gonflement des gels, clairement visibles pour des gels très courants, comme les gels « super absorbant » utilisés dans les couches pour bébés. Ces gels peuvent absorber une masse d'eau égale à 1000 fois la masse de gélifiant, et inversement le squelette retient le liquide. Tous les gels sont également susceptibles de modifier leur structure par gonflement [4].

Nous avons défini un gel comme un système qui peut gonfler en absorbant un liquide et en même temps résister à l'écoulement. Nous voulons maintenant donner une analyse quantitative des phénomènes de gonflement pour des gels macromoléculaires. Nous considérons la situation où le gel est mis en présence d'un excès de solvant. Ce gel va-t-il absorber une quantité finie de solvant, et se stabiliser à un gonflement d'équilibre? Ou bien va-t-il gonfler sans limite, provoquant la rupture des liaisons qui s'opposent au gonflement?

Expérimentalement, on rencontre les deux comportements suivant le type de jonctions, les gels formés de macromolécules réticulaires par des jonctions permanentes (liaisons chimiques) gonflent par absorption d'un bon solvant, puis se stabilisent à un gonflement d'équilibre. Les gels formés par macromolécules associées via des jonctions temporaires ont un comportement qui change qualitativement suivant le nombre ou la force de ces jonctions. En effet, avec des jonctions faibles ou peu nombreuses, l'absorption de solvant produit un gonflement illimité du gel ; avec des jonctions trop fortes ou trop nombreuses, le gel s'effondre comme un polymère en mauvais solvant [4].

#### **b) Pression osmotique :**

Si les gels peuvent gonfler en absorbant le liquide contenu dans un réservoir, c'est qu'ils ont une pression osmotique. L'origine de cette pression osmotique doit être la différence de potentiel chimique entre les molécules du même liquide contenues dans le gel et mélangées au gélifiant, et les molécules du même liquide contenues dans le réservoir. En l'absence de pression osmotique, le réseau mécanique resterait effondré. *L'existence d'une pression osmotique est donc une caractéristique fondamentale des gels.*

On peut obtenir la pression osmotique d'une solution de macromolécules à partir de la variation au mélange du potentiel chimique du solvant, et de son volume molaire [4].

**c) Résistance à l'écoulement :**

Quand on dit un gel contient du liquide, cela signifie qu'il le retient, en empêchant la dispersion du liquide et des réactifs dissous. Cela impose que le gel résiste à l'écoulement. On ne demande pas, certes, la résistance d'un vrai solide : un yaourt ne doit pas posséder la même consistance qu'un biscuit. On demande une résistance suffisante pour retenir les constituants dans les conditions normales de conservation du gel, et la capacité de céder sous des contraintes plus fortes appliquées lors de l'utilisation ou de la destruction du gel. Par exemple, on attend d'un produit alimentaire ou cosmétique qu'il conserve sa forme pour être prélevé avec le doigt ou le cuiller, mais qu'il puisse aussi être étalé. Ces conditions imposent que le gel ait un module élastique (résistance aux contraintes faibles) et une contrainte seuil, au-delà de laquelle il cède et accepte la déformation [4].

**II.2.2. Gels particuliers**

Parmi tous les systèmes qui contiennent des liquides mais résistent à l'écoulement, beaucoup ne comportent pas de macromolécules. Certains de ces systèmes sont fabriqués par agrégation de particules dispersés dans un liquide (pâtes céramiques) ou de protéines dissoutes dans une émulsion aqueuse (fromage). Lorsque les agrégats forment un réseau macroscopique, l'état fluide est perdu, et la quantité de liquide retenu est fixée. Le gonflement de ces systèmes est donc déterminé par leur histoire et non par un équilibre instantané. Leur évolution ultérieure (poursuite de l'agrégation densification des agrégats) peut d'ailleurs conduire un dégonflement spontané, la synérèse (libération de phase continue). Selon notre définition, ces systèmes ne sont pas des gels, car ils n'ont pas de pression osmotique. D'ailleurs, leurs propriétés macroscopiques (résistances à l'écrasement et au cisaillement) sont conférées par des forces de frottement interne et non par des forces thermodynamiques. Ce sont donc fondamentalement des solides et non des liquides [4].

Il existe d'autres systèmes, constitués de particules ou de gouttes dispersés dans un liquide, qui ont toutes les propriétés des gels. Les exemples classiques sont les *dispersions colloïdales très concentrés* (argiles, silices nanométriques), les *émulsions à haut rapport de phase interne, aussi appelée « émulsions-gels »*, les *dispersions concentrées de liposomes* (phase lamellaires de molécules amphiphiles dont les lamelles forment des structures en « oignons », et les *phases concentrées de copolymères blocs*. On pourrait aussi ranger dans cette catégorie

les empilements de microgels macromoléculaires. Dans ces systèmes, les particules ne sont pas agrégées : elles sont simplement empilées de manière dense, dans la limite permise par leurs interactions. Comme les particules ne sont pas agrégées, ces gels gonflent spontanément : ils pressentent une pression osmotique, qui est la pression osmotique de la dispersion ou de l'émulsion. La résistance à l'écoulement est assurée par l'empilement des particules : chaque particule est « coincée » dans sa position, puisque toutes les positions voisines sont occupées. Ces gels ont des propriétés d'écoulement qui sont caractéristiques des gels physiques : soumis à une contrainte faible, ils répondent de manière élastique; soumis à une contraintes forte, ils n'opposent qu'une résistance limités, quelle que soit la vitesse imposée. Ce comportement est surprenant, puise l'empilement dense des particules semble devoir bloquer tout écoulement. Le but des sections suivantes est d'expliquer par quels mécanismes ces gels peuvent résister aux contraintes faibles, et couler sous l'effet de contraintes fortes. Ces mécanismes sont intéressants, puisqu'ils sont responsables de tous les gels physiques.

Le gonflement de gels particuliers est assuré par les interactions des particules avec le solvant : d'une part, la solvation des groupes de surface et la dispersion des contre-ions dans le liquide environnant les particules [4].

## **Chapitre.3**

# Etude rhéologique

## **II.3. Etude rhéologique**

### **II.3.1. Introduction**

La rhéologie a pour objectif l'étude de la formation des corps, et de leur écoulement, sous l'influence de contraintes qui leur sont appliquées. Généralement, le formateur est amené à traiter des problèmes qui concernent des solides pâteux ou des liquides épais [7].

Dans cette innovation des secteurs, le développement de nouveaux produits est l'un des tendances le plus exceptionnel que de nouveaux produits sont sans interruption créés ou transformés.

Les industries pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires ne recommandent pas cette innovation.

Beaucoup de nouveaux produits sont des composés de deux, trois, phases bien différenciées ou plus, tel que les gels. Ce sont (d'un point de vue chimique) des systèmes dispersés hétérogènes [8].

### **II.3.2. Notions de mouvement laminaires de cisaillement**

#### **II.3.2.1. Définition**

Un matériau soumis à un ensemble de forces est susceptible de se déformer, les mouvements des différents points du matériau dépendant bien entendu de la répartition et de l'intensité des forces appliquées. Un mouvement laminaire de cisaillement est un mouvement au cours duquel le matériau présente une structure en lamelles, en couches adjacentes, d'épaisseurs infiniment minces. La déformation du matériau s'effectue par un glissement relatif des différentes couches, sans qu'il y ait de transfert de matière d'une couche à l'autre.

Deux grandeurs servent à caractériser quantitativement le cisaillement [9] :

#### **II.3.2.2. Contrainte de cisaillement**

La contrainte de cisaillement (notée  $\tau$ ) est une grandeur dynamique fondamentale en rhéologie. Au cours d'un mouvement laminaire de cisaillement, deux couches successives, au contact l'une de l'autre, se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre. Il en résulte l'apparition de forces de frottement qui s'exercent tangentiellement à la surface de la couche, ce sont les forces de cisaillement [9].

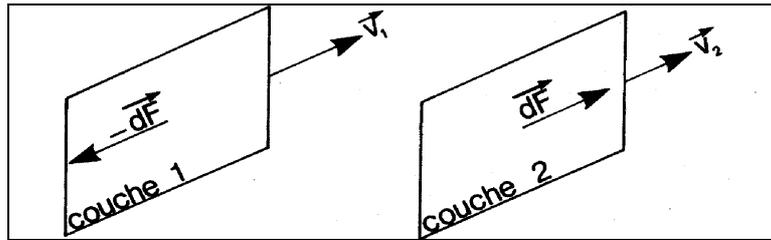


Figure.5 : force agissant sur deux éléments de couches voisines [9].

En supposant que la couche (1) est animée d'une vitesse  $v_1$  supérieure à la vitesse  $v_2$  de la couche (2), la couche (1) exerce sur la couche (2) une force de cisaillement  $dF$  parallèle au mouvement et tendant à accélérer la couche (2). La couche (2) exerce par sa part sur la couche (1), une force de cisaillement  $-dF$  tendant à la freiner. Ces forces dépendent de la surface considérée. On peut donc définir la contrainte de cisaillement  $\tau$  par :

$$\tau = dF/dS..... (1)$$

**II.3.2.3. Déformation et vitesse de cisaillement**

Ce sont les deux grandeurs cinématiques fondamentales en rhéologie. La déformation de cisaillement (*shear stress*) correspond au vecteur déplacement "u" de la particule fluide d'une couche sous l'effet du mouvement de cisaillement pendant une durée t.

La déformation de cisaillement est définie par l'équation :

$$\gamma = du(x, t)/dx..... (2)$$

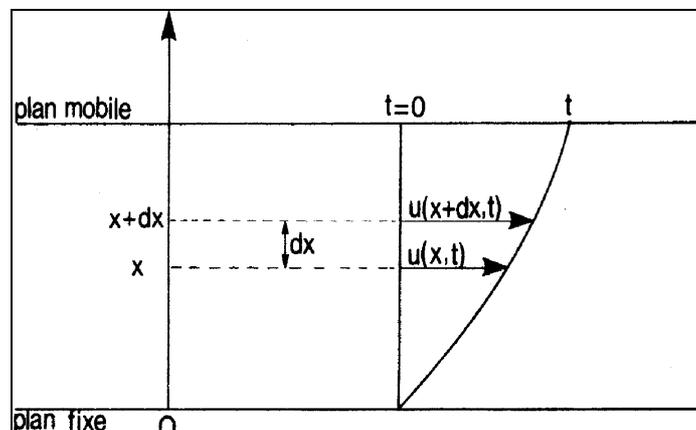


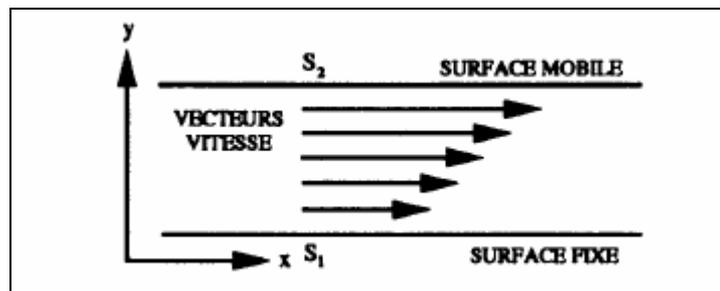
Figure.6 : Mouvement laminaire de cisaillement entre deux plans parallèles [9].

Il convient de ne pas confondre la vitesse de cisaillement et la déformation de cisaillement, la valeur de la vitesse de cisaillement dépend, non seulement de la vitesse de déplacement de la plaque mobile mais aussi, de l'épaisseur cisailée. Si cette dernière est faible, il est possible d'atteindre des vitesses de cisaillement élevées même avec des vitesses de déplacement faibles. L'expression de la vitesse de cisaillement est donnée par l'équation (4), il s'agit de la dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement :

$$\dot{\gamma} = d\gamma/dt \dots \dots \dots (3)$$

### II.3.3. Viscosité

La viscosité est une mesure de la résistance offerte par un fluide à une force de cisaillement. Le fluide se comporte ainsi comme une série de couches très minces empilées les unes au-dessus des autres suivant une direction y, comme dans un jeu de cartes [10]



**Figure.7** : Gradient de vitesse dans un fluide en mouvement [10].

#### II.3.3.1. Différents coefficients de viscosité

##### a) Viscosité dynamique (apparente)

Le coefficient de viscosité dynamique  $\eta$  est relié à la loi de NEWTON qui exprime la proportionnalité existant entre la contrainte et le gradient de vitesse par la relation :

$$\eta = \tau/\dot{\gamma} \dots \dots \dots (4)$$

$\tau$  : constante de cisaillement ( $N/m^2$ )

$\dot{\gamma}$  : vitesse de cisaillement ( $s^{-1}$ )

$\eta$  : (Pa.s)

### b) Viscosité cinématique

La viscosité cinématique est une grandeur qui doit son origine à des dispositifs de mesure utilisant un temps d'écoulement sous l'effet de la pesanteur. Elle est égale au rapport de la viscosité dynamique par la masse volumique du fluide considéré.

$$\nu = \eta / \rho \dots \dots (5)$$

$\nu$  : viscosité cinématique ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )

### II.3.4. Classification de fluides selon leur comportement rhéologique

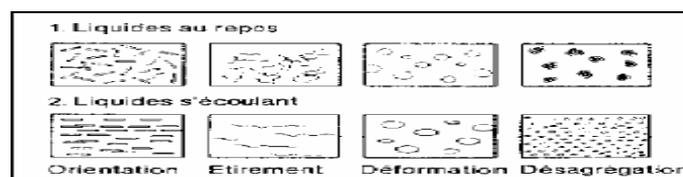
On distingue deux grandes catégories de fluides, les fluides Newtoniens et les fluides non Newtoniens. Pour un fluide Newtonien, la courbe de viscosité est une droite. C'est-à-dire que la viscosité n'est pas affectée par la variation du gradient de vitesse. De nombreux autres liquides ne présentent pas ce comportement simple lors de l'écoulement, leurs viscosités dites apparentes, dépendent du gradient de vitesse. Ils sont dits non Newtoniens. Un tel comportement est lié aux propriétés physico-chimiques du fluide étudié, la taille des particules ainsi que leur concentration dans la phase continue [11].

Les fluides non Newtoniens peuvent être divisés en deux grandes catégories:

#### II.3.4.1. Les fluides non Newtoniens dépendants du temps d'application de la contrainte

Où l'on peut distinguer entre :

a) Les fluides rhéofluidifiants, appelés aussi pseudoplastiques qui sont caractérisés par une diminution de la viscosité lorsque le gradient de la vitesse augmente. Les suspensions, les dispersions et les polymériques fondus appartiennent à ce groupe. Au repos et pour les faibles forces de cisaillement, les molécules sont plus ou moins entrelacées dans un état désordonné, et emprisonnent une certaine quantité d'eau. Sous agitation, le cisaillement aligne les molécules selon leur axe et libère les molécules d'eau (Courbe n°1, figure.9).

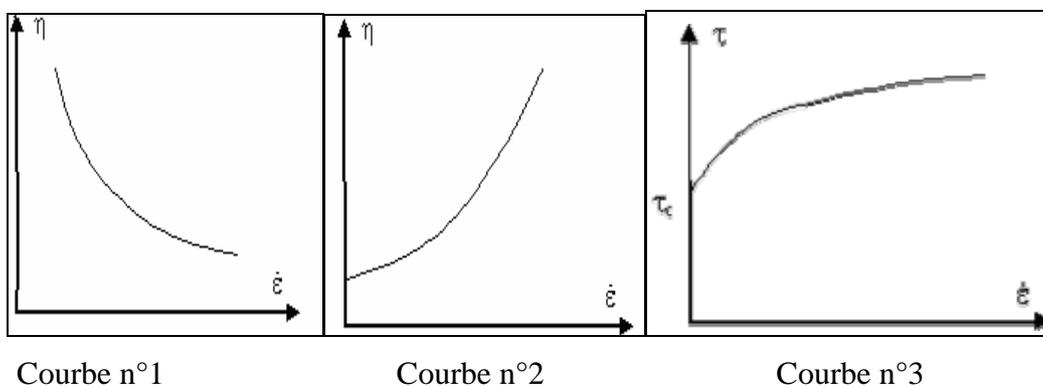


**Figure.8** : Cisaillements et écoulement des corps pseudo plastiques [11].

b) Les fluides rhéoépaississants dont la viscosité s'élève lorsque le gradient de la vitesse augmente. C'est le cas des suspensions aqueuses contenant une forte concentration (fraction volumique supérieur à 0,5) de petites particules défloculées.

Au repos, chaque particule est entourée d'une mince couche de liquide. Lors du cisaillement, des zones sèches dues à l'insuffisance de la phase continue apparaissent à la surface des particules et créent des forces de frottement dont l'intensité augmente avec le cisaillement. Il en résulte une augmentation de la viscosité (Courbe n°2, figure.9).

c) enfin, les matériaux plastiques présentant le comportement soit d'un solide, soit d'un liquide selon la contrainte de cisaillement qui leur est appliquée. Ce sont des dispersions qui, au repos, forment un réseau de forces par des liaisons intermoléculaires et interparticulaires (polaires ou Van Der Waals). Ces forces limitent le changement de position des éléments de volume et donnent à la substance un comportement de solide ayant une viscosité infiniment élevée). Lorsque les forces extérieures appliquées surpassent les forces du réseau ; le dépassement du seuil de contrainte  $\tau_0$ , ou seuil d'écoulement, oblige les éléments de volume à changer irréversiblement de position. Il en résulte un effondrement du réseau qui correspond à la transition solide vers liquide (Courbe n°3, figure.9)



**Figure.9** : courbe de viscosité caractérisant les fluides [11].

#### II.3.4.2. Les fluides non newtoniens dépendants du temps

Nous avons pu expliquer jusqu'à présent le comportement des fluides non Newtoniens par des modifications de leur structure interne. Si ces modifications sont trop rapides ; le temps n'intervient pas d'une façon apparente, par contre, si elles sont suffisamment lentes, la viscosité apparente mesurée dépendra systématiquement du temps.

**a) Fluides thixotropes :**

La consistance de ces fluides dépend aussi bien de la vitesse de cisaillement que de sa durée. Dans ces conditions ; la viscosité apparente n'est plus fixée pour une valeur donnée de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement mais dépend également du paramètre temps, elle a tendance à décroître quand on applique une contrainte constante. Cette diminution de la viscosité est due à la destruction progressive de la structure tridimensionnelle. La thixotropie est un phénomène réversible car après suppression du cisaillement et un temps de repos suffisant ; la structure initiale se régénère graduellement.

**b) Fluides rhéopexes ou antithixotropes :**

Pour une contrainte donnée, la viscosité apparente accroît avec le temps et après suppression du cisaillement, elle diminue jusqu'à atteindre sa valeur initiale. Il s'agit d'un épaissement de la préparation en fonction de la durée de cisaillement. Le gel d'hydroxyde de magnésium présenterait un tel comportement.

**b) Fluides viscoélastiques :**

Le comportement viscoélastique des fluides peut être décrit conceptuellement comme une coexistence du comportement solide élastique et celui du liquide visqueux. Le matériau sous certaines contraintes se déforme d'une manière, d'abord élastique, puis de façon irréversible, mais avec un certain retard. Le liquide ne récupère qu'une partie des ses déformations après suppression des contraintes. Ce comportement est souvent observé pour les polymères [11].

**II.3.5. Rhéologie des gels**

Les solutions des agents gélifiants et les dispersions des solides floculés sont en général des pseudoplastiques, exhibant le comportement non Newtonien d'écoulement, caractérisé par une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement. Un tel comportement est dû à l'interruption progressive de la structure du système.

La structure effilée des particules inorganiques dispersées dans l'eau est perturbée par un effort de cisaillement appliqué. Au fur et à mesure que l'effort de cisaillement est augmenté, de plus en plus les liaisons intermoléculaires sont cassées, ayant pour résultat une plus grande tendance de couler. De même, parce que des macromolécules dispersées dans un dissolvant, le cisaillement appliqué tend à aligner les molécules dans la direction de l'écoulement. Les chaînes moléculaires s'alignent, deviennent moins enchevêtrées à mesure que le cisaillement augmente, de ce fait, la résistance à l'écoulement diminue. Il est à noter que la microviscosité d'un produit de gel peut être sensiblement différent de la viscosité en bloc. Ceci peut avoir l'implication significative pour le dégagement de drogue des gels [12].

En dépit d'une viscosité en bloc très élevée, la diffusion de drogue hors du gel peut être assez rapide en raison du fait que la microviscosité du milieu dissolvant est très petite.

Les gels semi-solides ne s'écoulent pas au faible taux de cisaillement. Ils se déforment plutôt de manière élastique comme les solides. Quand un effort de cisaillement critique correspondant la valeur du seuil d'écoulement, est excédé, le matériau commence à couler. Un tel comportement est dit « plastique » [12].

Les gels organiques tendent à être des gels plus résistants. Les gels de concentration inférieure ou proches de la température de liquéfaction tendent à couler quand l'effort de cisaillement dépasse la valeur du seuil d'écoulement, comme cela a été signalé plus haut [12].

➤ **Rhéologie des gels cosmétiques**

En cosmétologie, le comportement rhéologique est directement lié à la facilité de l'utilisation d'un produit, de la sensation de peau et de la stabilité physique aussi bien que des esthétiques de perception [13].

▪ **Différentes formulations d'obtention des gels cosmétiques**

- Polymère + eau : (gel aqueux : gel traditionnel de cheveux).
- Polymère + eau + agent tensioactif non anionique : ('gel de jet' : gel pulvérisable de cheveux).
- Polymère + eau + surfactif anionique : (gel douche).
- Polymère + eau + huile : (gel crème).
- Polymère + eau + agent tensioactif +huile : (émulsion traditionnelle d'H/E)

**Tableau.2 : Rhéologie des gels cosmétique [13].**

	Eau	Polymère	Surfactif	Huile	Propriétés recherchées
<b>Gel de cheveux</b>	x	x			Viscosifiant Rhéofluidifiant.
<b>Gel de jet</b>	x	x	x		Viscosifiant Rhéofluidifiant

<b>Gel douche</b>	x	x	x		seuil d'écoulement bas, écoulement facile du flacon.
<b>Émulsion conventionnelle d'H/E</b>	x	x	x	x	seuil d'écoulement Rhéofluidifiant
<b>Gel crème</b>	x	x		x	seuil d'écoulement Rhéofluidifiant

- Les gels pour cheveux sont des systèmes aqueux visqueux. Ils contiennent des polymères et d'autres additifs qui ont peu d'effet sur la rhéologie. Les gels de cheveux peuvent présenter un seuil d'écoulement, mais ce n'est pas une condition obligatoire [13].
- Les gels de jet sont des gels pulvérisables de cheveux. La concentration en polymère doit être ajustée de sorte qu'il y ait une viscosité suffisante. La basse tension superficielle dynamique favorise la formation de gouttelettes. De tels produits peuvent être formulés en ajoutant un agent tensioactif non ionique [13].
- Les gels de douches contiennent les particules suspendues, telles que les boules colorées de cire, pour donner au produit un aspect intéressant. En général ils contiennent un agent tensioactif 10-15% (principalement anionique).Le liquide devrait présenter un seuil d'écoulement tout en s'écoulant facilement hors du flacon [13].
- Les émulsions conventionnelles d'H/E (phase continue aqueuse): L'agent tensioactif (émulsifiant) stabilise les gouttelettes contre la coalescence. Dans les lotions, le polymère confère au mélange un faible seuil d'écoulement, qui empêche d'écrémer. En utilisant une grande quantité de polymère, le produit est semisolide.
- Gel crème : Dans cette formulation d'H/E il n'y a aucun type émulsifiant d'agent tensioactif ; la stabilisation est entièrement due au polymère. En général il y a une sensation "fraîche" de peau. On observe l'interruption de structure comme une baisse soudaine de viscosité sur des parcelles contre l'effort de cisaillement [13].

## **Chapitre.4**

# Gels cosmétiques

**II.4. Les gels cosmétiques****II.4.1. Introduction**

Beaucoup de gens considèrent les produits cosmétiques comme étant des articles insignifiants. A travers l'histoire, cependant, les hommes et les femmes ont employé les produits cosmétiques pour nettoyer, orner et protéger leurs corps. Nous nous inquiétons de la nourriture pour la santé et la médecine pendant la maladie; les produits cosmétiques, qui entourent tous les produits se sont appliqués à nos corps, quotidiennement, durant toute nos vies, ce qu'ils méritent la considération scientifique également sérieuse [14].

**II.4.2. Généralités****II.4.2.1. Définition d'un produit cosmétique**

Plusieurs définitions ont vu le jour depuis la loi française de 1975. La dernière date de 1993. La définition inscrite à la 6<sup>e</sup> directive cosmétique européenne du 23 juin 1993 est la suivante : On entend par «produit cosmétique» toute substance ou préparation destinée à être mise en contact avec les diverses parties superficielles du corps humain (épiderme, systèmes pileux et capillaires, ongles, lèvres et organes génitaux externes) ou avec les dents et les muqueuses buccales en vue, exclusivement ou principalement, de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect, et/ou de corriger les odeurs corporelles, et/ou de les protéger ou les maintenir en bon état [5].

**II.4.2.2. Le dossier cosmétique**

Tout produit destiné à être mis sur le marché, quel que soit le circuit de distribution, doit être accompagné d'un dossier qui demeure chez le fabricant.

➤ Il donne des renseignements :

- Sur l'identité et la qualification du ou des responsables de la fabrication, des contrôles et du conditionnement des produits;
- Ainsi que sur le lieu où sont réalisées ces opérations.

➤ Il indique :

- La formule intégrale du produit;
- Son mode d'emploi;
- Sa durée de validité (temps pendant lequel le produit demeure sans altérations).

➤ Il décrit tous les contrôles réalisés :

- Contrôles physico-chimiques des matières premières et du produit fini (résultats et méthodes utilisées) ;
- Contrôle bactériologique du produit fini;
- Contrôle de tolérance du produit fini ;
- Contrôle d'efficacité du produit fini.

Les méthodes utilisées ne sont pas toutes officielles. Seules le sont les méthodes bactériologiques du dénombrement des germes, le test de contamination artificielle pour juger de l'efficacité du conservateur, les méthodes d'évaluation de la tolérance sur l'animal et un certain nombre de méthodes analytiques [5].

D'autres méthodes peuvent être spécifiques à chaque laboratoire de contrôle.

L'existence de ce dossier constitue une garantie de qualité du produit fini à la fois pour le Fabricant et pour le consommateur.

#### **II.4.2.3. Type de contrôles effectués au cours de la production**

Les contrôles effectués au cours de la fabrication sont surtout des contrôles physico-chimiques et bactériologiques. Ils concernent les matières premières d'une part et le produit fini d'autre part. Les tests de tolérance et d'efficacité sont réservés au produit fini [5].

##### **a) Contrôle des matières premières :**

Ce sont les premiers contrôles effectués : il est nécessaire de s'assurer de l'identité et de la qualité de chacune des matières premières entrant dans la composition du produit.

L'identification est d'abord basée sur l'examen des caractères organoleptiques, c'est-à-dire ceux qui font appel aux sens : odeur, couleur, toucher, goût (dans certains cas).

Des méthodes physiques (mesures de la densité, de la viscosité, de l'indice de réfraction, de l'absorption des radiations ultraviolettes...) et chimiques (réactions colorées, indices d'acide, de saponification, de peroxyde...) complètent l'identification et permettent de détecter les impuretés éventuelles.

Les matières premières doivent répondre à certaines normes définies par leur fabricant ou imposées par l'acheteur, qui sont décrites dans ce que l'on appelle «un cahier des charges» qui rassemble les obligations du fabricant vis-à-vis de son client [5].

##### **b) Contrôle du produit fini :**

Le produit fini est soumis à de nombreux contrôles :

- **Contrôle des caractères organoleptiques (odeur, couleur, toucher, goût) :**

Ils peuvent ne faire l'objet que d'une simple description avec affirmation de la conformité. Ils prennent une importance considérable dans le cas des produits de maquillage dont la couleur est contrôlée non seulement par mesure colorimétrique mais aussi par évaluation visuelle. Ils sont systématiquement pris en compte pour tous les produits qui ont été mis au point à partir d'une analyse sensorielle [5].

➤ **Contrôle des caractéristiques physiques et physico-chimiques**

- Le pH (mesuré à l'aide d'un Ph-mètre sur une dilution à 10 % du produit à étudier).
- La viscosité ou la consistance (fluidité ou compacité). La mesure est effectuée à l'aide d'un viscosimètre à écoulement ou à mobile tournant.
- La taille des particules dispersées dans une émulsion ou une suspension (mesurée à l'aide d'un microscope à oculaire micrométrique).
- Identification et dosage du ou des conservateurs.
- Identification et dosage du ou des «actifs».

Ces contrôles physico-chimiques sont accompagnés d'un contrôle de stabilité généralement déjà effectué au cours de la mise au point de la formulation. Il s'agit d'une évaluation de la stabilité accélérée soit par centrifugation (le produit est placée dans les godets d'un appareil tournant à grande vitesse et les particules se déplacent vers le haut ou vers le bas sous l'effet de la force centrifuge), soit par effet de la chaleur (40°C ou 50°C) [5].

**c) Contrôles bactériologiques :**

Ils consistent en une numération des germes éventuellement présents dans le produit et en une recherche des germes dits pathogènes (capables de provoquer des maladies).

On ne doit pas trouver de germes pathogènes dans un produit cosmétique [5].

**d) Contrôles de tolérance :**

Ils ont une importance capitale, puisqu'en aucun cas, le produit cosmétique ne doit nuire à la santé. On doit donc s'assurer de l'innocuité totale du produit.

Ils ont une importance capitale, puisqu'en aucun cas, le produit cosmétique ne doit nuire à la santé. On doit donc s'assurer de l'innocuité totale du produit mis sur le marché.

Les tests ont été, pendant longtemps, effectués sur l'animal (lapin, cobaye, hamster) en toute légalité. L'utilisation des animaux pour tester l'innocuité du produit fini devait être supprimée en juin 2000. Cette autorisation a été prolongée parce qu'il n'existe pas, à ce jour, des

méthodes de remplacement (méthodes dites alternatives) suffisamment sûres. Toutefois, la plupart des fabricants de produits cosmétiques ont renoncé à faire appel aux animaux et testent leurs produits sur cultures cellulaires ou sur volontaires humains [5].

#### **e) Contrôle d'efficacité**

Pour répondre aux exigences des consommateurs et pour être en règle avec la législation, tout produit revendiquant une activité précise doit subir des tests apportant la preuve que cette activité est réelle.

Les tests utilisables et utilisés sont innombrables. Parmi les principaux destinés à prouver l'activité, et donc l'efficacité d'un produit, on retiendra :

- Les tests «consommateurs», questionnaires distribués auprès d'un nombre très important d'utilisateurs (plusieurs centaines) leur demandant leur degré de satisfaction et l'appréciation des qualités du produit;
- Les tests «cliniques» effectués sur un plus petit nombre de sujets (20 à 50) par un expérimentateur confirmé qui peut être, en fonction du type de produit, une esthéticienne ou un dermatologue [5].

### **II.4.3. Les produits de soins et d'embellissement de la chevelure**

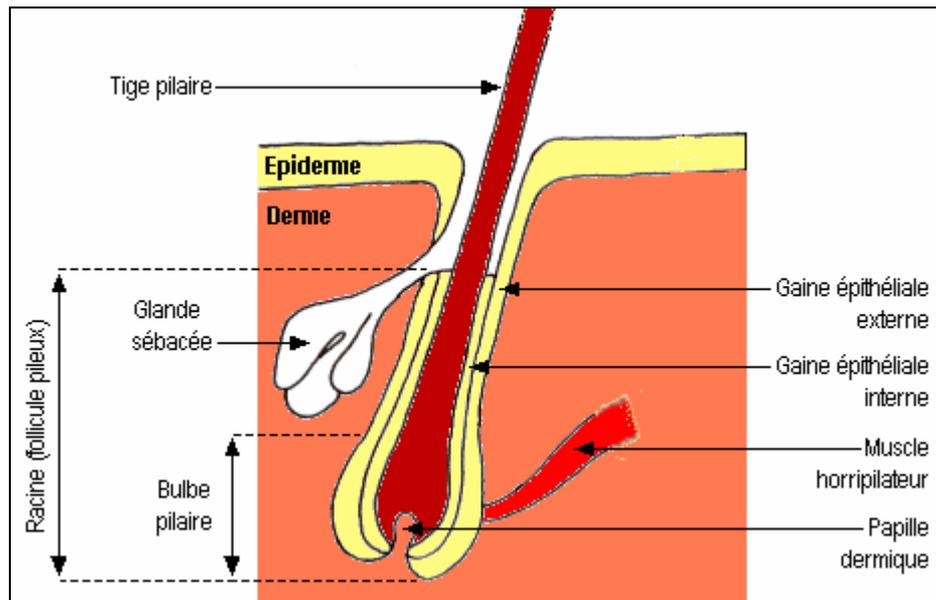
#### **II.4.3.1. Les cheveux et leurs propriétés**

##### **a) Notions sur la structure des cheveux :**

Le cheveu possède deux parties :

- La racine en forme de bulbe d'oignon évasée à sa partie inférieure qui enserre la papille dermique richement vascularisée ;
- La tige, qui est composée de trois couches concentriques. Du centre à la périphérie, on distingue :
  - la moelle,
  - le cortex ou écorce qui est la composante principale du cheveu,
  - la cuticule externe, composée entièrement de kératine. Celle-ci est une scléroprotéine constituée par un grand nombre d'acides aminés, dont le principal est la cystine. Ce sont les cellules du tiers inférieur du follicule pileux qui produisent la kératine.

Les trois couches sont entourées par deux gaines et une substance amorphe, qui est une membrane vitrée [15].



**Figure.10 : Follicule pileux [15].**

#### b) Propriétés physiques et chimiques du cheveu :

Le cheveu est un ensemble doublement hétérogène :

**Chimiquement**, du fait même de sa kératine qui associe à des fibres solidement structurées et rigides, une substance fondamentale amorphe et de faible module d'élasticité.

Par son architecture qui répond à un système dense de fibres allongées régulièrement suivant le grand axe de l'organe et qu'enveloppe et protège une solide imbrication cuticulaire à kératine.

Une telle hétérogénéité rend difficile l'analyse mathématique des données expérimentales et fait comprendre que l'on ne peut se passer des enseignements des praticiens de la coiffure et de l'opinion de leurs clients.

Il faut distinguer soigneusement la *chevelure anormale* de la *chevelure traitée*. Un brossage un peu énergique, une alternance de décoloration et coloration, un permanentage modifient les caractères et la réactivité du cheveu, et ce toujours pour l'altérer ; le souci du cosméticien est donc la recherche des méthodes les moins agressives.

Mais le cheveu souffre aussi de l'exposition à la lumière solaire, de la morsure des intempéries, de la souillure de la pollution : ce sont là très probablement la raison pour laquelle les propriétés physiques de la racine sont plus favorables que celles de l'extrémité distale. Il vaut mieux faire porter le prélèvement sur la partie moyenne du cheveu [3].

La nature même du cheveu «vierge» joue son rôle. Le cheveu droit ou ondulé, le cheveu de telle ou telle couleur ne se confondent pas, mais la prééminence du cheveu noir n'est peut-être pas aussi évidente qu'on ne le croit. Le cheveu crépu (Kinky) est plus poreux, plus cassant, plus sensible à la traction ; comme, en plus, il est souvent très foncé, il tend à prendre de fâcheux reflets rougeâtres en fin de traitement décolorant. Le cheveu blanc de la canitie précoce familiale est souvent d'excellente qualité physique. Le cheveu du sujet de race noire n'est pas celui du sujet de race blanche [3].

Toutes les **propriétés physiques** du cheveu sont sensibles aux conditions thermiques, au pH, à l'humidité relative de l'air et au taux d'hydratation de la fibre elle-même. On doit donc préciser ce qu'il en est dans toute expérimentation.

Trop souvent l'expérimentateur poursuit sa recherche bien au delà des conditions thermiques normales. Or le cheveu est traité à des températures comprises entre 30 et 60 °C, le plus souvent > 40 °C ; le fabricant doit indiquer si au cours d'une technique qu'il recommande se produit une réaction, même discrètement exothermique.

La plupart des actes de la coiffure sont précédés ou suivis d'un shampooing : c'est un moyen d'hydratation plus ou moins poussée de la chevelure et dans ces formules l'élément essentiel est l'eau. Il faut enfin tenir toujours compte du pH des liquides en contact avec le cheveu ; la coiffure est un travail à pH alcalin parce que la kératine y est sensible et que ses réactions sont plus rapides à ce moment ; l'attaque de la kératine est plus lente et plus ménagée à pH 8 qu'à pH 9 [3].

En ce qui concerne les produits de soins et d'embellissement de la chevelure, il faut distinguer :

- les produits destinés à donner une forme aux cheveux;
- les produits de maintien de la coiffure ;
- les produits changeant la couleur des cheveux;
- les produits de soins améliorant l'aspect et la texture des cheveux normaux ou abîmés et les produits traitant.

#### **II.4.3.2. Les produits pour la mise en forme des cheveux**

La mise en forme des cheveux peut se faire par la chaleur humide ou par des produits assurant une déformation plus durable.

**a) La mise en forme temporaire des cheveux par la chaleur humide :**

La déformation de la kératine par la chaleur humide est à la base de la mise en plis et du brushing. Il s'agit d'une déformation de type mécanique.

Elle comprend trois phases :

- L'humidification des cheveux (rupture des liaisons hydrogènes) ;
- Leur enroulement sur rouleaux ou brosses rondes;
- Le séchage (formation de nouvelles liaisons hydrogènes *latéralement* entre les chaînes polypeptidiques) qui fixe la déformation.

En milieu humide (pluie, transpiration, shampooings...), ces nouvelles liaisons sont détruites et le retour à la forme naturelle est quasi instantané.

**b) Le défrisage des cheveux :**

Il peut être obtenu de façon permanente ou non, mais, dans les deux cas, il est procédé à l'opération inverse de la frisure.

La chaleur humide permet de défriser les cheveux comme elle permet de les friser. On utilise des peignes chauffants qui lissent les cheveux humidifiés ou recouverts d'une émulsion fluide H/E (le repassage au fer à vapeur est parfois employé!). Cette déformation n'est pas permanente.

Les bases alcalines, telles que l'hydroxyde de sodium, sont introduites dans des gels ou des émulsions. Elles détruisent les ponts disulfures de la kératine, surtout à chaud, mais abîment considérablement les cheveux. La déformation est définitive. La concentration maximale autorisée est de 2 % pour l'usage public et de 4,5 % pour l'usage professionnel.

**II.4.3.3. Les produits de maintien de la coiffure**

Ils sont de trois types :

- Les laques appliquées sur cheveux secs;
- Les mousses fixantes appliquées sur cheveux humides ou secs;
- Les gels fixants.

**a) Les laques capillaires :**

Le principal constituant des laques capillaires est la *résine*, polymère filmogène soluble dans un solvant organique qui, après l'évaporation du solvant, forme un film protecteur plus ou moins dur à la surface du cheveu. La qualité de la laque dépendra du choix de la résine.

- Qualités requises : Les laques capillaires doivent être :

- Peu sensibles à l'humidité ambiante;
- Suffisamment substantive à la fibre capillaire;
- S'éliminer facilement par brossage.

- Composition : Une résine anionique, amphotère ou non ionique,

De très nombreuses résines sont disponibles sur le marché. Elles sont :

- De type anionique (terpolymères crotoniques, acides neutralisés par des aminoalcools) ;
- De type non ionique (polyvinyle pyrrolidone-vinyle acétate = PVP-VA) ;
- De type amphotère (terpolymères acryliques).

- Présentation :

Les laques capillaires sont présentées généralement sous forme aérosol à deux phases, le solvant étant miscible au gaz liquéfié. Le pulseur représente dans ce cas 90 % du mélange. Le choix de la valve assure une pulvérisation suffisamment fine.

Certaines laques sont présentées dans des boîtiers « pompes ». Le liquide est pulsé par compression de l'air. La pulvérisation est alors assez grossière.

#### **b) Les mousses capillaires :**

Le principal constituant des mousses capillaires est aussi une résine, polymère filmogène de type cationique soluble dans l'eau ou dans un mélange hydroalcoolique. Elles sont surtout destinées à structurer la coiffure.

- Qualités requises :

- Sécher rapidement.
- Être substantives à la fibre capillaire.
- Être à la fois conditionneur et structurant. Assurer le gonflant de la chevelure.

- Composition :

- Une résine de type polymère cationique ou plus rarement non ionique.
- Un tensioactif (silicone émulsionnant).
- Un solvant (eau ou mélange éthanol-eau).

- Présentation :

Les mousses capillaires se présentent sous forme d'émulsions fluides pulsées par un gaz liquéfié. Le pulseur ne représente que 5 à 10 % du mélange. Il n'y a plus de risque d'inflammabilité dans ces conditions [3]

**II.4.4. Formulation des gels pour cheveux****II.4.4.1. Introduction**

Traditionnellement, les gels visés particulièrement les hommes, mais leurs emplois sont également et largement répandus par les femmes. Les premiers types de gels étaient des huiles gélifiées à cause de l'ajout des stéarates ou de la silice métalliques. De tels gels se comportent comme une crème de cheveux donnant un éclat élevé. La base choisie est une huile minérale, qui a une odeur, une couleur, une bonne stabilité oxydante, et elle est bon marché. Les gels colloïdaux transparents, se fondant invariablement sur les niveaux élevés de l'agent tensioactif non ionique, sont alternatifs [16].

La majorité des gels sur le marché sont alcoolique et aqueux ou de temps en temps, aqueux. Les polymères d'acide acrylique sont les plus importants, car leur fonction principale est de créer la base claire de gel. Ils ont une puissance fixative et contribuent à la prise globale de la formulation. Un éventail de polymères est normalement inclus comme filmants primaires. Les conditions de base sont pour la bonne solubilité dans l'eau, la clarté en solution et la compatibilité avec des résines de Carbomère [16].

**II.4.4.2. Principe de formulation**

Le Carbomère 940, qui donne les gels les plus clairs, est compatible avec beaucoup d'autres polymères seulement quand entièrement ou en partie neutralisé. Ceci doit être considéré en fabricant de tels produits. Ces polymères devraient être dilués avec de l'eau avant d'être ajoutés au mélange. Il est préférable de neutraliser partiellement (environ un tiers de l'agent neutralisant) le polymère avant cette addition [16].

Les gels préparés à partir des carbomères sont influencés par le choix de l'agent neutralisant. L'hydroxyde de sodium donne un gel très raide, alors que les amines donnent un gel plus mou. Les amines d'hydroxyle, principalement TEA (Triéthanolamine), sont le plus largement répandues. L'un des problèmes rencontré est l'aération non contrôlée. Un grand nombre des très petits bulles d'airs peuvent être attrayants. le contrôle d'aération est difficile pendant l'agitation du mélange mais plus facile à réaliser pendant le transfert à partir du navire de mélange dans le récipient de grandes dimensions intermédiaire, ou à partir du récipient de grandes dimensions intermédiaire à la machine de remplissage. Une purge d'air peut être effectuée aux points de basse pression tels que la zone d'admission d'une pompe, où le débit d'air et la taille variable des orifices peuvent donner l'effet désiré [16].

**II.4.4.3. Les différents ingrédients pour une formulation d'un gel coiffant****a) Les principaux ingrédients****➤ Le gélifiant :**

Le Carbomère 934P est le nom officiel donné à un membre d'un groupe de polymères acryliques réticulés avec de l'éther de polyalkenyl. (Carbopol 934P: non commercial). Il est employé en tant qu'agent d'épaississement dans une variété de produits pharmaceutiques et cosmétiques. Le suffixe "P" identifie un polymère fortement purifié, approprié pour l'usage sous les formes galéniques oralement administrées, bien que le Carbomère 934P soit également appliqué largement dans les préparations topiques.

Le Carbomère 934P forme des gels à des concentrations aussi basses que 0.5%. Dans des milieux aqueux, le polymère, dont la forme acide est généralement commercialisée est d'abord dispersé uniformément. Après désaération, on procède à la neutralisation avec une base adéquate [12].

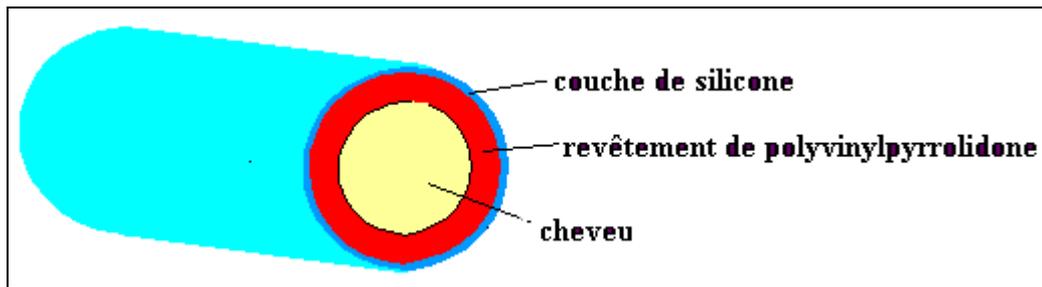
**➤ Le colloïde protecteur :**

Le Polyvinylpyrrolidone était l'un des composants principaux des premières laques pour les cheveux vraiment efficaces au début des années 50. C'est vrai, les coiffures toutes en hauteur des années 60 doivent leur existence au Polyvinylpyrrolidone.

Ce polymère fonctionnait bien comme laque parce qu'il est soluble dans l'eau. Mais son affinité pour l'eau avait un inconvénient. Le Polyvinylpyrrolidone avait tendance à absorber l'eau de l'air, donnant aux cheveux l'aspect poisseux qui était courant dans les années 60.

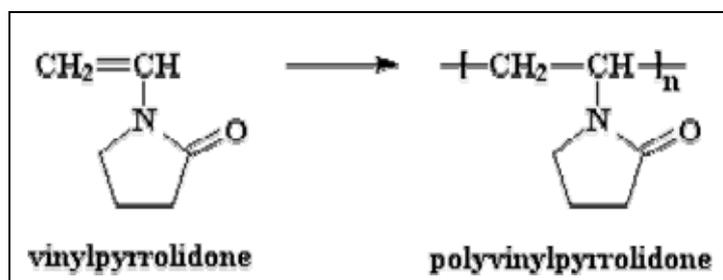
Il était fixé à l'aide d'un autre polymère, un silicone appelé Polydiméthylsiloxane. Pour comprendre comment ce silicone améliorait la laque, il faut comprendre d'abord comment fonctionne la laque. Quand le Polyvinylpyrrolidone se vaporise, il forme une fine couche sur les cheveux. Cette couche est raide et empêche les cheveux de bouger.

Donc si on met du silicone dans la laque, le silicone et le Polyvinylpyrrolidone vont former des phases séparées une fois sur les cheveux. On peut voir ce qu'on obtient sur la figure:



**Figure.11** : Revêtement de Polyvinylpyrrolidone sur un cheveu [17].

Le Polyvinylpyrrolidone est un polymère vinylique. On le fabrique par polymérisation radicalaire du monomère vinylpyrrolidone.



**Figure.12** : Synthèse de Polyvinylpyrrolidone [17].

#### b) Autres ingrédients :

##### ➤ Agent neutralisant:

Le gel est produit par neutralisation avec une base appropriée. L'introduction des charges négatives le long des chaînes de polymère provoque leurs ouvertures.

Dans les systèmes aqueux, une base inorganique simple telle que le sodium, l'ammonium, ou l'hydroxyde de potassium, ou un sel basique tel que le carbonate de sodium peut être utilisés.

Le pH devrait être ajusté sur une valeur neutre ; le caractère de gel sera compromis par une neutralisation insuffisante ou par des valeurs de pH enlevées. Certaines amines, telles que le Triéthanolamine (TEA), sont parfois employées dans les produits cosmétiques [12].

##### ➤ Ingrédients supplémentaires

D'autres ingrédients supplémentaires sont ajoutés lors de la formulation des gels pour cheveux tels que :

- Vitamine ;
- Parfum ;
- Conservateur.

# Partie expérimentale

### **III. Partie expérimentale**

#### **III.1. Système étudié**

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés au domaine de la formulation cosmétique à l'échelle du laboratoire.

A cet effet, l'unité des cosmétiques SHYMECA, filiale de l'ENAD nous a proposé de formuler un gel coiffant transparent et d'entreprendre les essais pour une fixation forte des cheveux, au niveau de son laboratoire, tout en ne donnant aucun cahier des charges. L'objectif principal de notre travail porte sur l'étude de l'influence des principaux ingrédients sur la performance de la fixation. Nous nous sommes par conséquent limité à l'étude rhéologique des gels préparés.

Le produit formulé comprend deux ingrédients majeurs :

- Un polymère acrylique en tant que gélifiant.
- Un polymère vinylique comme un colloïde protecteur.

Le polymère acrylique est un acide polyacrylique: Carbomère 934P ou Carbopol 934P.

Le polymère vinylique est le Polyvinylpyrrolidone (PVP).

Nous avons d'abord élaboré un programme d'expériences qui nous a permis de balayer un domaine de variation de deux constituants clés : « le Carbopol 934P » et « le Polyvinylpyrrolidone : PVP » en vue d'obtenir la formule optimale. Nous avons, ensuite, procédé à des évaluations des essais formulés en comparant leurs caractéristiques physicochimiques avec celles d'un produit du marché.

Les propriétés étudiées sont :

- Le pH
- La viscosité (selon la norme NE 3.01.062/ 87)
- Evaluation de quelques caractéristiques macroscopiques.

#### **III.2. Composition du gel formulé**

Le tableau suivant donne les différentes concentrations (%massique) pour les principaux ingrédients.

**Tableau.3 : Niveaux de concentrations utilisées pour les deux principaux ingrédients (pour une préparation de 100gr).**

Facteur	Niveau inférieur	Niveau moyen	Niveau supérieur
<b>Carbomère 934P</b>	0,5%	0,7%	0,9%
<b>PVP</b>	3%	5%	7%

D'autres facteurs ayant également une importance dans le processus de fixation ont été maintenus constants.

Le tableau ci-dessous récapitule les différents ingrédients qui constituent le gel en question, ainsi que le rôle joué par chacun de ces ingrédients.

Il est à noter que les concentrations de chaque excipient utilisé lors de la formulation des gels préparés sont basées sur les recommandations de l'Entreprise.

**Tableau.4 : Composition du gel coiffant formulé.**

Ingrédient	Rôle joué dans la formule	Concentration (%massique)	
		<u>Niveau inf.</u>	<u>Niveau sup.</u>
Carbomère 934P	Géifiant	0,50%	0,90%
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	Colloïde protecteur	3%	7%
Triéthanolamine (TEA)	Neutralisant	Variable selon le pH	
Lanoxal 75(lanoline oxyéthylénée)	Surgraissant	0,50%	
D.Panthénol (Alcool pantothénique)	ProvitamineB5	0,20%	
Emulgin HRE40 (huile polyoxyéthylène)	Emulsifiant, solubilisant	0,20%	
Kathon CG (Dérivée d'une cétone)	Conservateur	0,06%	
Parfum	Aromatisant	0,18%	
Eau distillée	Phase continue	q.s.p faire 100%	

### **III.3. Préparation des formules**

La méthode de préparation des formules est fournie par le Laboratoire de l'Entreprise.

- Préparation de la solution mère : Le Carbomère 934P est dispersé dans de l'eau distillée à une agitation de 50 tours/ min pendant 10 min.

- Préparation du gel : Dans le bécher contenant la solution colloïdale de Carbomère 934P, nous avons neutralisé le tout en ajoutant de la TEA afin d'ajuster le pH (pH neutre).

Ensuite nous avons incorporé le PVP, tout en continuant l'agitation. Nous avons ajouté ensuite Lanoxal75 et la vitamine.

Nous avons fait dissoudre le parfum dans la quantité nécessaire de solubilisant (Emulgin HRE40) avant de l'introduire dans la préparation. Nous avons ajouté ensuite le conservateur avant de compléter avec l'eau distillée jusqu'à une masse de 300gr.

### **III.4. Procédure et démarche suivie :**

Une méthodologie reposant sur les plans d'expériences (Méthodologie des Surfaces de Réponse) a été mise en œuvre pour faire cette étude. Nous avons fait appel à un logiciel du commerce « STATISTICA » avec lequel nous avons élaboré le plan d'expériences (plan composite centré) et analysé nos résultats. Ce programme d'expérimentation fixe le nombre et les conditions opératoires des essais à réaliser afin d'établir un modèle qui décrit fidèlement le comportement du système à étudier.

#### **➤ Préparation du plan d'expériences :**

La construction d'un plan d'expériences exige une préparation soigneuse et s'effectue en plusieurs phases dont les principales sont :

- Description du produit et du procédé de formulation.
- Définition des objectifs de l'étude.
- Choix des réponses pour atteindre l'objectif.
- Choix des facteurs qui peuvent modifier la réponse.
- Définition du domaine de variation de chaque facteur.

Parmi les précautions à prendre avant de démarrer, il faut relever:

- Prise en compte des interactions possibles entre les constituants.
- Sélection d'un choix raisonnable du nombre d'expériences à effectuer.

Les plans en surface de réponse sont utilisés dans l'investigation pour l'optimisation finale, et lorsque l'on veut développer un modèle reliant les facteurs dominants aux réponses permettant de quantifier les résultats.

Les méthodes de surfaces de réponses sont ensuite étudiées et la modélisation des résultats par la régression linéaire et expliquée et l'utilisation des modèles pour prédire et optimiser est détaillée.

➤ **Plan d'expériences composite centré :**

**Tableau.5: Plan d'expériences utilisé.**

<b>Formule N°</b>	<b>Carbomère 934P</b>	<b>PVP</b>	<b>Autres ingrédients</b>
1	-1	-1	Fixes
2	-1	+1	Fixes
3	+1	-1	Fixes
4	+1	+1	Fixes
5	-1.414	0	Fixes
6	+1.414	0	Fixes
7	0	-1.414	Fixes
8	0	+1.414	Fixes
9(C)	0	0	Fixes
10(C)	0	0	Fixes
11(C)	0	0	Fixes
12(C)	0	0	Fixes

Les variables : -1, 0, +1 sont des variables adimensionnelles appelées variables réduites, elles sont utilisées lorsque les variables d'entrée sont des variables indépendantes de nature et par conséquent d'unité de mesures différentes.

-1 : représente le niveau inférieur ;

0 : représente le niveau central ou moyen ;

+1 : représente le niveau supérieur.

### **III.5. Mesure des propriétés**

#### **III.5.1. Mesure du pH**

Le pH est mesuré par la méthode potentiométrique. Pour effectuer une mesure de pH des formules préparés, on plonge les deux électrodes du pH-mètre dans une solution tampon de pH connu pour étalonner l'appareil. Après rinçage les deux électrodes, on les plonge dans l'échantillon et on lit directement sur le cadran la valeur du pH indiquée.

Il est à noter que l'électrode de verre qui est universellement employé, cet électrode donne des résultats jusqu'au pH 10.

#### **III.5.2. Mesure de la viscosité au moyen du viscosimètre rotatif BROOKFIELD RV**

La présente norme spécifie une méthode de détermination de la viscosité, appelée conventionnellement « viscosité BROOKFIELD» L'application de la présente norme à chacun des produits correspondant à sont titre (liquides, émulsions, suspensions) exige l'existence d'un autre document prescrivant le mesurage de cette viscosité BROOKFIELD « RV » et spécifiant les conditions particulières au produit concerné et en particulier le couple vitesse –mobile. (Voir annexe.2).

La viscosité a été mesurée selon la norme NE.3.01.062/87 à l'aide de viscosimètre BROOKFIELD (modèle **RVT**).

##### **III.5.2.1. Principe de fonctionnement et description d'un rhéomètre rotatif**

C'est la classe de rhéomètres la plus fréquemment utilisée et cela d'autant plus que le fonctionnement de tels rhéomètres étant le plus souvent automatisé, la substance étudiée est emprisonnée entre deux cylindres de révolution, coaxiaux, de rayons  $R_1$  et  $R_2$ , et de hauteur  $h$ . Le mouvement laminaire de cisaillement est obtenu en communiquant à l'un des cylindres un mouvement de rotation uniforme de vitesse angulaire «  $w_0$  », l'autre cylindre demeurant immobile. Notons que l'on rencontre des rhéomètres cylindriques dans lesquels le cylindre mobile est intérieur ou au contraire extérieur. Pour ce qui est de notre appareil, c'est un rhéomètre avec cylindre extérieur fixe et cylindre intérieur mobile.

La substance se décompose en couches cylindriques coaxiales, animées de vitesses angulaires différentes, variant continûment de 0 (pour la couche en contact avec le cylindre extérieur fixe) à «  $w_0$  » (pour la couche en contact avec le cylindre intérieur mobile). Par suite du mouvement relatif des couches les unes par rapport aux autres, il apparaît en tout point de l'échantillon une vitesse de cisaillement **E** et une contrainte de cisaillement **Z**.

### **III.5.2.2. Principe de fonctionnement du rhéomètre rotatif BROOKFIELD RV**

Un mobile de forme cylindrique ou apparenté (disque), entraîné par un moteur synchrone, tourne à vitesse constante autour de son axe dans le produit examiné.

La résistance exercée par le fluide sur le mobile, résistance qui dépend de la viscosité du produit, provoque la tension d'un ressort spiral qui se traduit par le déplacement d'une aiguille sur un cadran.

La « viscosité BROOKFIELD » est mesurée en multipliant la valeur de ce déplacement par un coefficient dépendant de la vitesse de rotation et des caractéristiques du mobile. Ces calculs et conversions ainsi que les dimensions du mobile utilisé sont rapportées en annexe n°2.

Dans le cas de notre produit nous avons eut recourt à deux mobiles : le mobile n° 6 et 7 (voir annexe n° 2).

Les produits auxquels la présente norme est applicable sont généralement non newtoniens, et la viscosité mesurée dépend du gradient de vitesse auquel est soumis le produit pendant le mesurage.

Or, dans ces types de viscosimètre, le gradient de vitesse n'est pas le même en tous points du mobile. Donc pour les fluides non newtoniens, le résultat du mesurage n'est pas exactement celui d'une « viscosité à gradient de vitesse connu » d'où son appellation conventionnelle de « viscosité BROOKFIELD RV ».

### **III.5.2.3. Mode opératoire**

- Monter le viscosimètre, muni de son étrier de garde sur son support.
- Remplir le bécher avec le produit,
- Placer le bécher dans le bain d'eau thermorégulé à 0,2 °C près, pendant un temps suffisant pour qu'il arrive assez près de la température désirée (20°C).
- Monter le mobile choisi sur l'axe de l'appareil en tenant fixe cet axe et en vissant le manchon d'assemblage.

Le bécher étant toujours dans le bain d'eau,

- Abaisser l'appareil sur son support de telle sorte qu le mobile soit immergé dans le liquide jusqu' au bas du repère figurant sur son axe.
- Vérifier la verticalité de cet axe au moyen du niveau à bulle et introduire le thermomètre dans le produit.
- Attendre que la température du produit soit comprise dans les limites prescrites.
- Mettre le moteur en marche et passer à la vitesse désirée en respectant les indications du constructeur.

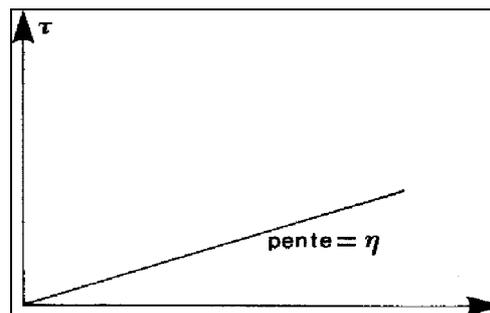
- Débloquer l'aiguille et laisser tourner l'ensemble jusqu'à ce que l'aiguille ait atteint une position stable vis-à-vis du cadran (d'ordinaire en 5 à 10 s).

### III.6. Caractérisation du comportement rhéologique des substances formulées

Le rhéomètre BROOKFIELD «RV» de l'Entreprise permet seulement d'obtenir une pseudoviscosité pour une contrainte fixe (0,5 tours/min). Afin d'étudier l'ensemble du comportement rhéologique de gels préparés, nous avons fait appel à un autre rhéomètre (BROOKFIELD DDV-I+).

L'étude expérimentale des comportements rhéologiques d'écoulement se fait avec des rhéomètres qui permettent tous d'atteindre la mesure de la contrainte « $Z$ » et de la vitesse de déformation « $E$ ». Aussi a-t-on l'habitude de tracer les rhéogrammes ( $Z$ ,  $E$ ) pour traduire graphiquement le comportement des substances étudiées. Selon les rhéomètres utilisés, on impose  $E$  et on mesure  $Z$  ou, au contraire,  $Z$  étant appliquée, on mesure  $E$ . On rencontre donc, suivant les conditions expérimentales, les deux formes de rhéogrammes, soit ( $Z$ ,  $E$ ), soit ( $E$ ,  $Z$ ). Il y a dualité complète entre  $Z$  et  $E$  et on passe d'un rhéogramme du premier genre à son correspondant dans le second type par une symétrie par rapport à la première bissectrice. Nous choisirons toujours dans cette étude la première représentation.

Dans ces conditions, le rhéogramme d'un liquide newtonien est une droite passant par l'origine de pente égale à la viscosité.



**Figure.13** : Rhéogramme d'un fluide Newtonien.

#### III.6.1. Etude du comportement rhéologique d'une substance

Pour caractériser le comportement rhéologique d'un matériau, il est nécessaire de déterminer son rhéogramme ( $Z$ ,  $E$ ) et cela à partir des données et mesures expérimentales fournies par le rhéomètre. Dans la catégorie des rhéomètres rotatifs cylindriques, on rencontre

indifféremment les deux procédures expérimentales suivantes :

1. Soit on impose au cylindre intérieur un couple de rotation connu “M”, tout en maintenant le cylindre extérieur fixe, et l'on mesure sa vitesse angulaire “ $w_0$ ”.
2. Soit on impose au cylindre intérieur une vitesse angulaire de rotation “ $w_0$ ” connue, et l'on mesure le couple résistant « M » qu'il faut appliquer au cylindre intérieur pour qu'il demeure immobile.

Dans les deux cas, les mesures expérimentales dont on dispose sont, par conséquent, la vitesse de rotation du cylindre intérieur “ $w_0$ ” et le couple de rotation imposé “M”. Dès lors que ces valeurs expérimentales sont connues, on peut aisément caractériser la nature du fluide étudié.

### **III.6.2. Caractérisation du comportement rhéologique à l'aide du viscosimètre**

#### **BROOKFIELD DV-I+**

Pour cette étude nous avons utilisé un viscosimètre de type BROOKFIELD DV-I+ ayant pour accessoires quatre éléments mobiles de formes différentes. Pour chacun de ces mobiles, l'appareil peut effectuer des mesures de viscosité dans un intervalle déterminé selon la forme du mobile. Dans le cas de notre produit nous avons eut recours à deux de ces mobiles : le S63 et le S64 (voir annexe n° 3). L'appareil électronique permet, pour chaque mobile fixé, de procéder directement à son enregistrement, l'écran affiche alors le code de l'élément en cours d'utilisation et s'étalonne pour des mesures de viscosité dans le rang de celui-ci.

Nous avons procédé à l'analyse en adoptant les étapes suivantes:

- Choix d'une vitesse de rotation de l'élément parmi une série de valeurs, nous avons choisi les vitesses suivantes: 1.5-3-6-12 (trs/min).
- Pour chaque vitesse, nous programmons l'appareil pour une durée d'analyse de 5 min.
- Au bout de cette durée, l'écran du rhéomètre affiche :
  - Une valeur de viscosité en cP (centipoises).
  - Un pourcentage de torsion que nous pouvons convertir en moment de cisaillement : M par l'expression:

$$M = \% * 673.7 \text{ en [dyne*cm]} \text{ (annexe n°3)}$$

Pour chaque vitesse, nous avons un couple de valeurs ( $\eta$ ; %) ; la vitesse en trs/min sera convertie en vitesse de cisaillement en  $[s^{-1}]$  représentée par « E » et le pourcentage (%) en contrainte de cisaillement : « Z » en  $[dyne/cm^2]$ . On peut à présent tracer pour chaque substance un rhéogramme descriptif de son comportement rhéologique donnant  $Z = f(E)$ . Par

ailleurs, les mesures des viscosités nous permettront de tracer les courbes de viscosités, à partir desquelles nous pourrions analyser la nature des fluides.

Il faut noter que la conversion des valeurs lues sur le rhéomètre en valeurs exploitables en rhéogrammes se fait suivant des expressions mathématiques définies par le fournisseur de l'appareil et dépendantes de l'élément utilisé, chaque mobile ayant des dimensions spéciales. Ces calculs et conversions ainsi que les dimensions du mobile utilisé sont rapportées en annexe n°3.

### III.7. Examen des caractéristiques macroscopiques

**Tableau.6: Examen des caractères macroscopiques.**

N°essai	Carbomère	PVP	Caractères visuels		Caractère olfactif
			Aspect	Homogénéité	Odeur
1	-1	-1	Gel transparent	Présence de bulles d'air	Odeur agréable
2	-1	+1	Gel transparent	Présence de bulles d'air	Odeur agréable
3	+1	-1	Gel transparent	Présence de bulles d'air	Odeur agréable
4	+1	+1	Gel transparent	Présence de bulles d'air	Odeur agréable
5	-1,414	0	Gel transparent	Présence de bulles d'air	Odeur agréable
6	+1,414	0	Gel transparent	Présence de bulles d'air	Odeur agréable
7	0	-1,414	Gel transparent	Présence de bulles d'air	Odeur agréable
8	0	+1	Gel transparent	Présence de bulles d'air	Odeur agréable

9(C)	0	+1,414	Gel transparent	Présence de bulles d'air	Odeur agréable
10(C)	0	0	Gel transparent	Présence de bulles d'air	Odeur agréable
11(C)	0	0	Gel transparent	Présence de bulles d'air	Odeur agréable
12(C)	0	0	Gel transparent	Présence de bulles d'air	Odeur agréable

Tous les gels préparés présentent des caractéristiques macroscopiques analogues. Ils se différencient essentiellement par leur consistance.

### **III.8. Résultats et discussions**

Un plan composite central a été mis en œuvre pour étudier l'influence des deux principaux ingrédients sur les propriétés étudiées. La méthodologie des plans de surfaces est particulièrement efficace pour les problèmes d'optimisation. Les résultats sont présentés dans le tableau 7 ci-dessous :

**Tableau.7: Plan composite central (viscosités mesurées avec le rhéomètre BROOKFIELD « RV ».**

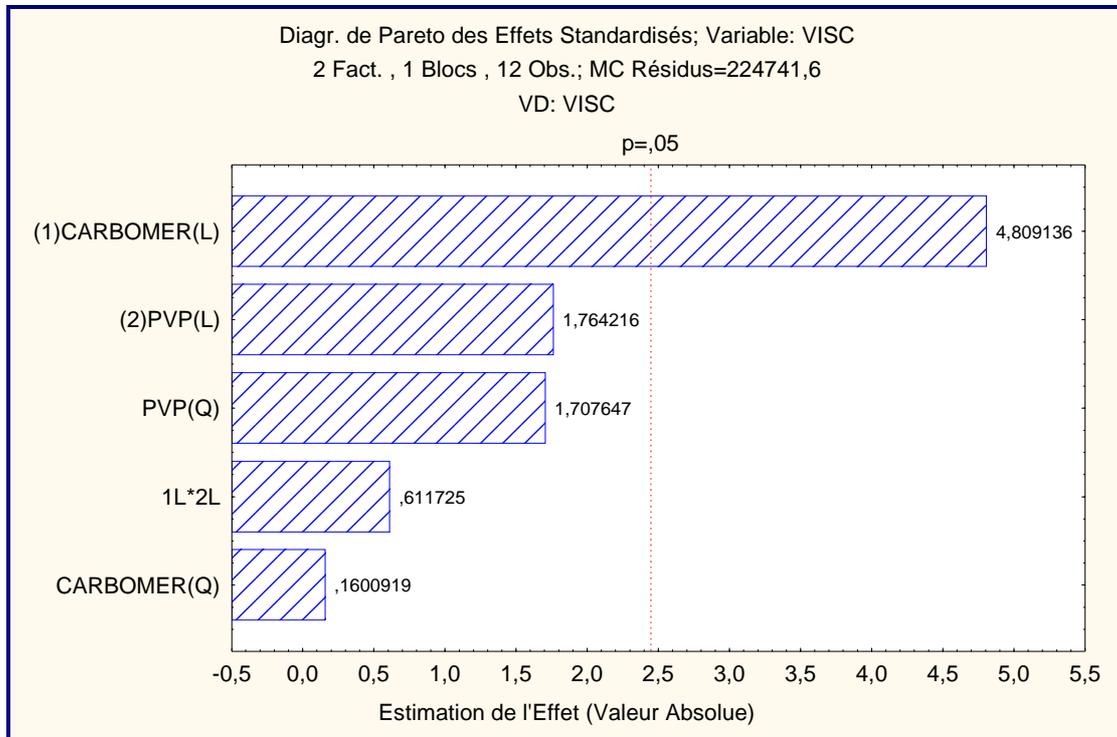
Essai N°	Variables indépendantes		Réponses étudiées	
	Carbomère	PVP	pH	Viscosité (Pa.s)
1	-1	-1	8,2	1040
2	-1	+1	8,2	660
3	+1	-1	7,2	2560
4	+1	+1	7,0	2760
5	-1.414	0	8,3	400
6	+1.414	0	6,8	2400
7	0	-1.414	7,8	1080
8	0	+1.414	7,9	2880
9(C)	0	0	7,6	1840
10(C)	0	0	7,6	1300
11(C)	0	0	7,8	1050
12(C)	0	0	7,7	1300

**N.B:** 1Pa.s = 1poiseuille=1000centipoise

Ces résultats sont analysés à l'aide du logiciel STATISTICA qui permet de modéliser les propriétés étudiées en fonction des variables indépendantes qui sont ici les différents ingrédients de la formule. Des surfaces de réponse pour chaque propriété sont ainsi obtenues afin de repérer les solutions optimales. Les modèles élaborés ne tiennent compte que des facteurs ayant des effets significatifs au seuil de signification spécifié.

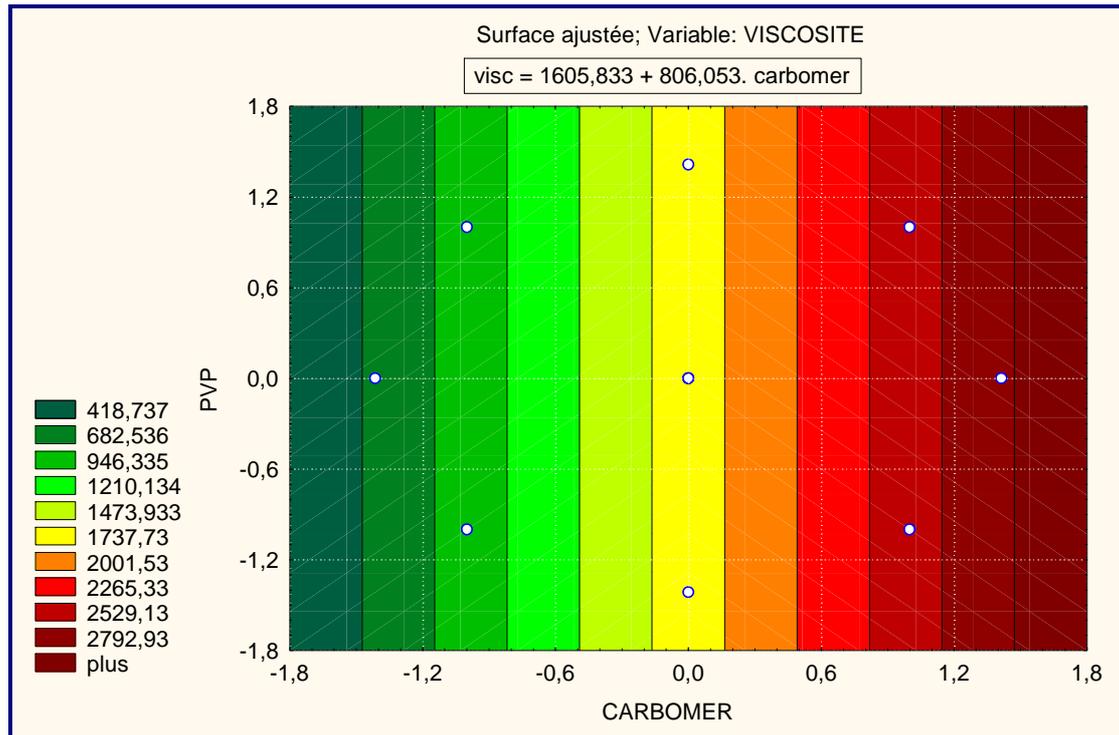
### III.8.1. Modélisation de la viscosité

La figure.14 donne le diagramme de Pareto pour la viscosité



**Figure.14** : Diagramme de Pareto donnant l'influence de deux paramètres sur la viscosité.

Nous remarquons à partir de ce diagramme qu'au seuil de signification  $\alpha = 0,05$ , seul le carbomère a un effet significatif sur la pseudoviscosité des gels formulés.



**Figure.15** : Diagramme représentant la surface de réponse pour les deux paramètres sur la viscosité.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui définit une surface appelée la surface de réponse (Figure 15). Cette surface de réponse est très importante puisque c'est elle qui représente le comportement de la réponse quand nous faisons varier les niveaux de carbomère et de PVP. De sa connaissance nous pouvons déduire le modèle mathématique qui représente dans notre cas la viscosité. Dans le cas présent, l'un des ingrédients (PVP) n'influe pas sur la viscosité et la notion de surface n'est pas tout à fait justifiée.

Le modèle calculé est le suivant :

$$\text{Viscosité} = 1605,8 + 806,0 \cdot \text{Carbomère}$$

Avec un coefficient de détermination multiple  $R^2 = 0,65$

Ce modèle est obtenu en éliminant tous les termes non significatifs.

Ainsi, d'après la surface de réponse, nous pouvons remarquer qu'une augmentation de la concentration en carbomère entraîne une augmentation de la viscosité.

Il nous apparaît également que pour deux échantillons ayant la même concentration en PVP, une petite augmentation de la concentration en carbomère provoque une augmentation spectaculaire de la viscosité.

➤ **Signification des coefficients du modèle :**

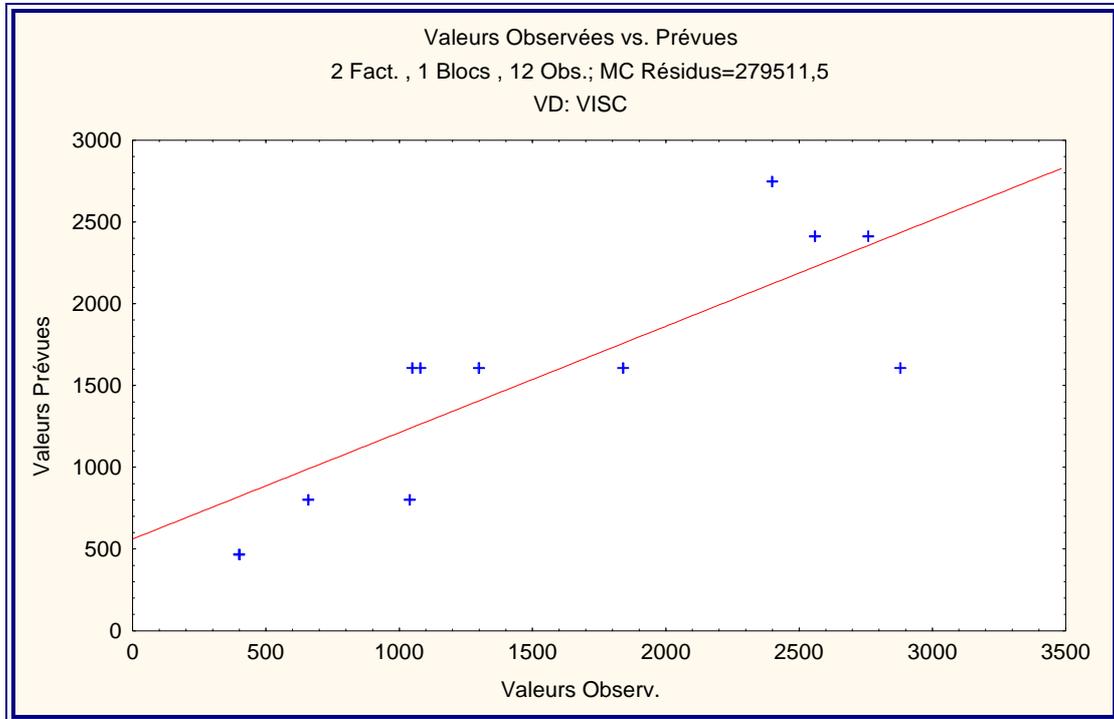
- Pour trouver la signification du coefficient constant, il suffit de donner la valeur 0 au niveau du facteur (carbomère). Le point représentatif de l'expérience correspondante est alors au centre du domaine d'étude et la réponse en ce point a pour valeur d'une viscosité qui égale à 1605,833 Pa.s.

La valeur du coefficient constant est donc égale à la réponse au centre du domaine d'étude.

- Le second coefficient représente la demi différence entre la moyenne des réponses au niveau haut du carbomère notée «  $y_+$  » et la moyenne de réponses au niveau bas sur le même facteur notée «  $y_-$  ».

Facteur 1 (carbomère)	Viscosité (Pa.s)	Moyenne
-1 : (0,5 g)	1040	850 Pa.s
-1 : (0,5 g)	660	
+1 : (0,9 g)	2560	2660 Pa.s
+1 : (0,9 g)	2760	
$\frac{1}{2} (y_+ - y_-)$		<b>806 Pa.s</b>

La figure.16 ci-dessous donne une idée sur la précision du modèle (valeurs observées en fonction des valeurs prédites par le modèle)



**Figure.16** : Valeurs prévus de la viscosité en fonction des valeurs observées.

### III.8.2. Modélisation du pH

Aucun effet significatif des ingrédients utilisés

### III.8.2. Résultats de l'analyse rhéologique (obtenue à l'aide du rhéomètre DV-I +)

Le viscosimètre BROOKFIELD DV-I + n'a pas permis d'obtenir les rhéogrammes de tous les gels préparés.

Seuls les essais n°1, n°2 et n°5 dont les consistances sont les plus faibles ont pu être analysés et cela dans une gamme de contrainte limitée. Donc l'utilisation du viscosimètre (BROOKFIELD DV-I+) pour ce type de produit cosmétique ne permet pas de faire une étude rhéologique complète.

**Tableau. 8: Résultats de l'analyse rhéologique d'essai n°01.**

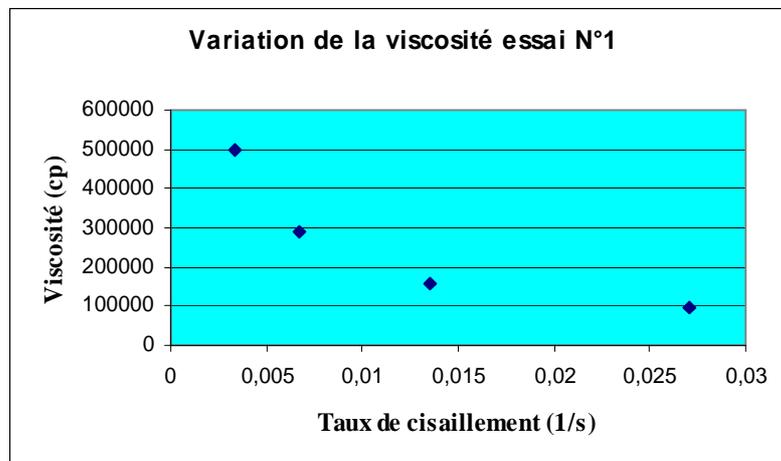
N (tr/min)	Viscosité (cP)	%	$E (s^{-1})$	$Z (dyne/cm^2)$
1.5	500000	42,5	0,00338188	57251,1641
3	289000	51,8	0,00676377	70011,6858
6	160000	55,9	0,01352754	75564,3676
12	95500	64,1	0,02705507	86648,9439

L'élément utilisé lors de cette analyse est le S63 dont les dimensions sont les suivantes :

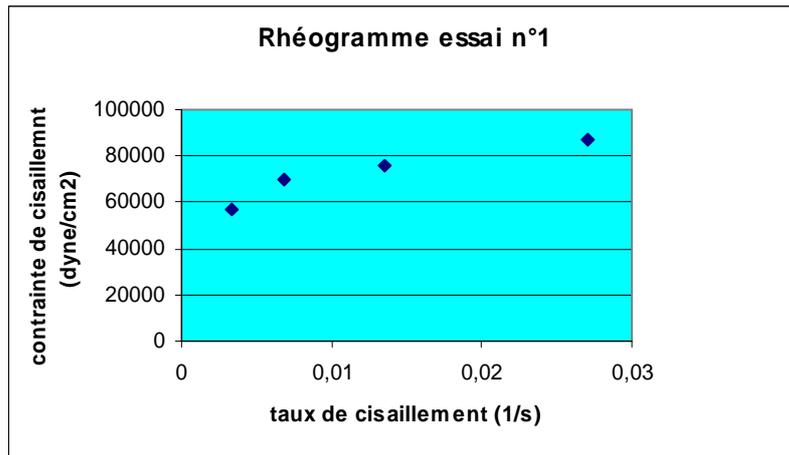
- $R_b = 0.16 \text{ cm}$
- $R_c = 1.55 \text{ cm}$
- $L = 3.1 \text{ cm}$

Nous prendrons pour toutes les analyses  $x = (R_b + R_c) / 2$  ; c'est-à-dire le rayon auquel on désire calculer la viscosité. Les calculs de  $E$  et  $Z$  sont donnés dans l'annexe n°3.

Suite à ce tableau nous pouvons tracer deux types de graphiques, le premier donnant la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement :  $\eta = f(E)$ , le second est obtenu en portant la variation du taux de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement  $Z=f(E)$ . Les deux graphiques relatifs à cet essai sont donnés sur les figures 17 et 18 :



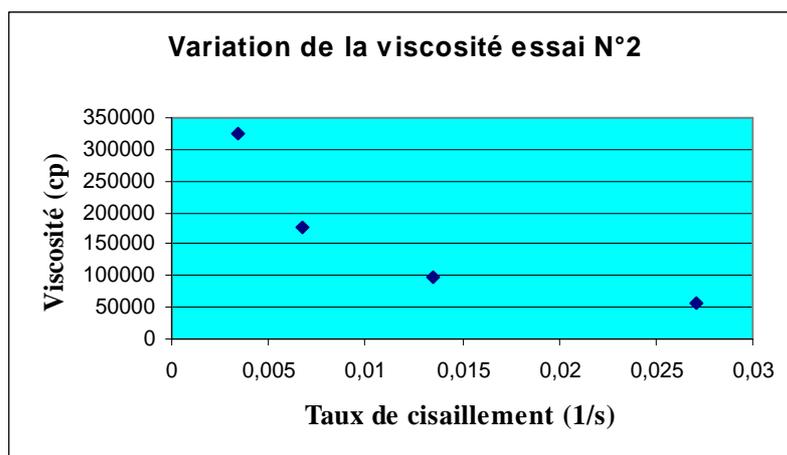
**Figure.17 :** Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'essai n°1.



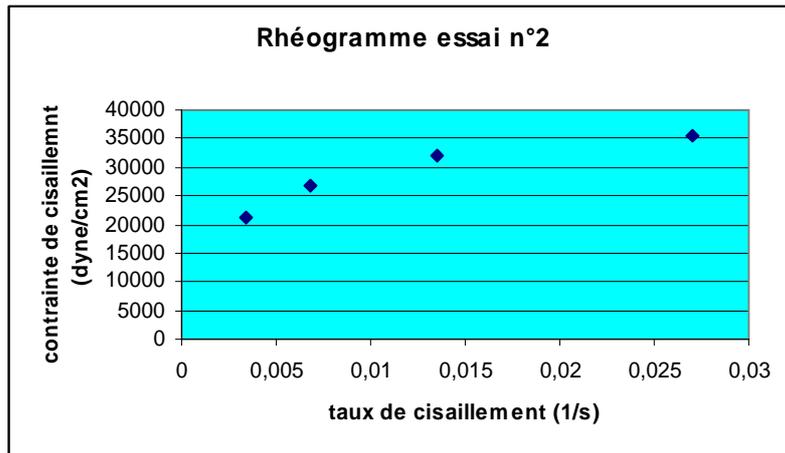
**Figure.18 :** Rhéogramme d’essai n°1.

**Tableau.9 :** Résultats de l’analyse rhéologique d’essai n°02.

N (tr/min)	Viscosité (cP)	%	E (s <sup>-1</sup> )	Z (dyne/cm <sup>2</sup> )
1.5	326000	15,6	0,00338188	21087,7305
3	177000	19,8	0,00676377	26765,1964
6	98800	23,6	0,01352754	31901,9513
12	56600	26,3	0,02705507	35551,7508



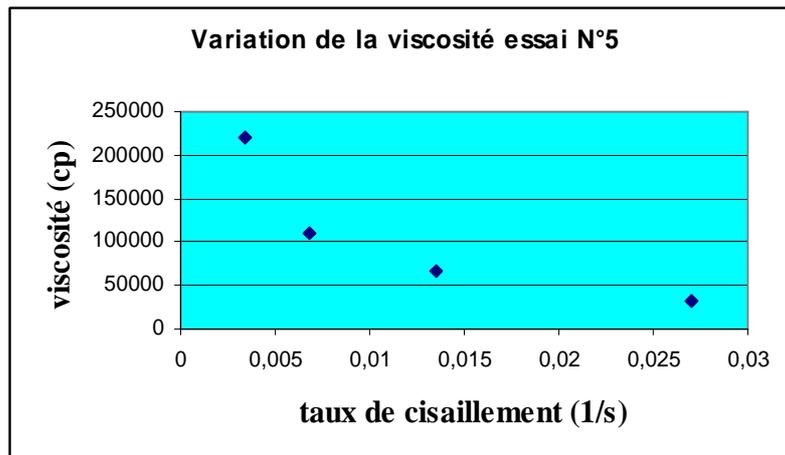
**Figure.19 :** Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d’essai n°2.



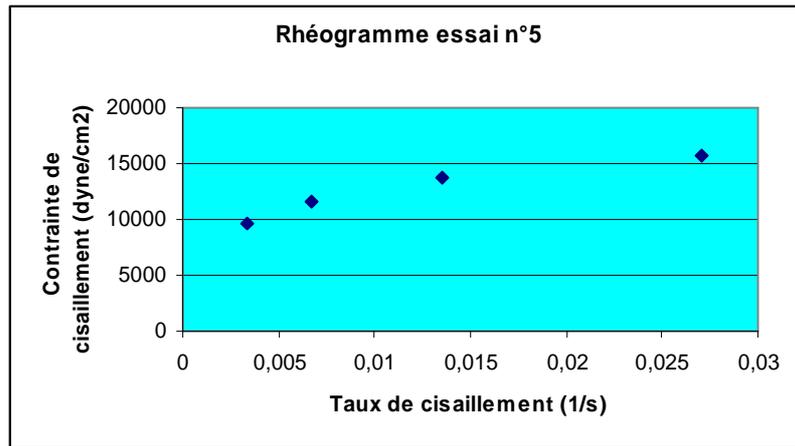
**Figure.20 :** Rhéogramme d'essai n°2.

**Tableau.10 :** Résultats de l'analyse rhéologique d'essai n°05.

N (tr/min)	Viscosité (cP)	%	E (s <sup>-1</sup> )	Z (dyne/cm <sup>2</sup> )
1.5	220000	7,1	0,00338188	9597,62094
3	111000	8,6	0,00676377	11625,2873
6	60200	10,2	0,01352754	13788,1315
12	31600	11,6	0,02705507	15680,6201



**Figure.21 :** Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'essai n°5.

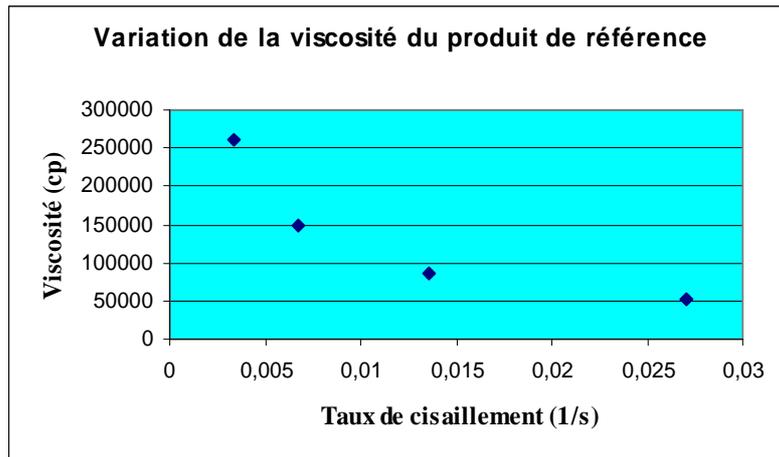


**Figure.22:** Rhéogramme d'essai n°5.

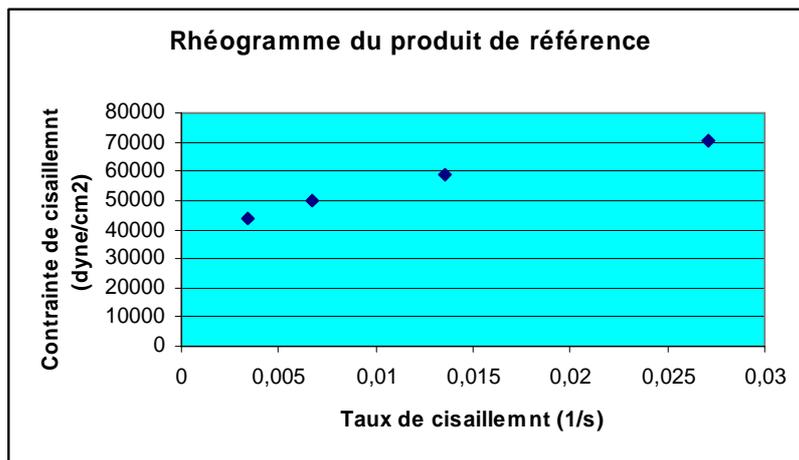
**Tableau.11 :** Résultats de l'analyse rhéologique du produit de référence.

N (tr/min)	Viscosité (cP)	%	E(s <sup>-1</sup> )	Z (dyne/cm <sup>2</sup> )
1.5	260000	32,5	0,00338188	43932,7719
3	148000	37	0,00676377	50015,7711
6	87000	43,5	0,01352754	58802,3255
12	51900	51,9	0,02705507	70157,2573

Viscosité		pH
BROOKFIELD RVT (0,5 trs/min)	BROOKFIELD LV-I+ (0,6 trs/min)	7,2
800000 centipoises	696000 centipoises	



**Figure.18 :** Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement du produit de référence.



**Figure.19:** Rhéogramme du produit de référence.

D'après les courbes précédentes, on peut identifier le comportement des gels préparés comme étant proche du comportement pseudo plastique ou rhéofluidifiant.

Aucune équation mathématique ne peut prétendre décrire exactement et rigoureusement le comportement rhéofluidifiant le plus général. De nombreuses équations ont été proposées ; nous présentons ci-après la plus intéressante et utilisée, il s'agit de la loi de puissance (*power law*), proposé par Ostwald en 1925, et qui a pour expression ;

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \dots \dots \dots (6)$$

Où n est un exposant à déterminer, dont la valeur est inférieure à 1, qui traduit l'écart avec le comportement Newtonien (indice d'écoulement) pour lequel n = 1, et où k est un coefficient à déterminer également (indice de consistance).

D'après cette loi, le coefficient de viscosité apparente  $\mu$  a pour expression :

$$\mu = k / \dot{\gamma}^{(1-n)} \dots\dots\dots (7)$$

Ce qui correspond à une fonction décroissante de  $\dot{\gamma}$ , de l'infini à zéro.

Quand on se réfère à la loi de puissance, on préfère tracer les rhéogrammes expérimentaux en coordonnées « log-log », car s'ils correspondent à une loi de puissance, ce seront des droites.

La loi de puissance nous permet d'écrire en effet :

$$\log \tau = \log k + n * \log \dot{\gamma} \dots\dots\dots (8)$$

La pente de la droite expérimentale permet de déterminer directement l'exposant « n », l'ordonnée à l'origine fournit la constante « k ».

Nous avons tracé les diagrammes relatifs à nos préparations « échelle log-log » (annexe n°4). D'après ceux-ci, on peut identifier le fluide par le calcul des constantes rhéologiques : k et n qui seront retenues comme des propriétés déterminantes de la nature du fluide. Nous avons résumé les résultats obtenus dans le tableau suivant:

**Tableau.12 : les valeurs de k et n.**

Essai n°	1	2	5	Produit de référence
n	0,1904	0,2514	0,2371	0,2259
k	5,2392	4,9592	4,5744	5,1956

➤ **Comparaison entre les formules :**

L'étude du comportement rhéologique des gels préparés ainsi du produit de référence (produit du marché) nous a permis de situer ce dernier par rapport aux formules.

D'après les valeurs de « k » et « n » qui caractérisent le comportement des gels préparés, nous remarquons que l'essai n°1 qui était sous dosé en Carbomère et en PVP et qui possède une grande viscosité (1040 Pa.s), possède aussi un indice de consistance plus élevé par rapport au produit de référence et les autres formules.

L'essai n°2 qui était sous dosé en Carbomère et sur dosé en PVP, possède un indice d'écoulement élevé par rapport au produit de référence et aux autres essais.

Généralement, les 3 essais étudiés et le produit de référence possèdent des valeurs de k et n très proches les unes aux autres ce qui nous permis de situer le produit du marché entre l'essai n°1 et l'essai n°2.

#### **IV. Conclusions et recommandations**

Ce travail avait pour objectif d'étudier la rhéologie d'un gel coiffant formulé à partir de deux ingrédients majeurs : un polymère acrylique en tant que gélifiant (le Carbomère934P) et un polymère vinylique comme un colloïde protecteur (le polyvinylpyrrolidone) tous deux d'origine industrielle.

D'autre part, les propriétés que nous avons cherchées à modéliser pour ce type de produits cosmétiques, une seule qui nous a permis d'identifier l'étude rhéologique des formules préparées, il s'agit de la viscosité car en cosmétologie, le comportement rhéologique est directement lié à la facilité de l'utilisation d'un produit.

Un plan de surface a été mis en œuvre pour étudier l'effet de chacun des ingrédients sur la viscosité des formules et un modèle mathématique traduisant cette propriété en fonction des concentrations est généré, ce qui permet d'optimiser les intervalles de concentration pour chaque ingrédient.

Ainsi, une étude du comportement rhéologique nous a permis d'identifier le comportement des gels préparés, et de proposer un modèle parmi les modèles classiques connus.

A travers les mesures que nous avons effectuées, il apparaît évident que l'effet du Carbomère est prépondérant pour conférer aux gels étudiés des caractéristiques pseudoplastiques alors que l'autre polymère (le colloïde protecteur) n'a aucun effet sur cette propriété.

Ce travail ouvre par conséquent des perspectives d'études très vastes sur l'élaboration des formules à l'échelle industrielle, en partant d'une formulation à l'échelle du laboratoire.

Il y a lieu de tenir compte des coûts de chaque ingrédient pour pouvoir faire des recommandations et proposer un compromis qualité/coût à l'Entreprise. Les coûts des matières premières ne nous ont pas été communiqués.

Rappelons que l'Entreprise n'a fourni aucun cahier des charges pour ce produit qu'elle compte développer et que des tests d'appréciation par un panel de personnes doivent d'être envisagés, ainsi que les résultats devront être communiqués à d'autres chercheurs pour compléter cette étude.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] Jean-Marie AUBRY Gilbert SCHORSCH. Formulation : Présentation générale Techniques de l'ingénieur, J 2 110 (1999)
- [2] Denomiche Nachida, Kass Djelloul, Ouali Amer, Denine Rachid, Elément de Cosmétologie, OPU, Alger (1989)
- [3] H.THIERS, Les cosmétiques, Masson, Paris (1986)
- [4] Bernard CABANE, Sylvie HENON, Liquides, solutions, dispersions, émulsions, gels, Belin, Paris (2003)
- [5] Marie-Claude MARTINI, Cosmetologie2, Masson, Paris (2002)
- [6] Jean PHALIPPOU et Laurent ROCON, Techniques de l'ingénieur, Elaboration des gels et des aérogels, J2230 (2004)
- [7] Hans MOLLET, Arnold GRUBENMANN, Formulation technology: emulsions, suspensions, solid forms, Walley-VCH (2001)
- [8] Maria Isabel BRICENO, Rheology of Suspensions and Emulsions, dans Pharmaceutical Emulsions and Suspensions (Série Drugs and the Pharmaceutical Sciences , vol 105), édité par Françoise Nielloud et Gilberte Marti-Mestres, Marcel Dekker (2000) pp 557-607.
- [9] G.COUARAZE et J.L.GROSSIORD, Initiation à la rhéologie, TEC et DOC, Paris (2000)
- [10] R.PERRIN et J.P.SHARFF, Chimie industrielle, Masson, Paris (1995)
- [11] R.DELOBEL, Mesure des caractéristiques rhéologiques des polymères thermoplastiques, Publication du Centre de Recherche et d'Etude sur les Procédés d'Ignifugation des Matériaux (CREPIM).(www.crepim.fr/documents/rheo.pdf)
- [12] Joel L. ZATZ, Gels, dans Pharmaceutical Dosage Forms: Disperse Systems, vol 2, 2ème édition, édité par Herbert A. Liberman, Martin M. Rieger et Gilbert S. Banker, Marcel Dekker (1996) pp 399-421.

- [13] Dennis MILLER et Matthias LOFFLER, Rheological effects with a hydrophobically modified polymer dans Colloids and surfaces, Elsevier (2006)
- [14] Hilda BUTLER, POUCHER'S: Perfums, Cosmetics and Soaps, 10<sup>ème</sup> édition, Kluwer Academic Publishers( 2000)
- [15] Louis HO TAN TAI, Détergents et produits de soins corporels, Dunod, Paris (1999)
- [16] D.F.WILLIAMS et W.H.SCHMILL, Chemistry & technologie of the cosmetics & toilettries industry, 2eme édition, Chapman and Hall (1996)
- [17] Site web: <http://www.pslc.ws/french/nvp.htm>
- [18] Jaques GOUPY, les plans d'expériences, Dunod, Paris (2005)

# Annexes

# Annexe.1

Fiches techniques des produits  
Chimiques

## Fiche technique de Carbomère : Carbopol 934 p

- **Formule chimique :**



Avec  $n=17361$

Masse molaire=1250.000g/mole,  $T_g=106^\circ\text{C}$ ,  $d = 1.22\text{g/cm}^3$

- **Type de produit :**

Polymère carboxy vinylique de haut poids moléculaire.

- **Dispersibilité dans l'eau :** Mouillage rapide si l'addition est faite lentement dans un vortex

- **Rhéologie :** Ecoulement plastique.

- **Stabilité en pH :** 5-11

- **Incompatibilités :**

Sensibles aux phénol, acides forts, certains adjuvants antimicrobiens, les niveaux élevés des électrolytes et aux polymères cationiques.

- **Solubilité :**

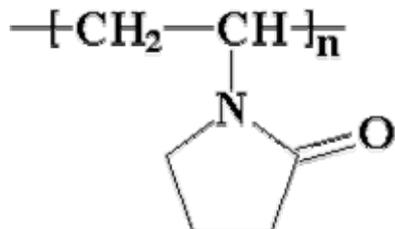
- Produit soluble dans l'eau, l'éthanol (95%), diméthylformamide et le méthanol.
- Non soluble dans l'acétone, diéthyléther, benzène.

- **Avantages :**

- Bon agent de suspension à pH 5.
- Non sujet à l'hydrolyse et à l'oxydation

## Fiche technique de PVP

- Nom chimique : Polyvinylpirrolidone.
- Formule chimique :



- **Description chimique :** Copolymère à base de vinylpirrolidone
- **Aspect :** poudre
- **Odeur :** inodore
- **Couleur :** blanche
- **Température de fusion :** 140°C
- **Solubilité dans l'eau :** plus de 300g/l
- **pH(à 100g/l H<sub>2</sub>O) :** 3-7
- **Point d'inflammabilité :** 215°C
- **Décomposition thermique :** de 140°C

## Fiche technique de D-Panthénol

- **Nom chimique** : Alcool D-panthothénylique.
- **Nom usuel** : provitamine B5.
- **Formule chimique** :  $C_9H_{10}NO_4$
- **Description** : liquide visqueux presque inodore - pouvant se cristalliser après un long stockage- légèrement hygroscopique.
- **Spécifications** :
  - Aspect : liquide presque incolore, inodore et de haute viscosité.
  - pH solution aqueuse 10% : 9-10,5
  - Indice de réfraction à 20°C : 1,497-1,501
- **Solubilité** :
  - Très soluble dans l'eau.
  - Bonne solubilité dans les alcools.
  - Partiellement soluble dans le chloroforme.
  - Peu soluble dans les éthers.
  - Insoluble dans grains et huiles.

# Annexe.2

Mesure de la viscosité à l'aide du  
viscosimètre rotatif BROOKFIELD  
RV

## **1. Objet et domaine d'application :**

La présente norme spécifie une méthode de détermination de la viscosité, appelée conventionnellement « Viscosité Brookfield ».

L'application de la présente norme à chacun des produits correspondant à son titre (liquides, émulsions, suspensions) exige l'existence d'un autre document prescrivant le mesurage de cette viscosité Brookfield RV et spécifiant les conditions particulières au produit concerné et en particulier le couple vitesse-mobile.

Ce document peut être l'un des suivants :

- a) Annexe à la présente norme particulière à un produit ou un groupe de produits (par exemple : annexe A consacrée aux liquides en général).
- b) Norme concernant la désignation ou la spécification d'un produit,
- c) Norme nationale ou contrat commerciale.

Les viscosimètres Brookfield PV permettent des mesurages de viscosité entre 0,02 Pa.s (20 cP) et 8000 Pa.s ( $8 \times 10^6$  cP).

## **2- Principe :**

Un mobile de forme cylindrique ou apparenté (disque), entraîné par un moteur synchrone, tourne à vitesse constante autour de son axe dans le produit en examen.

La résistance exercée par le fluide sur le mobile, résistance qui dépend de la viscosité du produit, provoque la tension d'un ressort spiral qui se traduit par le déplacement d'une aiguille sur un cadran.

La « viscosité Brookfield » est mesurée en multipliant la valeur de ce déplacement par un coefficient dépendant de la vitesse de rotation et des caractéristiques du mobile.

Les produits auxquels la présente norme est applicable sont généralement non newtoniens, et la viscosité mesurée dépend du gradient de vitesse auquel est soumis le produit pendant le mesurage.

Or, dans ces types de viscosimètre, le gradient de vitesse n'est pas le même en tous points du mobile. Donc pour les fluides non newtoniens, le résultat du mesurage n'est pas exactement celui d'une « viscosité à gradient de vitesse connu » d'où son appellation conventionnelle de « viscosité Brookfield RV ».

### 3- Appareillage :

3-1. Viscosimètre Brookfield d'un modèle RV (RVF, RVF-100 ou RVT), à choisir selon le produit étudié et la précision de mesure désirée.

Le principe détaillé de fonctionnement de cet appareil, sa description et les caractéristiques de ces trois types sont données dans l'annexe B.

Chaque viscosimètre est composé des éléments suivants :

- Corps du viscosimètre,
- Mobiles amovibles interchangeables au nombre de sept numérotés de 1 à 7 (le numéro 1 correspondant au plus gros), ces mobiles comportent sur leur axe un repère indiquant le niveau d'enfoncement dans le liquide, ils sont communs aux trois types de viscosimètres,
- étrier de garde, amovible.

Les vitesses de rotation utilisables dans les trois types de viscosimètres Brookfield RV sont les suivantes :

Type	Vitesse en TR/MIN						
RVF	2 4 10 20						
RVF-100	10 20 50						
RVT	100						
	0,5	1	2,5	5	10	20	50
	100						

Les formes et dimensions des mobiles sont telles que les viscosités Brookfield RV correspondant à une déviation maximale de l'aiguille sur le cadran en fonction de la vitesse, soient celles indiquées dans le tableau 1.

**Tableau.1- Viscosité BROOKFIELD**

Type de viscosimètre	Vitesse tr/min	Viscosité en Pa.s correspondant à l'échelle totale						
		Pour mobile n°						
		1 (gros)	2	3	4	5	6	7 (fin)
RVT, RVF-100	100	0,1	0,4	1	2	4	10	40
	50	0,2	0,8	2	4	8	20	80
RVF,RVT,RVF-100	20	0,5	2	5	10	20	50	200
	10	1	4	10	20	40	100	400
RVT	5	2	8	20	40	80	200	800
RVF	4	2,5	10	25	50	100	250	1000
RVT	2,5	4	16	40	80	160	400	1600
RVF	2	5	20	50	100	200	500	2000
RVT	1	10	40	100	200	400	1000	4000
	0,5	20	80	200	400	800	2000	8000

**Note :** 1Pas.s = 10<sup>3</sup> cP

Le réglage et l'étalonnage de ces viscosimètres sont normalement effectués par le fabricant.

Le contrôle de ce réglage et de cet étalonnage, qu'il est recommandé d'effectuer de temps en temps, peut être réalisé au moyen de liquides newtoniens de viscosité connue soit par les laboratoires utilisateurs, soit par les laboratoires officiels.

3-2. Bain d'eau, muni d'un thermostat permettant de maintenir le produit en examen à la température d'essai à  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$  près.

3-3. Appareillage annexe

3-3-1. Support, permettant de maintenir l'appareil et de déplacer le viscosimètre dans un plan vertical.

3-3-2. Bécher, de 90 à 92 mm de diamètre et 115 à 160 mm de hauteur.

3-3-3. Thermomètre, gradué en  $0,1^{\circ}\text{C}$  pour mesurer la température du produit à l'essai.

4- Choix de la vitesse et du mobile :

Choisir le couple vitesse-mobile en fonction de la valeur de la viscosité à mesurer, de la précision désirée et du gradient de vitesse envisagé.

Il est obligatoire de faire ce choix de telle façon qu'aucune mesure ne corresponde de moins de 20% ou plus de 95% de l'échelle totale. Cependant afin d'obtenir la meilleure précision, il est conseillé de se limiter l'écart 45à95%.

**Note :** Si l'on veut comparer entre elles des viscosités de produits non newtoniens, il est indispensable d'utiliser pour ces mesures le même couple vitesse-mobile, même si la précision d'une des mesures en est fortement diminuée.

Le choix de la vitesse entraîne automatiquement le choix d'un ou plusieurs types d'appareils. A ce propos, il est recommandé d'utiliser si possible les vitesses de 10 ou 20tr/min, seules vitesses communes aux trois types.

A noter que le type RVF a une limite inférieure voisine de 0,1 Pa.s (100cP), tandis que les types RVF-100 et RVT ont une limite inférieure voisine de 0,02 Pa.s (20 cP).

La manière de faire ce choix du couple vitesse-mobile doit être obligatoirement spécifiée dans le document qui prescrit le mesurage (voir chapitre1). Ce choix pourra être fait en fonction de la viscosité Brookfield annoncée au cherchée, en utilisant par exemple le tableau 1 et en se rappelant que l'étendue de mesure la plus favorable est comprise entre 45 et 95% de l'échelle totale.

## **5- Mode opératoire**

- Monter le viscosimètre, muni de son étrier de garde, sur son support.
- Remplir le bécher (3-3-2) avec le produit, en ayant soin de ne pas introduire du bulles d'air, puis le placer dans le bain d'eau thermorégulé à 0,2°C près, pendant un temps suffisant pour qu'il arrive assez près e la température désirée. Si le produit comporte des matières volatiles ou est hygroscopique, avoir soin de bien boucher le bécher pendant cette mise en température.
- Monter le mobile choisi sur l'axe de l'appareil en tenant fixe cet axe et en visant le manchon d'assemblage.
- Le bécher étant toujours dans le bain d'eau, abaisser l'appareil sur son support de telle sorte que le mobile soit immergé dans le liquide jusqu'au bas du repère figurant sur son axe. Vérifier la verticalité de cet axe au moyen du niveau à bulle et introduire le thermomètre (3-3-3) dans le produit.

- Attendre que la température du produit soit comprise dans les limites prescrites.
- Mettre le moteur en marche et passer à la vitesse désirée en respectant les indications du constructeur.
- Débloquer l'aiguille et laisser l'ensemble jusqu'à ce que l'aiguille ait atteint une position stable vis-à-vis du cadran (d'ordinaire en 5 à 10s).

**Note** : Si l'aiguille ne reste pas vraiment stable, mais se déplace lentement sur le cadran, cela indique souvent que l'on a affaire à un produit thixotrope ou rhéopexe. Le document qui prescrit le mesurage doit alors indiquer s'il faut noter la position de l'aiguille après un temps défini ou bien après stabilisation de l'aiguille.

Il est aussi possible de construire la courbe de la viscosité en fonction de la durée de rotation.

Bloquer l'aiguille et arrêter le moteur, de façon à pouvoir faire la lecture.

Lire sur le cadran la valeur obtenue en appréciant le quart d'unité de graduation (0,25). Le cadran est gradué en demi unités).

Remettre le moteur en marche et refaire un autre mesurage.

Continuer le mesurage jusqu'à obtention de deux valeurs consécutives ne différant pas de plus de 3% (sauf indications différentes des documents particuliers prévus au chapitre 1).

Prendre la moyenne de ces deux valeurs.

## 6- Expression des résultats

Calculer la viscosité Brookfield RV, en pascals secondes, du produit en examen, au moyen de la formule :

$$\frac{K \times I}{1000}$$

Où

K est un coefficient dépendant du couple vitesse-mobile utilisé et qui est indiqué dans le tableau 2,

I est la moyenne des deux valeurs lues sur le cadran.

**Tableau 2 – Coefficient k (échelle 0 à 100)  
Pour chaque couple vitesse-mobile**

Vitesse tr/min	Coefficient k pour mobile n°						
	1	2	3	4	5	6	7
100	1	4	10	20	40	100	400
50	2	8	20	40	80	200	800
20	5	20	50	100	200	500	2000
10	10	40	100	200	400	1000	4000
5	20	80	200	400	800	2000	8000
4	25	100	250	500	1000	2500	10 000
2,5	40	160	400	800	1600	4000	16 000
2	50	200	500	1000	2000	5000	20 000
1	100	400	1000	2000	4000	10 000	40 000
0,5	200	800	2000	4000	8000	20 000	80 000

Exprimer les résultats avec trois chiffres significatifs en indiquant, non seulement la viscosité Brookfield RV, mais aussi le couple vitesse mobile selon l'exemple suivant :

Viscosité Brookfield RV (20,3) = 4,25 Pa.s

$$(1 \text{ Pa.s} = 10^3 \text{ cP})$$

**Note :** Si le mesurage a été fait dans les conditions décrites dans la note du chapitre 5 (produits thixotropes ou rhéopexes), suivre les indications des documents indiqués au chapitre 1.

### 7- Procès verbal d'essai

Le procès verbal d'essai doit mentionner les indications suivantes :

- a) la désignation du produit soumis à l'essai ;
- b) la température d'essai,
- c) le modèle de viscosimètre utilisé ;
- d) la ou les valeurs de la viscosité Brookfield RV calculées .

## Annexe A

### Application générale aux liquides

#### A-1 Domaine d'application

La présente annexe doit être utilisée pour la détermination chaque fois qu'aucune indication contraire n'est donnée.

#### A-2 Choix de la vitesse et du mobile

A-2-1 Si l'on connaît approximativement la valeur de la « Viscosité Brookfield » à mesurer, choisir le couple vitesse-mobile dans le tableau suivant, établi de telle sorte que l'on utilise, dans tous les cas, les vitesses de 10 et 20 tr/min, seules vitesses communes aux trois types de viscosimètres RV.

A.2-2 Si l'on ne connaît pas la valeur de la viscosité à mesurer, faire des mesurages en essayant successivement les différents couples vitesses- mobile indiqués dans le tableau, en commençant par celui correspondant à une viscosité nettement supérieure à la valeur réelle afin de ne pas détériorer l'appareil.

Choisir le couple donnant la plus grande déviation, au plus égale à 95% de l'échelle totale.

Viscosité Brookfield RV en Pa.s	De à exclus	0,20 0 0,47 5	0,47 5 0,95 0	0,95 0 1,90	1,9 0 3,8 0	3,8 0 4,7 5	4,7 5 9,5 0	9,5 0 19, 0	19, 0 38, 0	38, 0 47, 5	47, 5 95, 0	95, 0 190 40	19 0 40 0
Vitesse tr/min		20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10
n° du mobile		1	1	2	2	3	3	5	5	6	6	7	7

**Note :** 1Pa.s = 10<sup>3</sup>

## **Annexe B**

### **Principe, description caractéristique des viscosimètres**

#### **BROOKFIELD RV**

##### **B-1 Principe de fonctionnement :**

Le viscosimètre comporte un moteur synchrone qui entraîne, par l'intermédiaire d'une boîte de vitesse, un axe vertical.

Ce premier axe vertical entraîne, par l'intermédiaire d'un ressort spiral, un deuxième axe (inférieur), dans le prolongement du premier. A ce deuxième axe est fixé un mobile amovible immergé dans le liquide à l'essai.

Les deux axes tournent donc à la même vitesse mais, lorsque le mobile est immergé, ils prennent l'un par rapport à l'autre un décalage angulaire qui dépend de la résistance qu'oppose le liquide à la rotation du mobile, c'est-à-dire de la viscosité du liquide .

Ce décalage est mesuré au moyen d'une aiguille horizontale, solidaire de l'axe mobile, aiguille qui se déplace sur un cadran horizontal solidaire du premier axe et qui tourne donc avec cet axe. L'aiguille correspond au zéro du cadran lorsque le mobile tourne dans l'air.

Vu la difficulté de lecture pendant que tourne l'ensemble aiguille cadran un dispositif de blocage cadran aiguille permet de faire commodément la lecture après arrêt du moteur.

##### **B-2 Description sommaire :**

Le corps du viscosimètre est équipé d'un interrupteur électrique, d'un moteur synchrone, d'une boîte de vitesse avec commande de changement de vitesse, d'un ressort spiral, d'un cadran et d'une aiguille et d'un dispositif de blocage cadran aiguille.

Les mobiles amovibles interchangeables se présentent sous forme de cylindres ou de disques de métal poli montés sur un axe. Ils peuvent être utilisés sur les trois modèles de viscosimètres.

L'étrier de garde est constitué par une lame de forme en « U » protégeant les mobiles.

##### **B-3 Caractéristiques :**

**B-3-1** Corps du viscosimètre.

**B-3-1-1** Vitesse de rotation des mobiles 4 ou 8 vitesses, selon le modèle (Voir3.1).

**B-3-1-2** Graduation du cadran de 0 à 100, en demi divisions.

**B-3-1-3** Couple de torsion du ressort spiral pour déviation totale du cadran : 7187 dyne- cm<sup>2</sup>  
(718.7  $\mu$ N.m).

**B-3-2 Mobiles amovibles interchangeables :**

Les valeurs des dimensions résultant de la conversion des valeurs en inches et le nombre de leurs chiffres significatifs ne préjugent pas de la précision avec laquelle elles sont données.



**Le viscosimètre BROOKFIELD RVT**

# Annexe.3

Mesure de la viscosité à l'aide du  
viscosimètre rotatif  
BROOKFIELD DV-I+

# Mesure de la viscosité à l'aide du viscosimètre BROOKFIELD DV-I+



## ➤ Mesure de la viscosité du fluide :

Pour un élément donné (spindle : S64, S62), on fait varier les vitesses de rotation RPM selon l'échelle prédéfinie et pour chaque vitesse en lit sur l'écran deux valeurs. La première correspond à la viscosité du fluide et la seconde définie le taux de cisaillement.

Le vitesse de déformation (shear rate) est définie par la formule :

$$\gamma^* = \frac{2 \cdot R_c^2 \cdot R_b^2 \cdot \omega}{\chi^2 (R_c^2 - R_b^2)}$$

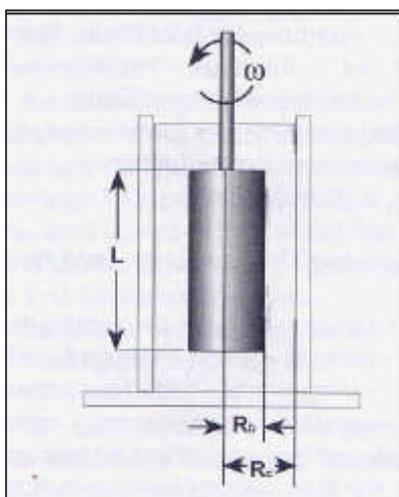
Avec

$\omega = 2\pi n / 60$

$R_c$  = rayon du contena

$R_b$  = rayon de l'élément choisi

$\chi$  = la position à laquelle on désire calculer a viscosité.



**Figure n°1 : Le spindle utilisé pour le viscosimètre**

Pour plus de détail, se référer au fascicule « more solutions to sticky problems » page 21/

➤ **Mesures du taux de cisaillement :**

Le taux de cisaillement (shear stress) est exprimé par la formule :

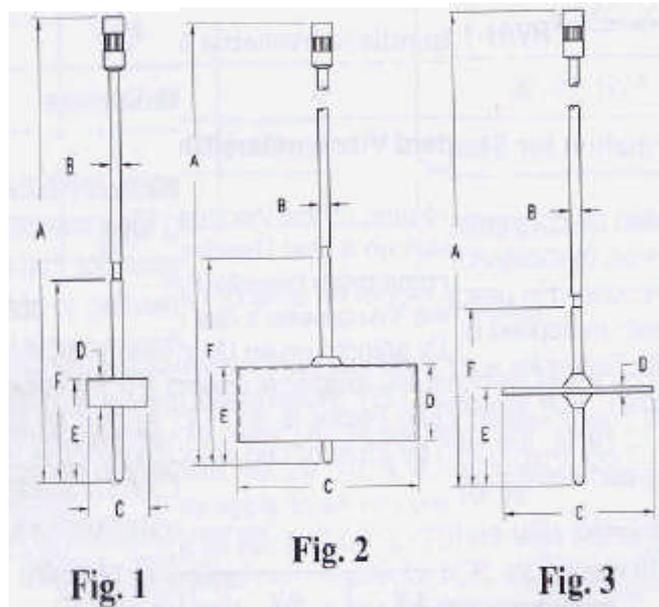
$$\tau = \frac{M}{2\pi R_b^2 L}$$

M : moment de cisaillement = °/°\*673,7

L : hauteur de l'élément

Les tableaux à partir des quels nous avons extraits les constantes relatives aux mobiles :  
(Réf. Page 32 et 33 de « More solutions to sticky problems »)

Spindle	figure	C-Diameter	D	E	F
#21 LV	1	.7370 (18.72)	.270(6.86)	1.000(25.4)	1.969(50.0)
#3 LV	1	.4970 (12.6)	.4970 (1.78)	1.007(25.6)	1.969(50.0)
#1 RV	2	2.2150(56.26)	.885(22.48)	1.062(26.97)	2.406(61.12)
#1 H	2	2.2150(56.26)	.908(23.06)	1.062(26.97)	2.406(61.12)
#2 RV	3	1.8477(46.93)	.063(1.65)	1.062(26.97)	1.938(9.21)
#2 H	3	1.8550(47.12)	.063(1.65)	1.062(26.97)	1.938(9.21)
#3 RV/H	3	1.3658(34.69)	.063(1.65)	1.062(26.97)	1.938(9.21)
# 4 RV/H	3	1.0748 (27.3)	.063(1.65)	1.062(26.97)	1.938(9.21)
#5 RV/H	3	.8324 (21.14)	.063(1.65)	1.062(26.97)	1.938(9.21)
#6 RV/H	1	.5757 (14.62)	.063(1.57)	1.188(30.17)	1.938(9.21)



**Figure n°2 : Les différents types de Spindles**

➤ **Cylindrical Spindle Factors and Shear Rates:**

Spindle	LV	RV**	HA**	HB**	Shear Rate (sec-1)
#1LV	72/N**	780/N	1560/N	6240/N	0.22.N
#2LVCYL	330/N**	3350/N	6700/N	26.8M/N	0.212N
#3LVCYL	1200/N*	12.9M/N	25.8M/N	103.2M/N	0.210N
#4LV	6000/N*	64M	128M/N	512M/N	0.209N
#5LV	12M/N*	128M/N	256M/N	1024M/N	0.209N
#7RV/H	3750/N*	40M/N	80M/N	320M/N	0.209N

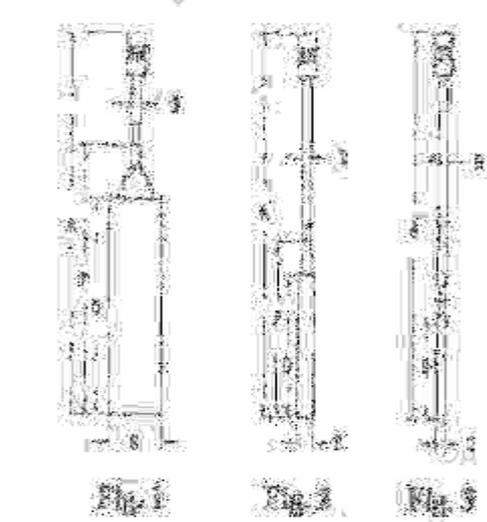
N= RPM M=1000 +=Optional Item

\*\* Factors are for readings made without using the guardelg

➤ **Cylindrical Spindle Dimensions:**

Spindle	Figure	C-Diameter	D	F
#1LV	1	0.7418(18.84)	2.563(65.1)	3.188(80.97)
#2LVCYL	1	0.4037(10.25)	2.124(53.95)	2.624(66.65)
#3LVCYL	2	0.2315(5.88)	1.688(42.86)	2.094(53.19)
#4LV	3	0.1250(3.2)	1.221(31.01)	N/A
#5LV	3	0.1250(3.2)	0.536(13.61)	N/A
#7RV/H	3	0.1250(3.2)	1.983(50.37)	N/A

Dimensions are in inches (mm). Dimension A is 4,531(115)  
On LV spindles; 5,250(133) on RV/H spindles.  
Dimension B is .125(3.2) on all spindles.



**Figure n°3 :** Les différents types de Spindles.

# Annexe.4

