



**HAL**  
open science

# Étude du lien entre le rendu visuel macroscopique et l'organisation microscopique d'un fond de teint

Aurore Bournigault-Nuquet

► **To cite this version:**

Aurore Bournigault-Nuquet. Étude du lien entre le rendu visuel macroscopique et l'organisation microscopique d'un fond de teint. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLET029 . tel-03143283

**HAL Id: tel-03143283**

**<https://pastel.hal.science/tel-03143283>**

Submitted on 16 Feb 2021

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

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



**THÈSE DE DOCTORAT**

**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à l'ESPCI Paris – Ecole Supérieure de Physique et  
Chimie Industrielles de Paris

**Etude du lien entre le rendu visuel macroscopique et  
l'organisation microscopique d'un fond de teint**

Soutenue par

**Aurore BOURNIGAUULT-  
NUQUET**

Le 02 octobre 2019

Ecole doctorale n° 388

**Chimie physique et chimie  
analytique de Paris Centre**

Spécialité

**Physico-chimie**

**Composition du jury :**

Rémi, CARMINATI  
Professeur, ESPCI Paris

*Président du jury*

Véronique, SCHMITT  
Directeur de recherche,  
Université de Bordeaux CNRS

*Rapporteur*

Ludovic, PAUCHARD  
Directeur de recherche,  
Université Paris-Sud CNRS

*Rapporteur*

Jean, BAUDRY  
Directeur de recherche,  
ESPCI Paris CNRS

*Directeur de thèse*

Confidentielle jusqu'au 31 décembre 2020



---

## Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Jean Baudry, mon directeur de thèse. J'ai pu apprécier durant ces trois années ses qualités scientifiques mais aussi humaines. Toujours agréable et souriant, parfois un peu moqueur, il a su me transmettre sa démarche scientifique et également me rassurer dans les moments de doutes. Il a été un pilier au quotidien au cours de cette thèse.

Je remercie également Jérôme Bibette de m'avoir fait confiance en m'accueillant dans son laboratoire. C'était un honneur de travailler avec lui. Au cours de nos nombreuses discussions, j'ai beaucoup appris, d'un point de vue scientifique et sur les compétences transverses nécessaires dans le milieu professionnel.

Je souhaite ensuite remercier Sandrine Couderc, qui a suivi et encadré ce projet chez Chanel avec beaucoup d'enthousiasme et de rigueur. C'est l'intérêt qu'elle y a porté qui m'a permis de connecter deux mondes différents et d'en tirer beaucoup d'apprentissages.

Merci également aux membres du jury, d'avoir pris le temps d'examiner mon travail.

Je souhaite par ailleurs remercier l'ensemble de l'équipe Chanel, qui m'a accueillie et accompagnée. Merci à Cédric Begon et Christian Mahé pour m'avoir fait confiance au départ de ce projet. Merci à Nathalie Volpe, qui a porté un grand intérêt à ce projet. Merci également à Alexandre Lauer, qui m'a chaleureusement accueillie dans son équipe. Je remercie grandement Axelle, pour son aide et pour ses discussions scientifiques, toujours intéressées, intéressantes et pertinentes. Je remercie également toute l'équipe T&P / PPI : Oriana, Mathieu, Andreia, Astrid, et notamment Sarah et Philippe qui m'ont transmis leur savoir-faire formulatoire. Je remercie enfin les personnes avec qui j'ai pu interagir occasionnellement mais toujours chaleureusement : Odile F., Sarah A., Victor M., Aurélie B., Marie B., Fanny L., Catherine D., Merryl B.

Je tiens évidemment à remercier l'ensemble du laboratoire des colloïdes et matériaux divisés.

A commencer par Florence pour tout ce qu'elle fait pour nous au laboratoire. Mais pas seulement. Je la remercie de s'être ouverte à moi au cours de discussions plus personnelles, toujours bienveillantes.

Merci également à Abdul, à la fois pour son travail très consciencieux qui m'a

---

permis d'obtenir des résultats prometteurs et pour l'attention qu'il porte aux autres.

Merci à Isa pour les séances de ciné et les discussions sur la vie, à Hélène pour sa bonne humeur et son naturel, à Pablo pour m'avoir prêté son bureau le temps de la rédaction, à Wilfried pour le soleil qu'il amène avec son accent chantant, à Danial pour sa bonne humeur et ses blagues internationales, à Wafa pour les pauses Kit-Kat dans le bureau, à Eren pour sa gentillesse et son lot de surprises, à Magda d'être elle-même, pétillante et souriante et à Arthur V. pour sa sincérité. Merci à ceux qui m'ont accueillie et qui sont maintenant partis vers de nouveaux horizons : Mathieu, Edouard, Gwen, Erwan, Klaus et Mira, et à ceux avec qui je n'ai pas assez discuté JB, Ankur, Sylvie, Guilhem, Paul, Nicolas, Bernard, Arthur G.

Je tiens particulièrement à remercier ceux qui m'ont supportée et soutenue durant la période difficile de fin de thèse. Bettina, mon « evil twin », habillées pareil, dijonnaises pareil, docteurs pareil. Merci pour tous les rires et discussions. Jessica, pour sa gentillesse, sa bienveillance et son riz gluant. Et enfin merci à Jérôme et Léo simplement d'être là, au laboratoire, au bar, au sport, n'importe où.

Enfin, bonne chance aux nouveaux arrivants Claire, Nathan et Sariyeh pour profiter de tous les petits plaisirs de la thèse !

Bref, c'était cool de partager des déjeuners, des raclettes, des BBQ, et même parfois des bières avec vous tous.

Je remercie enfin tous mes proches, de plus ou moins longue date, de plus ou moins loin, qui prennent soin de moi et qui me permettent d'être là maintenant. Je remercie mes parents de m'avoir permis et même encouragé à aller si loin. Merci à ma sœur d'être ce petit coquelicot qui apporte une petite touche de délicatesse et de romantisme dans mon monde rustre et cynique. Merci à Maxime, Pierre, Théo et Kevin, mais aussi Jérôme à l'autre bout de la France et maintenant Cécile, pour toutes les escapades de la réalité qui rendent la vie plus douce. Merci à mes copines, d'ici ou d'ailleurs, sur qui je peux toujours compter : Hélène, Juliette, Léa, Aurélie, Nathalie, Justine, Anne-Gaëlle, Marine, Camille B. Et Juliette, ça y est, on a fini les études !

Et enfin merci à Nicolas d'être présent au quotidien pour partager avec moi tous les moments de la vie.





# Introduction

En accord avec les problématiques sociétales et environnementales, l'industrie cosmétique connaît depuis quelques années une révolution. En plus de l'efficacité du produit, le soin des consommateurs est devenu particulièrement important. Une réelle volonté de proposer des produits sains, naturels et biodégradables s'est développée. Pour satisfaire aux nouvelles exigences, les produits doivent être revisités tout en gardant leur efficacité. Le maquillage n'échappe pas à cette tendance.

Parmi les produits de maquillage, le fond de teint est privilégié. En effet, il est porté tous les jours, toute la journée, sur le visage. Sa fonction principale est esthétique. Appliqué en film mince sur la peau, sa couleur doit être adaptée à la carnation du consommateur et également stable tout au long de la journée. D'autres effets peuvent être recherchés tels que la brillance ou la matité, la luminosité et la couvrance. Le dosage de ces propriétés optiques est parfois subtil. Par exemple le fond de teint doit être suffisamment transparent pour être naturel mais assez couvrant pour masquer les imperfections. De plus, d'autres critères sont demandés : une sensorialité agréable, une tenue dans le temps et une protection de la peau. Pour répondre à ce cahier des charges exigeant, le savoir-faire entretenu par l'industrie cosmétique ainsi que la connaissance scientifique reconnue permettent d'obtenir des produits de qualité grâce à un mélange d'une vingtaine d'ingrédients. Le choix de ces ingrédients et la manière de les incorporer sont primordiaux.

Le fond de teint est donc un produit complexe dans sa composition et dans son utilisation. Par conséquent, le revisiter n'est pas un travail aisé. Afin de proposer des produits innovants, l'industriel souhaite maîtriser notamment les propriétés optiques des fonds de teint. L'approche actuellement utilisée consiste à évaluer de nouveaux ingrédients dans un produit complet. Des mesures *in vitro* et *in vivo* permettent de comparer les échantillons entre eux et de corréler les effets optiques aux ingrédients incorporés. Toutefois, la prédiction des effets attendus reste extrêmement compliquée. Dans ce travail, une nouvelle démarche est proposée pour répondre à cette problé-



matique : la déformulation pas à pas de ce système complexe pour la compréhension des phénomènes physico-chimiques et optiques. **L'objectif de cette thèse est de relier les propriétés optiques du fond de teint à l'organisation du matériau à l'échelle des ingrédients.**

### Plan du manuscrit

Dans le **chapitre 1**, la dimension cosmétique du fond de teint est présentée. Nous nous intéresserons notamment au savoir-faire de formulation et à l'expertise sensorielle qui permettent d'obtenir ce produit complet et complexe. Les problématiques industrielles qui persistent seront ensuite détaillées.

Dans le **chapitre 2**, le système d'étude sera présenté, ainsi que son procédé de formulation et le protocole de mesures optiques. Le fond de teint sera ensuite déformulé, c'est-à-dire que les ingrédients seront progressivement retirés du système. Les propriétés optiques de chaque système sont ensuite mesurées sur films secs et au cours du temps. Cette approche permet de décorréler les interactions entre les ingrédients et de mettre en évidence leur rôle optique.

Dans le **chapitre 3**, l'organisation microscopique de films minces sera étudiée, en particulier pour des films d'émulsion. Cette étude permet d'observer une nouvelle forme d'instabilité : dans certaines conditions, des craquelures apparaissent dans un film mince d'émulsion à l'évaporation de la phase interne. Des modèles qualitatifs sont proposés pour expliquer ces résultats.

Dans le **chapitre 4**, le fond de teint sera progressivement reformulé. Cette étape permet d'une part d'observer l'organisation des particules, notamment à l'évaporation de l'émulsion. D'autre part, cette organisation microscopique est reliée aux effets optiques macroscopiques. Deux mécanismes sont ainsi identifiés comme responsables de l'évolution temporelle des propriétés optiques du fond de teint.

Grâce à ces résultats, dans le **chapitre 5**, deux solutions sont proposées pour stabiliser les propriétés optiques du fond de teint dans le temps.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>1 Le fond de teint</b>	<b>9</b>
1.1 Définition cosmétique . . . . .	9
1.1.1 Cahier des charges . . . . .	9
1.1.2 Analyse sensorielle . . . . .	11
1.2 Formulation . . . . .	11
1.2.1 Choix des ingrédients . . . . .	11
1.2.2 Incorporation des ingrédients . . . . .	15
1.3 Mesures optiques . . . . .	16
1.4 Problématiques . . . . .	20
<b>2 Rôle optique de chaque ingrédient</b>	<b>23</b>
2.1 Fond de teint d'étude . . . . .	23
2.2 Mesures optiques . . . . .	27
2.2.1 Principe de la mesure . . . . .	27
2.2.2 Protocole . . . . .	29
2.2.3 Mesure sur le fond de teint . . . . .	30
2.3 Déformulation . . . . .	31
2.3.1 Formules étudiées . . . . .	31
2.3.2 Mesures optiques sur systèmes secs . . . . .	33
2.4 Rôle optique des pigments . . . . .	35
2.5 Rôle optique des charges . . . . .	39
2.5.1 Mesures de rugosité . . . . .	40
2.5.2 Conséquence optique de la rugosité . . . . .	41
2.5.3 Discussion . . . . .	42
2.6 Evolution temporelle des propriétés optiques . . . . .	44
2.6.1 Fond de teint . . . . .	44
2.6.2 Impact de l'eau . . . . .	46

2.6.3	Mesures d'évaporation . . . . .	47
<b>3</b>	<b>Organisation en film mince</b>	<b>51</b>
3.1	Etat de l'art . . . . .	51
3.1.1	Démouillage . . . . .	52
3.1.2	Mouvements de convection . . . . .	53
3.1.3	Effets capillaires d'immersion . . . . .	55
3.1.4	Craquelures . . . . .	56
3.2	Organisation d'un film mince d'émulsion . . . . .	59
3.2.1	Observations . . . . .	59
3.2.2	Quantification . . . . .	60
3.2.3	Evaporation . . . . .	63
3.2.4	Comparaison à la littérature . . . . .	64
3.3	Rôle de l'adhésion de l'émulsion . . . . .	67
3.3.1	Définition . . . . .	67
3.3.2	Formulation d'une gamme d'émulsions adhésives . . . . .	70
3.3.3	Caractérisation . . . . .	74
3.3.4	Observations en film mince . . . . .	77
3.4	Discussion . . . . .	80
<b>4</b>	<b>Reformulation</b>	<b>89</b>
4.1	Organisation dans l'émulsion modèle . . . . .	89
4.1.1	Pigments . . . . .	90
4.1.2	Pigments et charges . . . . .	92
4.1.3	Toutes les particules . . . . .	93
4.1.4	Impact de la fraction volumique . . . . .	94
4.2	Impact sur les propriétés optiques . . . . .	96
4.2.1	Rôle de l'adhésion . . . . .	97
4.2.2	Rôle des charges . . . . .	98
4.2.3	Modèle optique . . . . .	100
4.3	Retour au fond de teint . . . . .	105
4.3.1	Organisation des pigments . . . . .	105
4.3.2	Toutes les particules . . . . .	109
<b>5</b>	<b>Solutions proposées</b>	<b>113</b>
5.1	Émulsion non adhésive . . . . .	113
5.1.1	Choix des émulsions . . . . .	113
5.1.2	Formules complètes . . . . .	115

5.1.3	Propriétés optiques . . . . .	117
5.2	Pigments encapsulés . . . . .	118
5.2.1	Concept . . . . .	118
5.2.2	Formulation des billes . . . . .	119
5.2.3	Formule complète . . . . .	122
5.2.4	Organisation en film mince . . . . .	123
5.2.5	Propriétés optiques . . . . .	124
5.3	Conclusion . . . . .	125
	<b>Conclusion générale</b>	<b>127</b>
	<b>A Système colorimétrique Lab</b>	<b>133</b>
	<b>B Déformulation</b>	<b>135</b>
	<b>C Sédimentation</b>	<b>139</b>
	<b>D Systèmes reformulés</b>	<b>145</b>
	<b>E Effets capillaires</b>	<b>149</b>
	<b>F Solution 1 : émulsion non adhésive</b>	<b>153</b>

## TABLE DES MATIÈRES

---

# Chapitre 1

## Le fond de teint

Le fond de teint est un produit cosmétique complet et complexe, dans sa composition et dans son utilisation. Dans ce premier chapitre, le cahier des charges exigeant est détaillé. Pour y répondre, l'expertise formulatoire permet une association d'ingrédients pertinente et les mesures physiques apportent des informations sur les propriétés optiques. Ce savoir-faire soulève toutefois des problématiques industrielles non résolues. Nous présenterons la démarche appliquée pour tenter d'y répondre.

### 1.1 Définition cosmétique

#### 1.1.1 Cahier des charges

Le fond de teint est un produit cosmétique phare car il vise à être porté quotidiennement, tout au long de la journée, généralement sur le visage. La consommatrice choisit donc soigneusement ce produit privilégié selon de nombreux critères, qui sont souvent personnels, tels que la nature de sa peau, ses goûts, ses activités, ... Le cahier des charges se doit donc d'être exigeant et multifactoriel [1].

L'esthétique est l'objectif principal du fond de teint. La consommatrice souhaite sublimer l'aspect visuel de sa peau en masquant les imperfections, telles que les taches, les pores et les rides, tout en gardant un teint lumineux et naturel (voir figure 1.1). Pour ce faire, la teinte est le premier critère. Pour obtenir un effet naturel, il est important de choisir une teinte proche de sa carnation, et que cette teinte reste stable au cours du temps et sous tous les éclairages, naturels et artificiels. Certains autres aspects peuvent être plus subtils. Par exemple, le produit doit être à la fois transparent pour permettre de voir la peau et ainsi privilégier un rendu naturel, mais également suffisamment couvrant pour masquer les imperfections. Le bon dosage de ces aspects paradoxaux permettra l'obtention d'un teint parfait. Par ailleurs, les critères esthétiques peuvent

dépendre des cultures. Par exemple, l'aspect brillant sera globalement recherché par les femmes américaines, tandis que les femmes européennes préfèrent un aspect plus mat. En Asie, les consommatrices souhaitent quant à elles blanchir leur teint.



FIGURE 1.1 – Illustration d'un maquillage de teint lumineux et naturel [2]

De plus, le fond de teint doit persister sur la peau toute la journée, c'est-à-dire sur une durée de 5 à 16 heures. L'efficacité dite "longue durée" est donc également une caractéristique importante. Cela signifie que le fond de teint doit être résistant à la transpiration et au sébum d'une part, à la pluie et aux larmes d'autre part, mais également aux frottements mécaniques, d'un mouchoir par exemple. En plus de cela, le produit doit pouvoir être retiré à la fin de la journée.

Si le rendu optique détermine le choix de la consommatrice, sa fidélisation dépendra principalement de la sensorialité à la prise et l'application du produit. La texture (fluide, mousse, crème, ...) est donc un aspect primordial. Elle apportera un toucher doux, léger et frais, préféré par exemple à une application grasse et huileuse. Cette sensorialité dépend des ingrédients et de la manière dont ils sont incorporés.

Ces ingrédients sont soigneusement choisis également pour prendre soin de la peau de la consommatrice. Dans le domaine du maquillage, s'ils n'ont pas pour vocation de pénétrer dans les couches profondes de la peau, ils doivent tout de même respecter les couches superficielles. Depuis quelques années, une vigilance particulière est accordée à l'origine des ingrédients et leurs effets sur la peau de la consommatrice. Dans cette optique, le choix des ingrédients cosmétiques est fermement encadré par la réglementation.

Enfin, les dernières tendances proposent souvent des effets de soin dans les produits de teint pour le bien-être de la consommatrice. Les plus fréquents sont l'hydratation, l'anti-âge ou la protection solaire. De cette façon, le produit appliqué est multi-fonction.

Pour chaque fond de teint, il est nécessaire de vérifier le respect de ce cahier des charges. Les aspects réglementaires et toxicologiques sont étudiés en amont de la fabrication. Les critères visuels et sensoriels sont principalement validés par une analyse sensorielle.

### 1.1.2 Analyse sensorielle

Les analyses sensorielles sont réalisées par un panel expérimenté. Les membres de ce panel testent le produit selon un protocole standardisé d'application sur leur visage et notent sur une échelle quantifiée différents critères :

- à la prise du produit : fluidité, effet gras, ...
- à l'application du produit : facilité d'étalement, fraîcheur, uniformité d'étalement, ...
- l'aspect visuel : couvrance, matité, lissant, ...
- après l'application : collant, transfert, stabilité de la couleur, ...

Les résultats de ces études sont traités par analyse statistique pour conclure sur l'accord avec le cahier des charges.

L'obtention d'une sensorialité agréable et d'un rendu visuel esthétique est possible grâce à un grand savoir faire expérimental des formulateurs et formatrices.

## 1.2 Formulation

Les fonds de teints sont composés en moyenne d'une quinzaine d'ingrédients. Il est très difficile de prévoir précisément le résultat de l'association des tous ces éléments. La formulation est l'art de choisir et d'associer les éléments entre eux afin d'obtenir les effets optiques et sensoriels recherchés.

### 1.2.1 Choix des ingrédients

Les ingrédients principaux du fond de teint sont les pigments, qui apportent la couleur, et les huiles qui permettent de maintenir les pigments dans la couche de fond de teint. Afin d'obtenir des effets sensoriels agréables, de l'eau et des poudres appelées charges peuvent être ajoutées. Le choix de ces ingrédients est détaillé dans ce paragraphe, d'après la référence [3].



### Phase pigmentaire

Les pigments sont les éléments majeurs du fond de teint car ils permettent de contrôler la teinte (voir figure 1.2).



FIGURE 1.2 – Différentes teintes d'une gamme de fond de teint

Il s'agit de poudres colorées, le plus souvent des oxydes métalliques, de taille sub-micronique. Pour les teintes claires, le dioxyde de titane est généralement choisi comme pigment blanc pour apporter de la luminosité et des oxydes de fers, jaunes, rouges et noirs, permettent d'ajuster la teinte (voir figure 1.3).



FIGURE 1.3 – Image des pigments en poudre d'un fond de teint

Ils sont dispersés dans la phase continue du fond de teint. La quantité de pigments incorporée varie principalement en fonction de la couvrance voulue. Elle peut varier de 2 à 10% massique dans la formule complète. Pour ajuster la teinte, la quantité totale de pigments ne varie pas, c'est la proportion relative de chaque pigment qui importe.

Par ailleurs, obtenir une teinte spécifique et reproductible d'un lot à l'autre est un réel enjeu. En particulier, il est nécessaire que les pigments soient très bien dispersés dans la phase continue du fond de teint. Pour ce faire, les pigments sont souvent enrobés de molécules qui ont une bonne affinité avec la phase continue. De plus, un liquide

en particulier, appelé agent mouillant, est choisi pour optimiser cette dispersion. Les pigments en poudre sont empâtés progressivement dans ce liquide de façon à limiter les agrégats de pigments et éliminer l'air éventuellement piégé entre les pigments [4].

### **Phase grasse**

La phase grasse est constituée d'un mélange d'huiles, qui peuvent être minérales ou organiques. Le rôle des huiles est multiple. Premièrement, chaque huile apporte une sensorialité spécifique. Les huiles volatiles par exemple permettent une prise du produit légère, ainsi qu'une application fluide et rapide à la fois. Les huiles silicone en particulier apportent un toucher très agréable et un effet naturel sur la peau. D'autre part, des huiles non volatiles appelées filmogènes, servent à créer le film mince de fond de teint et le maintenir toute la journée. Ces filmogènes sont choisis parmi des polymères organiques avec de longues chaînes carbonées, éventuellement réticulées. Elles doivent résister à la transpiration et au sébum, et également conserver une bonne affinité avec les pigments. En effet, une fois les huiles volatiles évaporées, les pigments doivent être correctement dispersés dans les huiles non volatiles. Par ailleurs, lorsqu'une huile peu volatile est appliquée sur la peau, elle limite la perte insensible en eau et favorise l'hydratation de la peau. Il s'agit alors d'une huile émolliente. Des épaississants, comme des argiles ou des polymères organiques, peuvent être ajoutés à la phase grasse pour viscosifier le système. Cela permet d'une part de stabiliser le produit dans le temps et d'autre part d'ajuster la sensorialité à la prise ou à l'application.

### **Phase aqueuse**

Une phase aqueuse peut également être présente dans le fond de teint. Elle apporte une sensorialité fraîche à l'application car elle s'évapore rapidement. De plus, lorsque l'eau est présente sous forme d'émulsion avec la phase grasse, une texture crémeuse peut être créée. La phase aqueuse est majoritairement constituée d'eau et peut être complétée par des additifs. En particulier, afin d'éviter la prolifération de bactéries dans le produit, des conservateurs tels que le phenoxyethanol, les parabens ou le butylène glycol, sont ajoutés.

### **Charges**

Les effets de textures sont également ajustés par les charges. Ce sont des poudres blanches de taille micrométrique (voir figure 1.4) qui peuvent être de nature très différente : on pourra envisager des particules d'origine minérale, telles que le talc ou le

kaolin, d'origine végétale, telles que l'amidon, ou d'origine synthétiques, telles que la silice, le nitrure de bore ou le polyméthacrylate de méthyle.

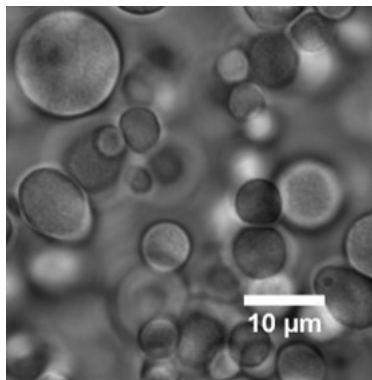


FIGURE 1.4 – Image au microscope optique d'une dispersion de poudre de polyméthacrylate de méthyle entre lame et lamelle

Leurs caractéristiques, telles que la forme, l'absorption d'huile ou la déformabilité, permettront d'ajuster le toucher selon le cahier des charges [1]. Elles servent par ailleurs d'agents de texture. Leur quantité est ajustée pour atteindre la meilleure sensorialité et optimiser la stabilité du fond de teint [4].

Si elles ont principalement un rôle sensoriel, elles peuvent également avoir un rôle optique. Par exemple, les particules minérales pourront augmenter le pouvoir couvrant de la formule. Les poudres synthétiques sont plutôt choisies pour apporter de la diffusion et ainsi masquer les imperfections de la peau.

### Surfactant

Toutes les particules présentes dans le fond de teint (pigments et charges) sont stabilisées par un surfactant. Dans le cas d'une émulsion, les gouttes peuvent également être stabilisées de cette façon. Le surfactant s'adsorbe à la surface des particules ou des gouttes et limite leur agrégation. Il est choisi pour être soluble dans la phase continue. Par exemple, si la phase grasse est composée d'huiles silicone, le surfactant sera préférablement choisi avec des groupes siliconés. Dans les systèmes cosmétiques, la quantité de surfactant est généralement élevée, 2 à 6 % massique dans le produit final, car la concentration en particules est élevée.

### Ingrédients de soin

Les ingrédients de soin sont de plus en plus présents dans les formules de fond de teint afin de proposer un produit multi-fonction. Ils peuvent avoir des propriétés

émollientes, anti-âge, de filtre solaire, hydratantes, ... et peuvent se localiser dans la phase grasse ou dans la phase aqueuse.

A partir de ces ingrédients, il est possible d'établir une formule type de fond de teint (voir table 1.1).

Ingrédients	Pourcentage massique
Surfactant	1-6
Emollient	5-20
Agent mouillant	5-20
Filmogène	1-6
Epaississant	0,1-2
Pigments	2-10
Charges	2-10
Conservateur	0,03 – 0,1
Eau	QS (quantité suffisante)

TABLE 1.1 – Formule type d'un fond de teint (adapté de [3])

L'obtention des effets sensoriels et visuels attendus est pilotée par le choix des ingrédients mais surtout par la manière de les incorporer entre eux : c'est l'art de la formulation. Dans le paragraphe suivant, nous allons donner un rapide aperçu des textures possibles.

### 1.2.2 Incorporation des ingrédients

Les différentes manières d'incorporer les ingrédients les uns avec les autres permettent d'atteindre tout un pan de textures différentes (voir figure 1.5).



FIGURE 1.5 – Différentes formulations de fond de teint apportent des sensations et des effets optiques différents [5]

Dans la formulation d'émulsions, la phase aqueuse est incorporée sous forme de fines gouttelettes dans la phase grasse, ou inversement. Ces systèmes ont des propriétés visco-élastiques particulières et permettent d'obtenir une texture douce et crémeuse

(voir les images 4 et 5 sur la figure 1.5). La présence de la phase aqueuse apporte de plus une sensation de fraîcheur.

Lorsque peu d'eau est incorporée dans la formule, les systèmes sont dits anhydres (voir les images 1 et 2 sur la figure 1.5). Ils contiennent des corps gras plus ou moins épais et une forte concentration de poudre. Le toucher est particulièrement soyeux. L'utilisation de silicone élastomère dans ces systèmes anhydres apporte une texture "mousse" et un toucher très particulier. L'effet visuel obtenu est plutôt poudré et mattifiant.

Il existe également des systèmes à base d'eau, avec peu ou pas de phase grasse. Ces produits visent les zones géographiques où certaines saisons sont très chaudes et très humides. L'effet frais et léger de l'eau est préféré à l'effet parfois gras des huiles. Les ingrédients utilisés dans ces systèmes visent également à absorber le sébum, et permettent ainsi d'obtenir un effet mat.

Le savoir-faire des formulseurs et formulatrices permet un choix pertinent des ingrédients, mais aussi de leur formulation, pour atteindre un cahier des charges précis et exigeant. Il n'existe cependant pas de recette scientifique permettant d'anticiper précisément les effets optiques et sensoriels en fonction des ingrédients incorporés, et ainsi accélérer le processus de formulation. Le système est trop complexe à cause du nombre important d'ingrédients. Par ailleurs, le fond de teint est appliqué en film mince sur la peau. Les interactions aux interfaces et à l'intérieur du matériau sont impossibles à prédire avec précision. De nombreux essais sont donc nécessaires à la formulation d'un fond de teint. Cependant, des mesures physiques *in vitro* peuvent aider à orienter la formulation. Des études ont notamment été menées afin de relier les effets sensoriels à des mesures rhéologiques [6] [7]. Dans la suite, seulement les effets optiques des fonds de teint appliqués en films minces seront étudiés. Des protocoles connus permettent de mesurer et quantifier ces propriétés optiques.

### 1.3 Mesures optiques

Afin de se rapprocher de la géométrie sur la peau, les mesures optiques des fonds de teint se font en film mince. Pour avoir des mesures répétables et fiables, un support modèle lisse, coloré ou non, est choisi. Il peut s'agir de cartes de contraste (carte en carton noire en haut et blanche en bas) ou de feuilles de plastique. Le fond de teint est appliqué en film mince grâce à une étaleuse automatique avec un applicateur à fente calibrée. Le fond de teint est chargé dans l'applicateur que l'étaleur vient pousser à une vitesse contrôlée afin de répandre le fond de teint sur le substrat à une épaisseur

donnée par la fente (voir figure 1.6). Les mesures optiques se font généralement à des épaisseurs comprises entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , afin de se rapprocher de l'épaisseur appliquée par la consommatrice.

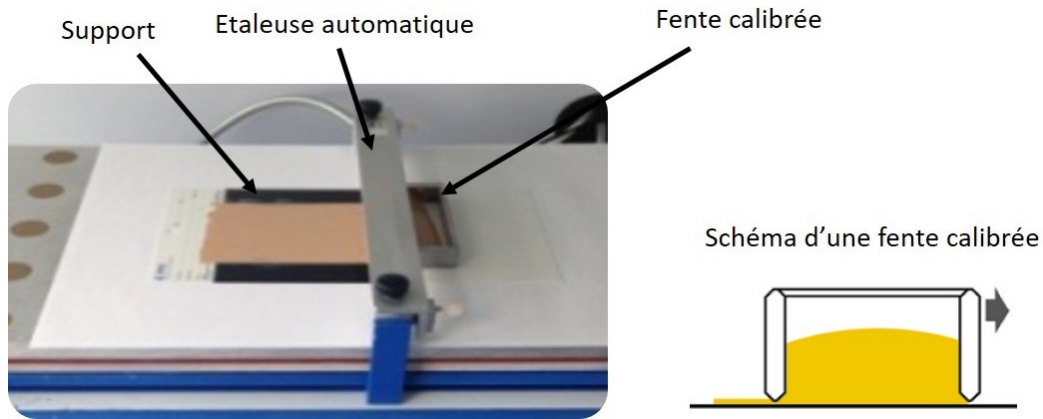


FIGURE 1.6 – Image de l'application d'un fond de teint à l'étableuse automatique (à gauche) grâce à une fente calibrée (schéma en coupe, à droite) [8]

Dans cette configuration de film mince, plusieurs phénomènes optiques se produisent (voir figure 1.7) :

- la réflexion : la lumière est renvoyée vers l'arrière
- la transmission : la lumière est transmise vers le support
- l'absorption : les particules absorbantes, comme les pigments, captent une partie de la lumière

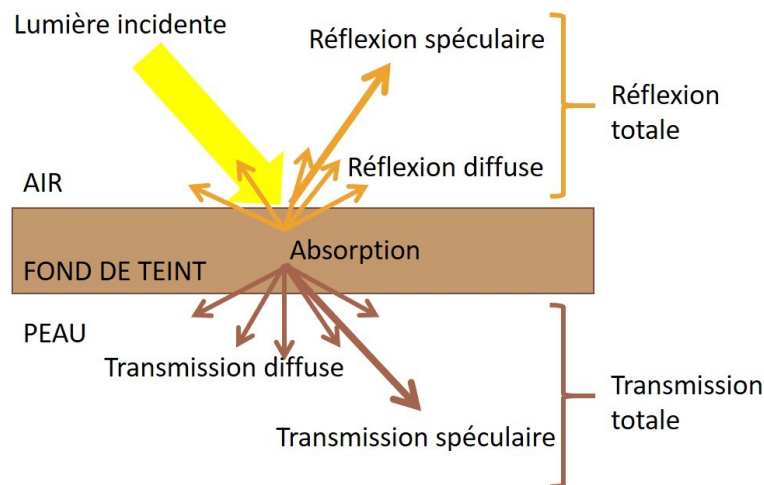


FIGURE 1.7 – Schéma des phénomènes optiques se produisant à travers un film mince de fond de teint

La direction de la réflexion et de la transmission dites spéculaires dépend de la nature du matériau et sont données par les lois de Snell-Descartes. Par ailleurs, la lumière peut être diffusée, en transmission et en réflexion, soit par un effet de rugosité de surface, soit par une diffusion en volume due aux propriétés des particules incorporées.

Dans le cas des fonds de teint, ce sont les mesures en réflexion qui sont étudiées car elles correspondent à l'effet perçu par la consommatrice. Pour interpréter ces mesures, il est nécessaire de les relier à des critères cosmétiques. La traduction entre ces termes cosmétiques et les grandeurs physiques n'est cependant pas évidente. En effet, pour percevoir des effets optiques, notre cerveau compile plusieurs types d'informations : la brillance, la couleur, l'éclairage, les couleurs environnantes, ... Par conséquent, les termes cosmétiques peuvent faire intervenir différentes notions. Dans l'effet naturel par exemple, il est possible d'inclure l'adéquation de la teinte, mais aussi la transparence pour percevoir la peau à travers la couche de maquillage. D'autre part, pour avoir un teint lumineux, le niveau de réflexion doit être élevé, mais le rendu ne doit pas pour autant donner un teint blême. Le lien entre les propriétés optiques et la perception reste donc une question ouverte. Les mesures permettent toutefois de comparer les échantillons entre eux selon des critères donnés tels que la brillance et la couleur des fonds de teint.

### Mesure de la brillance

En fonction du goût de la consommatrice, un fond de teint peut être plus ou moins brillant (voir figure 1.8).



FIGURE 1.8 – Comparaison d'un fond de teint brillant (à gauche) [9] et mat (à droite) [10]

Il a été montré que la brillance d'une surface peut être quantifiée par la mesure

de la réflexion spéculaire [11]. Plus la réflexion spéculaire est élevée, plus la surface est brillante. Cette dernière peut être mesurée grâce un spectromètre multi-angle. En comparant ces mesures, il est possible de classer les formules de brillantes à mates. Il est en revanche bien plus difficile de prévoir exactement la brillance du fond de teint. En effet, la réflexion spéculaire dépend principalement de l'indice optique et de l'état de surface de l'échantillon. Anticiper ces paramètres en fonction de la composition complexe est donc très audacieux.

### Mesure de la couleur

Des protocoles permettant de mesurer la couleur d'un échantillon ont déjà été proposés [12]. Un spectro-photocolorimètre (voir chapitre 2) à sphère intégrante permet de faire des mesures de réflexion sur l'ensemble des longueurs d'onde du visible. Des standards colorimétriques permettent de calculer la couleur du fond de teint à partir des spectres en réflexion et en fonction de l'éclairage. Le détail de ces standards sont présentés en annexe A. Dans ce travail, nous utiliserons le système *Lab*, où *L* correspond à la luminosité, *a* correspond à la balance entre rouge et vert et *b* correspond à la balance entre jaune et bleu (voir figure 1.9).

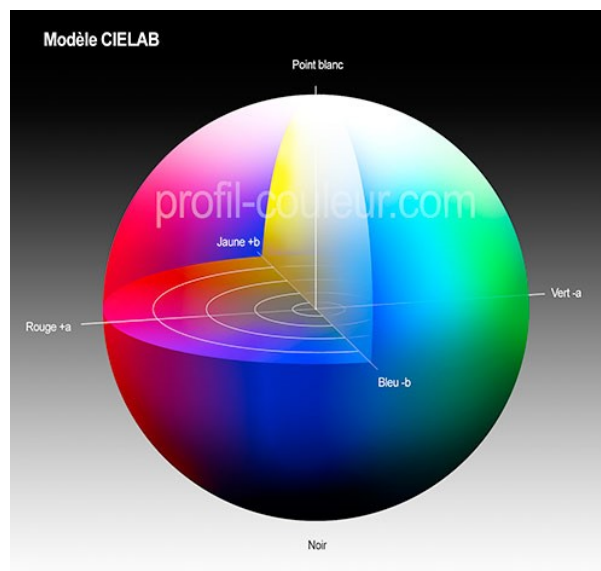


FIGURE 1.9 – Illustration des grandeurs colorimétriques Lab [13]

Grâce à ces grandeurs, il est possible de définir la différence de couleur  $\Delta E$  entre deux échantillons caractérisés respectivement par  $L_1, a_1, b_1$  et  $L_2, a_2, b_2$  :

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



Si  $\Delta E > 2$ , la différence de couleur est perceptible par un individu non entraîné. Sur la figure 1.10, la couleur de trois fonds de teint d'une même gamme est comparée, ainsi que leurs valeurs *Lab*. Entre la teinte la plus claire, B12, et la teinte intermédiaire, B30, on calcule  $\Delta E = 6,6$ . Entre la teinte intermédiaire, B30, et la teinte la plus foncée, B70, on calcule  $\Delta E = 12,3$ . Dans les deux cas,  $\Delta E > 2$  et on perçoit effectivement une différence de couleur.



FIGURE 1.10 – Comparaison des grandeurs colorimétriques de 3 teintes d'une gamme de fond de teint

Les mesures physiques sont de bons outils de caractérisation et de comparaison des matériaux en fonction des ingrédients incorporés. Le lien entre ces grandeurs quantitatives et le rendu sensoriel est complexe mais des corrélations sont possibles. En revanche, des prédictions quantitatives des effets optiques du fond de teint sont impossibles. Si les mesures *in vitro* sont une aide à la formulation, l'analyse sensorielle décrite au paragraphe 1.1.2 est toujours juge de paix pour la commercialisation des produits.

## 1.4 Problématiques

Le réel savoir-faire formulatoire et l'expertise sensorielle sur lesquels s'appuie le domaine cosmétique permettent de proposer des fonds de teint multifactoriels, qui répondent à un cahier des charges très exigeant. Cependant, le développement d'un produit selon ce processus reste long et coûteux car la validation ne se fait qu'après plusieurs essais de formulation et analyses. Les protocoles existants ne permettent donc pas de répondre rapidement aux défis en constante évolution.

Par exemple, l'évolution des tendances vers des produits naturels limite le choix des matières premières et oblige à remplacer les ingrédients précédemment utilisés. Pour

ce faire, il est essentiel de comprendre le rôle et l'impact de chacun d'entre eux en fonction de ses caractéristiques physico-chimiques. De plus, le contexte industriel très concurrentiel encourage les entreprises à proposer des systèmes innovants de plus en plus rapidement. Les processus actuels de formulation et de validation extrêmement longs ne permettent pas toujours d'être compétitif. Enfin, certains problèmes techniques persistent. C'est par exemple le cas de la montée en teinte. La montée en teinte est un phénomène optique pour lequel le film de fond de teint se ternit au cours du séchage. Sur la figure 1.11, l'image de gauche est prise juste après l'application tandis que celle de droite est prise 7 heures après l'application.

La peau du visage de la volontaire apparaît légèrement plus sombre 7 heures après



FIGURE 1.11 – Illustration du phénomène de montée en teinte. A gauche, juste après l'application. A droite, 7 heures après l'application

l'application. Cela signifie que la couleur du fond de teint varie entre le moment de l'application et la fin de la journée. Ce phénomène révèle une évolution temporelle des propriétés optiques du fond de teint lorsqu'il est appliqué en film mince. Même si cet effet est léger, il peut s'avérer gênant car la consommatrice y est sensible.

Pour répondre à ces défis, une approche quantitative est envisagée afin de comprendre et orienter au mieux la formulation en fonction du rendu visuel voulu. Les mesures *in vitro* permettent de caractériser les propriétés optiques et de comparer les

formules. Il existe par ailleurs des outils de prédiction phénoménologiques basés sur des mesures optiques des ingrédients séparés [14]. Ils peuvent par exemple s'appliquer aux produits solaires. Les produits solaires ont pour but de protéger la peau à la fois des UVA, rayonnements de 320 à 400 nm, et des UVB, rayonnements de 280 à 320nm. Pour ce faire, différents types de filtres peuvent être utilisés : des filtres organiques, qui par leur structure absorbent la gamme de longueur d'onde des UV, ou des filtres minéraux, qui sont des nanoparticules qui diffusent et absorbent les rayonnements UV. Le site <https://www.sunscreenimulator.basf.com/> prédit la combinaison et la quantité de filtres solaires à incorporer en formule afin d'obtenir le niveau de protection voulu. Ces outils peuvent également s'appliquer au maquillage, pour prédire la couleur du fond de teint sur la peau par exemple. La compréhension des propriétés optiques pour des systèmes aussi complexes que le fond de teint reste toutefois un objectif ambitieux.

Cette thèse propose une nouvelle approche visant à comprendre les effets optiques des fonds de teint appliqués en films minces, et en particulier leur évolution temporelle. Cette approche consiste à appréhender les phénomènes physico-chimiques et l'organisation des ingrédients à l'échelle microscopique. **L'objectif de ce travail est de relier les propriétés optiques macroscopiques à l'organisation microscopique des ingrédients.** Cette étude est réalisée sur une formule de fond de teint donnée. Dans un premier temps, la déformulation de ce système permet de décorrélérer les interactions entre les ingrédients et de mettre en évidence le rôle de chaque ingrédient sur les propriétés optiques.

## Chapitre 2

# Rôle optique de chaque ingrédient

Dans le chapitre 1, le rôle de chaque ingrédient du fond de teint est identifié grâce au savoir-faire formulatoire et à l'expertise sensorielle de l'industrie cosmétique. Ce second chapitre vise à mettre en évidence leur rôle optique par une démarche quantitative. Pour ce faire, un fond de teint fluide est choisi pour être étudié en détail, dans une démarche de déformulation. Dans un premier temps, les protocoles de formulation et de mesures optiques sont détaillés et appliqués au fond de teint complet. Dans un second temps, le fond de teint est déformulé. Cela permet d'identifier l'impact des différents ingrédients d'une part sur les propriétés optiques du fond de teint sec, mais aussi au cours du temps.

### 2.1 Fond de teint d'étude

La formule du fond de teint étudié, référencée comme formule n°1 pour la suite de ce travail, est présentée dans le tableau 2.1. Elle contient tous les ingrédients d'un fond de teint commercial, excepté le parfum. Pour des raisons de confidentialité, la formule n'est pas détaillée, les ingrédients seront nommés selon leur fonction. De plus, les quantités sont données à titre indicatif. Cette formule est choisie car sa composition est classique et représentative des fonds de teint fluides. Ce produit est revendiqué pour apporter un effet mat ainsi qu'une tenue longue durée. De plus, elle présente les effets optiques que l'on veut étudier tels que la montée en teinte.

Il s'agit d'une émulsion constituée de quatre phases distinctes : une phase grasse, une phase aqueuse, une phase pigmentaire et des charges. La phase aqueuse est composée d'eau, de sel et d'additifs. Le sel sert à stabiliser les gouttes, tandis que les additifs servent de conservateurs. Elle est dispersée sous formes de gouttelettes dans

Phase	Fonction	Fraction massique (%)
Phase grasse	Emollient	5-10
	Huiles volatiles	10-15
	Surfactant	5-10
	Filmogène	1-5
	Epaississant	0,5-2
Phase pigmentaire	Pigments blancs	5-10
	Pigments jaunes	
	Pigments rouges	
	Pigments noirs	
	Agent mouillant	8-10
Charges	Charge majoritaire	7-10
	Filtre solaire	1-5
	Charges	1-5
Phase aqueuse	Eau	25-40
	Sel	0,1-0,5
	Conservateurs	1-5

TABLE 2.1 – Formule du fond de teint étudié (formule n°1)

la phase grasse. La phase grasse est un mélange d’huiles, plus ou moins volatiles. Les huiles volatiles permettent une application fluide et agréable. Les huiles non volatiles servent quant à elles de filmogène, c’est-à-dire qu’elles permettront de former la couche pigmentaire sur la peau. La phase grasse contient également un épaississant, et un surfactant, qui sert à stabiliser l’émulsion et la dispersion des particules. Dans la phase pigmentaire, un mélange de pigments blancs, jaunes, rouges et noirs, est ajusté pour obtenir une teinte dite B30, soit beige caucasienne. Les pigments sont des oxydes métalliques, sphériques ou sous forme d’aiguilles, d’une taille d’environ 300nm. Leur enrobage est hydrophobe et permet une bonne dispersion dans la phase grasse, en particulier dans une huile choisie pour être l’agent mouillant. Les charges sont un mélange de poudres polymères sphériques d’un diamètre d’environ 10 $\mu$ m. La charge majoritaire est choisie d’une part pour une bonne tenue tout au long de la journée et d’autre part pour flouter les imperfections. Les autres participent à apporter l’effet mat et la radiancé.

Le fond de teint est appliqué en film mince de 30 $\mu$ m sur une feuille de plastique. Sur la figure 2.1, la même zone du film est observée au microscope en transmission (à gauche) et en réflexion (à droite) après le séchage. En transmission, les charges

sphériques d'une dizaine de microns de diamètre apparaissent claires car elles transmettent la lumière. Les pigments, trop petits pour être distingués individuellement, forment un fond sombre car ils absorbent et diffusent une partie de la lumière. En réflexion, les charges apparaissent sombres car elles réfléchissent peu la lumière. Les pigments sont dispersés dans la phase continue, en formant parfois quelques agrégats. Les gouttes d'eau se sont évaporées et ne sont donc pas visibles sur ces images. Les observer en volume entre lame et lamelle est par ailleurs difficile, notamment à cause de l'absorption et de la diffusion des particules. La taille des gouttes ne peut donc pas être estimée. Compte tenu de la viscosité du fond de teint, il est raisonnable de penser que les gouttes sont fortement cisailées au cours de la formulation et qu'elles seront finalement petites, c'est-à-dire submicrométriques.

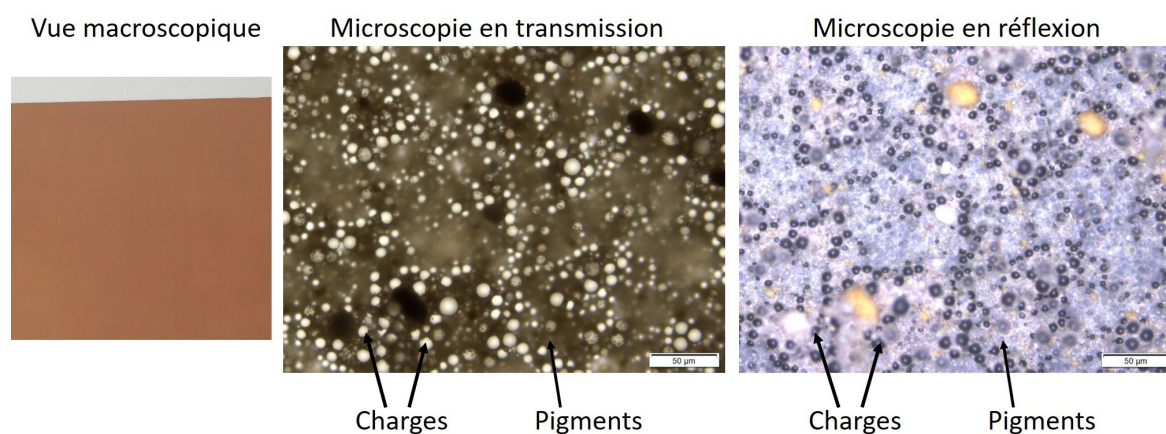


FIGURE 2.1 – Image du fond de teint sec appliqué en film de  $30\mu\text{m}$  sur feuille de plastique d'un point de vue macroscopique (à gauche) et au microscope optique en transmission (au milieu) et en réflexion (à droite)

D'un point de vue macroscopique, le film de fond de teint est homogène. En revanche, à l'échelle microscopique, le matériau est hétérogène, car les charges forment des inclusions dans la dispersion de pigments. Le choix des ingrédients mais aussi la manière de les incorporer déterminent cette organisation.

Les différentes étapes du procédé de formulation du fond de teint sont explicitées ci-dessous et illustrées sur la figure 2.2.

1. La phase grasse est pesée puis mélangée à l'agitateur mécanique (IKA Eurostar 20 digital), à 500rpm pendant 10 minutes, afin d'obtenir un mélange homogène des différents éléments (voir figure 2.2a).
2. Les pigments sont pesés puis progressivement empâtés par l'agent mouillant (voir figure 2.2b).



(a) Agitateur mécanique



(b) Pigments empâtés dans l'agent mouillant



(c) Pigments broyés



(d) Fond de teint final

FIGURE 2.2 – Illustration du procédé de formulation du fond de teint d'étude

3. La pâte obtenue est homogénéisée à la broyeuse tricylindre (voir figure 2.2c). Dans cet appareil, les trois cylindres tournent en sens inverse de façon à entraîner la pâte entre eux. L'écart entre eux peut être ajusté de façon à cisailer fortement la pâte et séparer ainsi les agrégats de pigments.
4. Les pigments broyés sont incorporés à la phase grasse sous agitation, à 500rpm pendant 10 minutes.
5. Les charges sont pesées et incorporées sous agitation, à 500rpm pendant 10 minutes.
6. La phase aqueuse est pesée et incorporée progressivement sous agitation. Après 10 minutes d'agitation à 500 rpm, le fond de teint est prêt (voir figure 2.2d).

Une fois le fond de teint formulé, ses propriétés optiques sont étudiées en film mince. Le protocole de mesure ainsi que les résultats sur film sec sont présentés dans

le paragraphe suivant.

## 2.2 Mesures optiques

### 2.2.1 Principe de la mesure

Des protocoles connus permettent de mesurer l'apparence des matériaux [12]. Ils utilisent souvent un spectro-photomètre à sphère intégrante. Cet appareil permet de mesurer la transmission diffuse, la transmission totale, la réflexion diffuse et la réflexion totale d'un échantillon sur tout le spectre du visible. En effet, l'intérieur de la sphère intégrante est recouvert d'un revêtement complètement diffusant. En fonction de la configuration, il sera possible de mesurer la réflexion ou la transmission d'un échantillon semi-transparent [15] (voir figure 2.3).

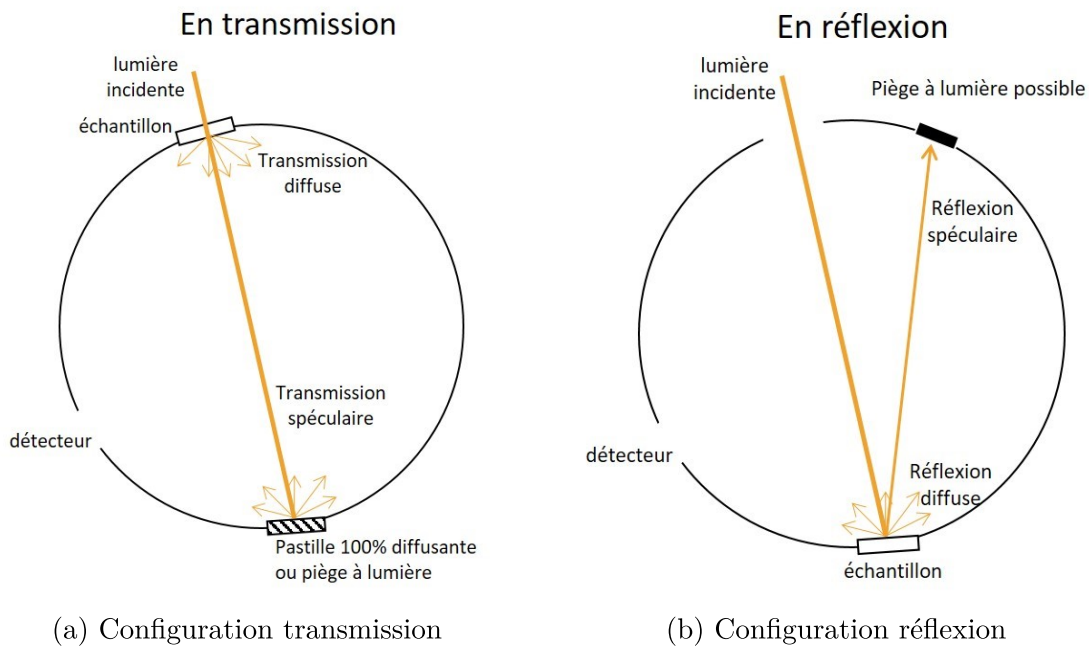


FIGURE 2.3 – Schéma de la sphère intégrante

Pour les mesures en transmission, l'échantillon est positionné à l'entrée de la sphère (voir figure 2.3a). La lumière incidente est collimatée, en incidence normale. La lumière transmise se réfléchit alors sur les parois de la sphère intégrante plusieurs fois, jusqu'à ce que tous les faisceaux diffusés soient détectés par le capteur. Un piège à lumière peut être placé dans la direction spéculaire pour mesurer uniquement la transmission diffuse de l'échantillon. Pour mesurer la transmission totale, le piège à lumière est remplacé par une pastille du même matériau diffusant que l'intérieur de la sphère. La



quantité de lumière transmise de manière spéculaire sera alors prise en compte dans le bilan.

Pour la mesure en réflexion, l'échantillon est placé à la sortie de la sphère (voir figure 2.3b). La lumière incidente est collimatée, à une incidence de  $8^\circ$ . La lumière réfléchi par l'échantillon se réfléchit sur les parois de la sphère intégrante jusqu'à ce que tous les faisceaux diffusés soient détectés par le capteur. Un piège à lumière peut être placé dans la direction spéculaire pour mesurer uniquement la réflexion diffuse de l'échantillon.

La transmission totale  $T_{tot}$  mesurée contient à la fois l'information sur la transmission diffuse  $T_{diff}$  et sur la transmission spéculaire  $T_{spec}$ . Grâce aux mesures, il est donc possible de calculer la transmission spéculaire

$$T_{spec} = T_{tot} - T_{diff}$$

De façon analogue, la réflexion spéculaire est calculée par

$$R_{spec} = R_{tot} - R_{diff}$$

Pour que le bilan optique soit complet, l'absorption peut être calculée à partir des mesures en réflexion et en transmission :

$$Absorption = 1 - T_{tot} - R_{tot}$$

Cependant, la physique de la sphère intégrante est complexe et un bilan optique rigoureux n'est pas obtenu facilement. En effet, il peut exister plusieurs sources de pertes lumineuses. Tout d'abord, ces pertes peuvent provenir des ouvertures de la sphère, pour l'échantillon, pour le détecteur et pour le piège à lumière lorsque les mesures sont faites en diffusion [16]. En effet, dans ces zones-là, la réflexion n'est pas aussi élevée que dans le reste de la sphère. Puisque les réflexions sont nombreuses avant la détection, la lumière perdue par ces ouvertures n'est finalement pas toujours négligeable [17].

Par ailleurs, la géométrie de mesure dépend de la nature diffusante de l'échantillon [18]. En transmission par exemple, si l'échantillon n'est pas diffusant, le faisceau est peu dévié, donc les directions incidentes et de détection sont connues. Si l'échantillon est très diffusant, toute la lumière est diffusée à l'intérieur de la sphère. Cette géométrie revient à une mesure en éclairage diffus et avec une direction de détection connue. En revanche, dans un régime intermédiaire, la répartition de la diffusion dans la sphère

intégrante n'est pas maîtrisée, la géométrie de mesure n'est pas connue. Les résultats sont donc alors difficiles à interpréter.

De plus, selon la géométrie de l'échantillon, il peut y avoir des pertes aux interfaces avec le substrat notamment, en fonction du niveau de diffusion de l'échantillon [19] et de l'épaisseur du substrat [20].

A l'heure actuelle, mesurer précisément le bilan optique d'un matériau partiellement diffusant reste un enjeu scientifique. Dans ce travail, un bilan optique est proposé pour le fond de teint en film mince sec afin d'identifier globalement les phénomènes optiques présents.

### 2.2.2 Protocole

Pour mesurer les propriétés optiques des fonds de teint, le protocole de la sphère intégrante est repris et adapté à nos échantillons en films minces. L'appareil utilisé est le spectrophotomètre CM-700d de Konica Minolta. Un protocole *in vitro* est préféré aux mesures *in vivo* sur la peau qui sont très contraignantes, coûteuses et peu répétables. Des supports modèles tels que des cartes de contraste ou des feuilles de plastique sont utilisés. Ils diffèrent de la peau par différents aspects (nature chimique, rugosité, couleur, ...) mais permettent des mesures répétables. Il est en revanche nécessaire d'étudier le fond de teint dans sa géométrie d'utilisation sur la peau, c'est-à-dire en film mince. Les échantillons sont appliqués selon le protocole décrit au chapitre 1. Nos outils d'application permettent d'appliquer des épaisseurs à partir de  $12\mu\text{m}$ . L'épaisseur du fond de teint sur la peau de la consommatrice est estimée entre 10 à  $30\mu\text{m}$  à l'application. Cependant, les mesures industrielles sont réalisées à une épaisseur  $90\mu\text{m}$  sur une carte de contraste blanche afin de réaliser des mesures de routine sur un film homogène et répétable. Il s'agit de mesures en réflexion qui permettent de comparer les échantillons entre eux et de corrélérer les résultats à l'analyse sensorielle.

Dans le cadre de ce travail, les mesures en réflexion seront complétées par des mesures en transmission. Cela permet d'obtenir des informations complémentaires sur la répartition de la lumière à travers la couche de fond de teint et devrait aider à la compréhension. Pour faire ces mesures, les échantillons doivent être appliqués sur un substrat transparent comme une feuille de plastique. De plus, le film doit être suffisamment fin pour pouvoir détecter du signal en transmission, et suffisamment épais pour être répétable et homogène. Pour ce protocole, l'épaisseur pourra donc être choisie entre 20 et  $60\mu\text{m}$ .

L'incertitude de mesure est estimée grâce à l'écart type sur 10 films différents de la formule n°1 à 90 $\mu\text{m}$  sur carte de contraste blanche. Elle sera considérée à  $\pm 2\%$  dans la totalité du travail réalisé. Cette incertitude est due à la répétabilité de l'application et notamment de l'épaisseur plutôt qu'au bruit de l'appareil. De plus, dans l'interprétation des résultats, il sera nécessaire de garder en tête les différences entre ces mesures *in vitro* et l'utilisation de la consommatrice, notamment l'état de surface du substrat, sa couleur ou l'épaisseur du film.

Afin de quantifier les propriétés optiques du fond de teint, des mesures en transmission et en réflexion sont donc réalisées sur le fond de teint sec appliqué en film mince.

### 2.2.3 Mesure sur le fond de teint

Le fond de teint (formule n°1) est appliqué en film mince de 60 $\mu\text{m}$  sur une feuille de plastique afin de savoir comment la lumière incidente est répartie au travers du film mince de fond de teint. L'épaisseur est choisie pour avoir à la fois suffisamment de lumière en transmission et un film homogène. L'absorption est calculée à partir de ces mesures. Lorsque les mesures sont faites en réflexion, un piège à lumière est placé derrière l'échantillon. Un bilan optique est réalisé sur le film sec, une heure après l'application (voir figure 2.4).

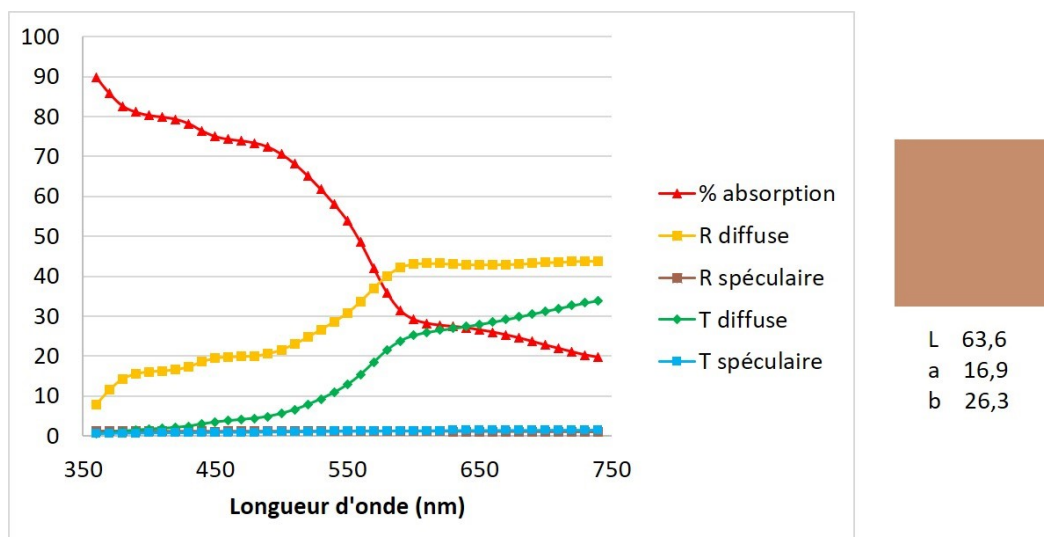


FIGURE 2.4 – Bilan optique du fond de teint sec appliqué à 60 $\mu\text{m}$  sur feuille de plastique et valeurs colorimétriques issues du spectre en réflexion diffuse

Tout d'abord, les propriétés optiques dépendent fortement de la longueur d'onde. C'est cette répartition spectrale qui est responsable de la couleur du fond de teint.

Dans les faibles longueurs d'onde, entre 360 et 500nm, c'est l'absorption qui prédomine puisque plus de 50% de la lumière incidente est absorbée (courbe rouge). Au-delà de 550nm, la lumière est transmise, réfléchiée et absorbée de manière quasiment équivalente. Puisque la lumière est absorbée principalement dans les faibles longueurs d'onde, ce sont les grandes longueurs d'onde qui peuvent être transmises et réfléchiées. Ces résultats correspondent à la couleur macroscopique jaune-orangée perçue en réflexion. A partir de la courbe de réflexion diffuse, les grandeurs colorimétriques peuvent être calculées et modéliser la couleur grâce par exemple au site *colorizer.org*. Nous pouvons également remarquer que la forme du spectre est différente pour la transmission et la réflexion diffuse. Cela signifie que la couleur perçue en transmission est différente de celle perçue en réflexion.

Par ailleurs, la transmission et la réflexion spéculaires sont très faibles. En effet, il y a beaucoup de particules diffusantes (pigments et charges). Lorsqu'elle n'est pas absorbée, la lumière est diffusée, soit vers l'avant en transmission, soit vers l'arrière en réflexion.

Ces premières mesures montrent donc que le fond de teint est un milieu à la fois diffusant et absorbant. En effet, dans le cas d'un matériau ni diffusant ni absorbant, la transmission serait élevée tandis que la réflexion et l'absorption seraient faibles. Si le matériau était très diffusant mais non absorbant, la réflexion serait très élevée, mais la transmission et l'absorption faibles. Si le milieu était très absorbant, la transmission et la réflexion seraient faibles. Le fond de teint semble donc être un matériau intermédiaire, où l'absorption et la diffusion sont présentes sans dominer. En plus d'être complexe d'un point de vue formulatoire, le fond de teint semble donc être également un matériau complexe d'un point de vue optique. Afin de mieux comprendre ces résultats, les propriétés optiques sont mesurées sur des systèmes simplifiés par déformulation.

## 2.3 Déformulation

### 2.3.1 Formules étudiées

La déformulation consiste à retirer, ajouter ou modifier un ou plusieurs ingrédients dans la formule du fond de teint. Dans cette démarche, de très nombreux systèmes ont été formulés. Les résultats présentés dans ce chapitre concernent uniquement certains d'entre eux, dont les formules sont détaillées en annexe B. Le tableau 2.2 et la figure 2.5 résument leur composition.

N° formule	1	2	3	4	5
Phase grasse	X	X	X	X	X
Phase aqueuse	X				X
Pigments	X	X	X		X
Charges	X	X		X	

TABLE 2.2 – Résumé de la composition des systèmes déformulés

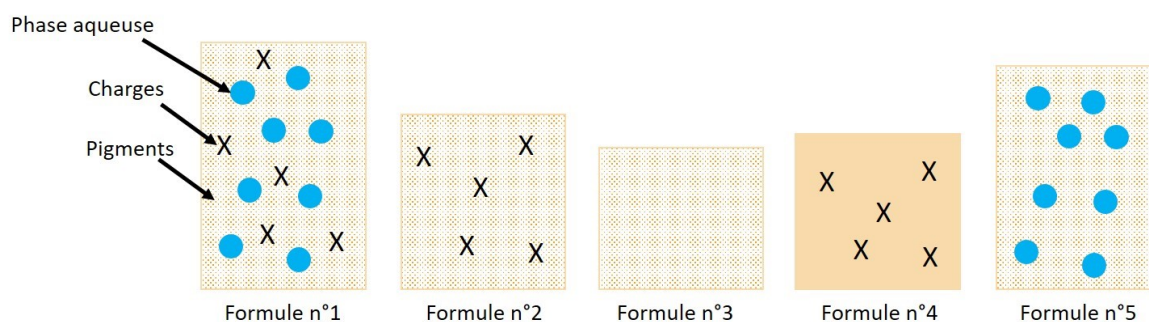


FIGURE 2.5 – Schéma de la composition des systèmes déformulés

La formule 1 correspond au fond de teint complet (voir tableau 2.1). Dans la formule 2, la phase aqueuse a été enlevée et n'est pas remplacée. Dans la formule 3, la phase aqueuse ainsi que les charges sont retirées. Il s'agit donc d'une dispersion de pigments dans la phase grasse. Dans la formule 4, la phase aqueuse ainsi que les pigments sont retirés. Il s'agit donc d'une dispersion de charges dans la phase grasse. Dans la formule 5, les charges sont retirées. Il s'agit donc d'une émulsion comprenant des pigments dans la phase continue.

Pour formuler ces systèmes, le protocole décrit dans le paragraphe 2.1 est appliqué mais certaines étapes sont éludées. Par exemple, pour la formule n°2, la phase aqueuse n'est pas incorporée. Cela signifie que l'étape 6 n'est pas réalisée.

La déformulation n'est pas une démarche nouvelle [21]. Elle n'est cependant pas très courante dans les produits cosmétiques. En effet, dans les domaines industriels, il n'est pas toujours nécessaire d'étudier les systèmes en profondeur pour atteindre les objectifs. D'autre part, la formulation d'un produit est ajustée pour atteindre tous les aspects du cahier des charges. Dans le fond de teint, tout est notamment équilibré pour que le système soit stable, que les particules soient bien dispersées, que l'émulsion soit homogène. Si un élément est enlevé, les interactions entre les ingrédients sont modifiées et cet équilibre peut être détruit. Par exemple, lorsque les charges sont retirées (formule n°5), le système est moins visqueux. Le cisaillement de la phase aqueuse dans

la dernière étape de formulation sera différent et la taille des gouttes risque d'être différente de celle du fond de teint complet. La stabilité de la dispersion des pigments peut également être altérée. De plus, quelle quantité doit-on garder constante lorsqu'un élément est retiré ? Doit-on le remplacer par la phase continue ou ne pas le remplacer ? Dans ce travail, on a choisi de ne pas remplacer les ingrédients retirés. Cela permet de garder la concentration relative entre les autres ingrédients constante dans la formule.

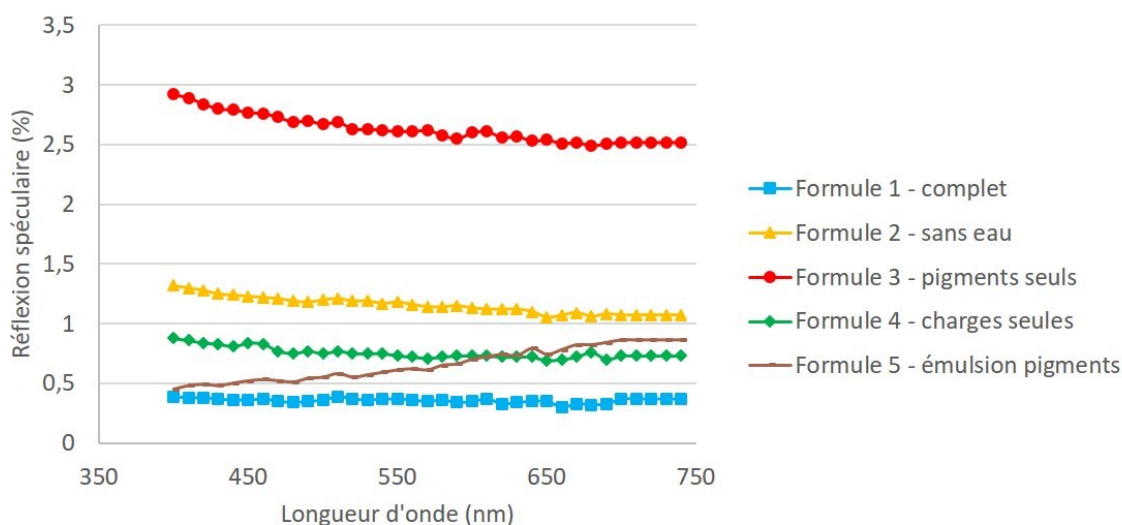
La déformulation est un processus complexe car plusieurs paramètres risquent d'être modifiés simultanément. Une interprétation précise des résultats est impossible, mais la comparaison des formules doit permettre de mettre en évidence l'impact de certains ingrédients sur les propriétés optiques du fond de teint.

### 2.3.2 Mesures optiques sur systèmes secs

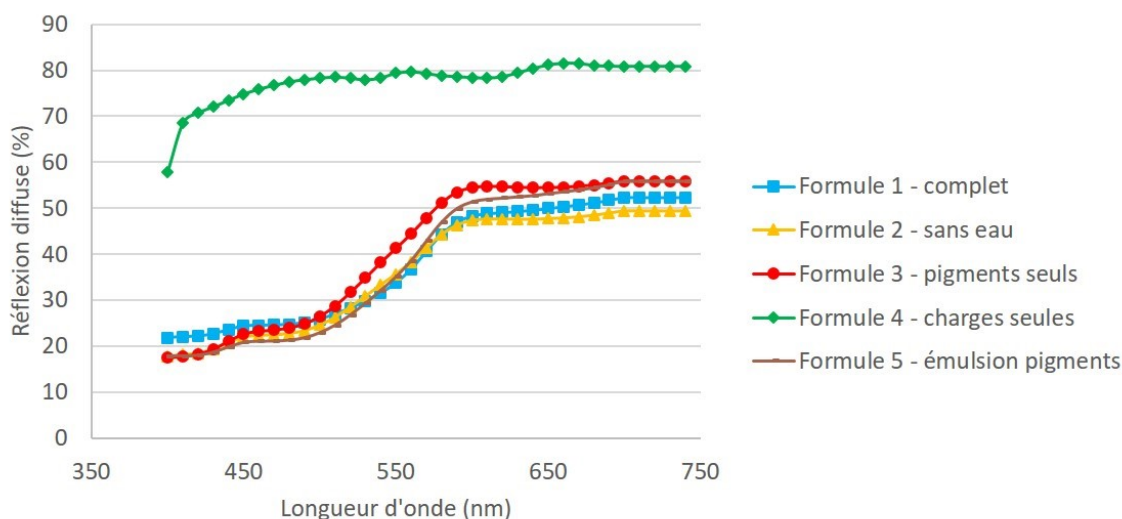
Pour comparer leurs propriétés optiques, les formules 1 à 5 sont appliquées en films minces de  $90\mu\text{m}$  sur carte de contraste blanche. Les réflexions spéculaire et diffuse sont mesurées sur le spectre du visible une heure après l'application à l'aide du spectrophotomètre à sphère intégrante. Les résultats sont présentés sur la figure 2.6.

Les valeurs de réflexion spéculaire sont très faibles et dépendent peu de la longueur d'onde. Les écarts entre chaque formule sont faibles et se situent dans l'incertitude de mesure et de calcul de  $R_{spec}$ . Il est donc difficile de conclure sur l'influence des ingrédients sur la réflexion spéculaire à ce stade. Cependant, la réflexion spéculaire de la formule n°3 ne contenant pas de charges semble plus élevée que pour les autres formules. La présence de charges semble donc avoir un impact sur la réflexion spéculaire du fond de teint. Plus d'éléments seront discutés dans le paragraphe 2.5.

Concernant la réflexion diffuse, les pigments semblent avoir un impact important. En effet, la réflexion diffuse de la formule n°4, qui ne contient ni pigments ni phase aqueuse (il s'agit simplement de charges dispersées dans la phase grasse) s'élève à environ 80% et dépend peu de la longueur d'onde tandis que celle des autres formules, qui contiennent toutes des pigments, varie de 15% dans les faibles longueurs d'onde à 50 à 60 % dans les longueurs d'onde élevées. La valeur élevée de la réflexion est due au fait qu'elle est suffisamment transparente pour permettre de distinguer le support blanc diffusant à travers. Si elle ne dépend pas de la longueur d'onde, c'est parce qu'elle n'est pas colorée. Dans les autres formules, ce sont donc les pigments qui semblent piloter la répartition spectrale et par conséquent la couleur de l'échantillon. Ils sont en effet choisis pour ça.



(a) Réflexion spéculaire



(b) Réflexion diffuse



(c) Couleur simulée à partir des spectres de réflexion diffuse

FIGURE 2.6 – Mesures optiques des formules 1 à 5 une heure après l’application à  $90\mu\text{m}$  sur carte de contraste blanche

D'autres différences existent entre les spectres des différentes formules. Ces différences, supérieures à l'incertitude absolue de  $\pm 2\%$ , sont significatives mais semblent faibles dans le bilan optique. Par exemple, les spectres de la formule n°1 (fond de teint complet, courbe bleue) et de la formule n°2 (sans la phase aqueuse, courbe jaune) sont très proches. Cela peut s'expliquer par l'idée que l'eau s'est évaporée durant le séchage du film. Par ailleurs, la présence de charges, entre les émulsions n°1 (avec charges, courbe bleue) et n°5 (sans charges, courbe marron) par exemple, ne semble pas avoir un rôle important sur la réflexion diffuse. Cela peut se comprendre car les charges ont un indice optique proche de celui de la phase grasse et diffusent donc peu la lumière. Bien que ces effets soient faibles, l'œil y est très sensible et perçoit une différence de couleur (voir figure 2.6c). A ce stade, nous ne les considérerons toutefois pas comme majeurs. De plus, ces résultats doivent être interprétés avec nuances car la concentration en pigments et en charges diffèrent d'un film à l'autre.

Ces premières mesures en films secs permettent de montrer que les pigments sont responsables de la couleur des échantillons et que les charges ont un impact sur la réflexion spéculaire. La phase aqueuse quant à elle n'a pas de rôle optique évident sur les systèmes secs. Les effets des pigments et des charges sont discutés dans les paragraphes suivants.

## 2.4 Rôle optique des pigments

Les pigments sont des particules submicrométriques minérales colorées. Dans un premier temps, nous étudions comment leurs propriétés de diffusion et d'absorption créent la couleur. Pour ce faire, les pigments sont dispersés séparément dans l'agent mouillant à 0,1% massique (voir figure 2.7).



FIGURE 2.7 – Image des pigments dispersés dans l'agent mouillant à 0,1% m

La transmission totale et la réflexion totale sont mesurées en cuve de 1mm d'épaisseur à l'aide d'un spectrophotomètre à sphère intégrante (Jasco V-760). Le pourcentage



de lumière absorbée est calculé par  $\% \text{ lumière absorbée} = 100 - T_{tot}(\%) - R_{tot}(\%)$ . Les résultats en réflexion totale et en lumière absorbée sont présentés sur la figure 2.8.

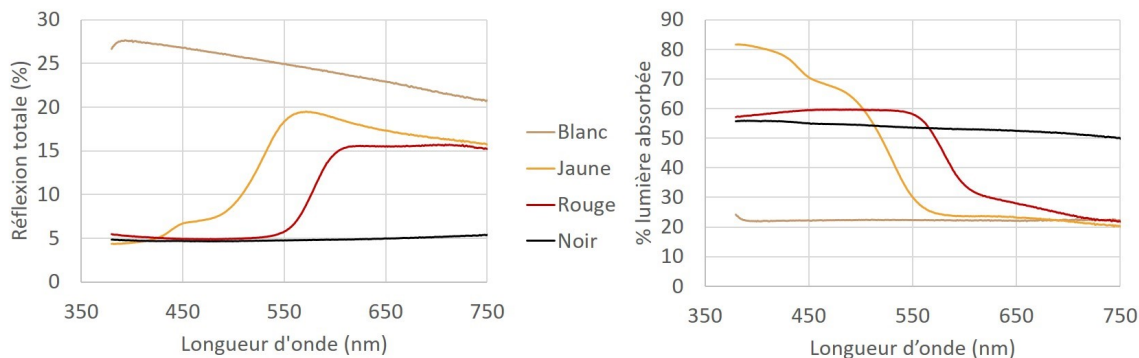


FIGURE 2.8 – Réflexion totale (à gauche) et lumière absorbée (à droite) par les pigments dispersés dans l’agent mouillant à 0,1% massique en cuve de 1mm

Le pigment blanc (dioxyde de titane) réfléchit toutes les longueurs d’onde. Les courtes longueurs d’onde sont cependant légèrement plus rétrodiffusées que les grandes : c’est la diffusion Rayleigh [22]. Par ailleurs, il n’absorbe pas ou peu la lumière dans le visible. La valeur d’absorption de 20% environ est surestimée à cause de la géométrie de mesure du bilan optique avec la sphère (voir paragraphe 2.2). Le pigment jaune (oxyde de fer  $Fe_2O_3.nH_2O$ ) absorbe fortement les faibles longueurs d’onde, entre 360 et 550nm. Les longueurs d’onde supérieures à 600nm sont réfléchies. En d’autres termes, la couleur bleue est absorbée et la couleur jaune-rouge ne l’est pas, elle est alors rétro-diffusée. Ce résultat est cohérent avec les observations macroscopiques. Le pigment rouge (oxyde de fer  $Fe_2O_3$ ) ne réfléchit que les longueurs d’onde supérieures à 600nm, c’est-à-dire les couleurs orangées et rouges. Les autres longueurs d’onde sont absorbées. Le pigment noir (oxyde de fer  $Fe_2O.Fe_2O_3$ ) réfléchit peu car il absorbe de manière similaire toutes les longueurs d’onde.

En comparant ces résultats au spectre en réflexion du fond de teint (voir figure 2.4), nous pouvons conclure que la forme du spectre du fond de teint est principalement pilotée par les propriétés optiques des pigments jaunes et rouges. Les pigments blancs et noirs ajustent la quantité de lumière réfléchi.

Nous avons donc montré que les pigments absorbent une partie de la lumière et en diffusent une autre. Pour aller plus loin, nous souhaitons savoir si, à partir des propriétés optiques des pigments isolés, il est possible de prédire théoriquement la couleur du fond de teint. Pour ce faire, certaines caractérisations doivent être faites pour la phase continue et les particules.

L'indice de la phase continue est mesuré au réfractomètre automatique (Abbemat WR, Anton Paar), à une valeur de 1,40 à 589nm. L'indice réel et imaginaire des pigments est extrait de la littérature pour le dioxyde de titane [23] et l'oxyde de fer  $Fe_2O_3$  [24]. Il varie en fonction des pigments et de la longueur d'onde. On retiendra un indice réel de 2,5 et un indice imaginaire d'environ 1 pour les calculs. Par ailleurs, le diamètre des pigments est mesuré à environ 250nm, par diffusion statique de la lumière (Mastersizer 3000, Malvern), soit un rayon  $r = 125\text{nm}$ . Enfin, la masse volumique de chaque pigment est mesurée grâce à un pycnomètre à hélium (AccuPyc II 1340, Micromeritics), à environ  $4\text{g/cm}^3$ . Dans le fond de teint, la fraction massique des pigments est d'environ 10%, leur fraction volumique est donc d'environ 2,5%. Ces propriétés sont synthétisées dans le tableau 2.3.

<b>Indice optique de la phase continue</b>	1,4
<b>Diamètre des pigments</b>	$\approx 300\text{nm}$
<b>Forme des pigments</b>	sphérique ou en aiguille
<b>Indice optique réel des pigments</b>	entre 2 et 2,5
<b>Indice imaginaire des pigments rouges</b>	$\approx 1$
<b>Masse volumique des pigments</b>	entre 3,7 et 5 $\text{g/cm}^3$
<b>Fraction volumique</b>	2,5%

TABLE 2.3 – Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques et optiques des pigments

Pour appliquer les théories optiques existantes, il est nécessaire de connaître le régime optique du matériau. Pour répondre à cette question, les libres parcours moyens de diffusion et d'absorption sont estimés. Le libre parcours moyen de diffusion, qui correspond à la distance moyenne parcourue par l'onde lumineuse entre deux événements diffusants, est défini par

$$l_{scat} = \frac{1}{C_{scat}N}$$

avec  $C_{scat}$  la section efficace de diffusion des particules et  $N$  la concentration de pigments par unité de volume. De façon analogue, le libre parcours moyen d'absorption est défini par

$$l_{abs} = 1/(C_{abs}N)$$

avec  $C_{abs}$  la section efficace d'absorption. Pour des particules sphériques, la théorie de Mie permet de calculer les sections efficaces de diffusion et d'absorption [22]. Des algorithmes (par exemple [https://omlc.org/calc/mie\\_calc.html](https://omlc.org/calc/mie_calc.html)) permettent de calculer  $C_{scat}$  et  $C_{abs}$ . Pour ce calcul, ce sont les paramètres du tableau 2.3 qui sont utilisés et

le calcul est réalisé à une longueur d'onde de 550nm. On obtient  $C_{abs} = 0,08\mu m^2$  et  $C_{scat} = 0,06\mu m^2$ . La concentration par unité de volume est calculée par  $N = \phi_v/V_{sphère}$  avec  $V_{sphère} = 4/3\pi r^3$  le volume d'un pigment. On calcule  $V_{sphère} = 0,008\mu m^3$  et  $N \approx 3 \text{ sphères}/\mu m^3$ .

Finalement,  $l_{scat} \approx 5\mu m$  et  $l_{abs} \approx 4\mu m$ . Cela signifie que les particules diffusent autant qu'elles absorbent, aucun phénomène n'est prédominant. Ces ordres de grandeurs permettent également de déterminer le régime de diffusion du système, en comparant  $l_{scat}$  à l'épaisseur de l'échantillon  $L$  [25]. En particulier, si  $l_{scat} \gg L$ , l'onde lumineuse rencontre peu de particules diffusantes. Dans ce régime dit ballistique, l'échantillon n'est pas turbide et les modèles existants permettent de calculer la transmission à travers l'échantillon. A l'inverse, si  $l_{scat} \ll L$ , le matériau présente un régime de diffusion multiple. Un modèle de marche aléatoire entre les éléments diffusants permet alors de calculer la transmission. Dans notre cas,  $L \approx 20\mu m$  pour un fond de teint, donc  $l_{scat} \approx L$ . Il s'agit d'un régime de diffusion intermédiaire. En effet, en cas de diffusion multiple, le fond de teint aurait un effet "masque" car on ne verrait pas la peau à travers. En cas de diffusion ballistique cependant, les imperfections seraient imagées à travers le film. Ce régime intermédiaire permet d'imager un peu la peau tout en diffusant les défauts.

Dans ce type de milieu dense, les calculs optiques sont très complexes. Il existe des modèles phénoménologiques pour prédire la couleur d'un film mince en fonction des propriétés optiques macroscopiques du matériau et de l'épaisseur [14]. Dans ce travail, nous nous intéresserons plutôt au lien entre ses propriétés optiques et la physico-chimie à l'échelle des ingrédients. Il faut alors prendre en compte de nouvelles difficultés. D'une part, les matières premières sont très nombreuses et elles ne sont pas modèles, c'est-à-dire qu'on ne connaît pas avec précision leur caractéristiques physiques et physico-chimiques (distribution de taille, indice optique, masse volumique, ...). D'autre part, le fond de teint n'est pas uniquement composé de pigments, il contient également des charges qui constituent de larges inclusions non absorbantes dispersés dans un milieu effectif absorbant (voir figure 2.9). L'optique de ces systèmes est encore peu connue [26]. Une prédiction précise en fonction des caractéristiques des ingrédients est trop complexe.

Ces calculs optiques sur les pigments montrent que la couleur du fond de teint est pilotée à la fois par l'absorption et la diffusion des pigments. Ils permettent de plus de justifier quantitativement la complexité optique du fond de teint. Dans la suite, ce

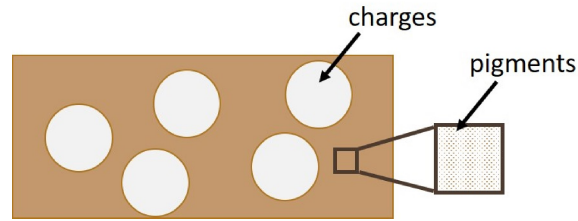


FIGURE 2.9 – Schéma en coupe d'un film de fond de teint contenant des particules à deux échelles différentes : des charges d'environ  $10\mu\text{m}$  et des pigments d'environ  $300\text{nm}$

sont des effets majeurs qui seront étudiés grâce à des modèles simples.

## 2.5 Rôle optique des charges

Les charges sont des poudres blanches incorporées dans le fond de teint principalement pour leur rôle sensoriel. Leurs propriétés physiques sont résumées dans le tableau 2.4.

<b>Indice optique de la phase continue</b>	1,4
<b>Diamètre des charges</b>	5 – 10 $\mu\text{m}$
<b>Forme des charges</b>	sphérique
<b>Indice optique des charges</b>	1,41 – 1,45
<b>Masse volumique des pigments</b>	proche de $1\text{g}/\text{cm}^3$
<b>Fraction volumique</b>	10%

TABLE 2.4 – Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques et optiques des charges

D'après les mesures optiques en films minces, l'effet des charges sur la réflexion diffuse semble mineur. En effet, l'indice optique des charges majoritaires, mesuré par adaptation d'indice à environ 1,41 est proche de celui de la phase continue mesuré à 1,40. La diffusion par les particules est donc très faible. Le calcul de la longueur de diffusion  $l_{scat}$  nous permet de confirmer cela. La concentration de particules est calculée par  $N = \phi_v/V_{sphère} \approx 2.10^{-4}$  particules/ $\mu\text{m}^3$  et la section efficace de diffusion  $C_{scat} \approx 9\mu\text{m}^2$ . D'où  $l_{scat} \approx 550\mu\text{m} \gg L$ , avec  $L$  l'épaisseur du film. Les charges ont donc un régime ballistique dans le fond de teint, la lumière est peu diffusée.

En revanche, les charges ont un effet sur la réflexion spéculaire. Selon la littérature, la réflexion spéculaire dépend d'une part de l'indice du matériau mais également fortement de l'état de surface, c'est-à-dire si la surface est lisse ou rugueuse [27]. La rugosité de l'interface air-formule est donc investiguée.

### 2.5.1 Mesures de rugosité

Les mesures de rugosité sont réalisées à l'aide d'un profilomètre optique (Veeco Wyko NT1100 à l'Institut Pierre-Gilles de Gennes). Cet appareil est composé d'une source blanche, d'un interféromètre de Mirau, qui combine les techniques de microscopie en réflexion et d'interférométrie, et d'un détecteur (voir figure 2.10).

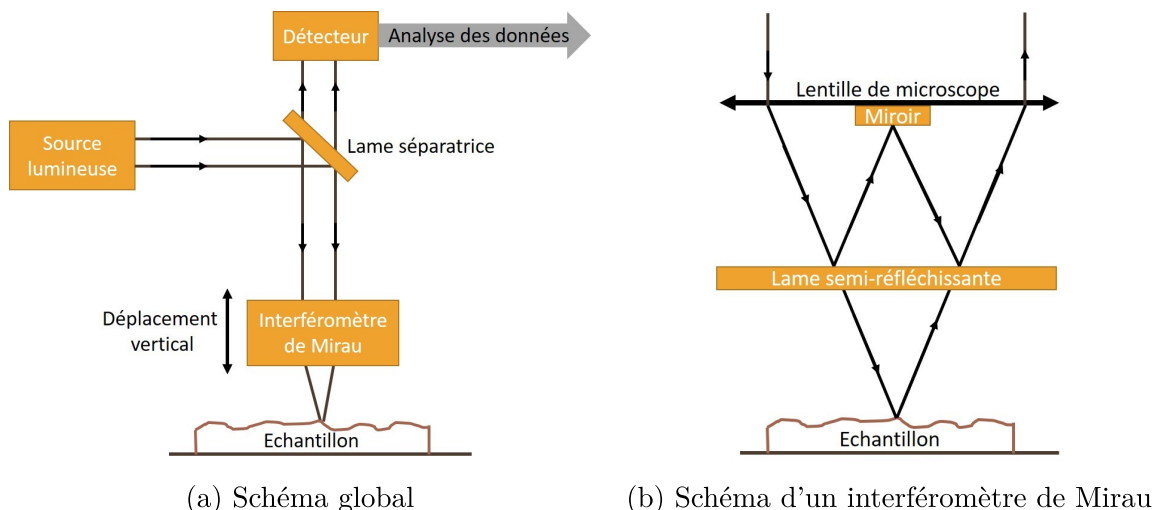


FIGURE 2.10 – Schéma du profilomètre optique

Dans l'interféromètre de Mirau (voir figure 2.10b), le faisceau de référence réfléchi sur un miroir se recombine avec le faisceau focalisé et réfléchi depuis l'échantillon. Lorsque la différence de marche entre les deux faisceaux est nulle, des franges d'interférences apparaissent. La source en lumière blanche permet d'avoir une faible longueur de cohérence. Ainsi, les franges d'interférences sont obtenues dans un plan de focalisation précis. L'objectif de Mirau se déplace verticalement pour balayer la surface à plusieurs hauteurs et interférer ainsi avec toutes les rugosités. Le lien entre la position verticale de l'objectif et les modulations des franges d'interférences donne les informations sur la position de chaque point à la surface de l'échantillon. Cela permet de faire une cartographie en trois dimensions de la surface de l'échantillon, pour des rugosités comprises en 3nm et 1mm.

Les formules n°2 (avec charges) et n°3 (sans charges) sont appliquées sur une feuille de plastique à  $30\mu\text{m}$ . La rugosité est mesurée 24 heures après l'application. Sur la figure 2.11, les cartographies des échantillons étudiés sont représentées. En l'absence de charges, le surface est peu rugueuse. Quelques gros agrégats de pigments ressortent toutefois. En effet, les pigments sont plus difficiles à disperser lorsque la formule est peu visqueuse, ce qui est le cas lorsque les charges et la phase aqueuse sont retirées.

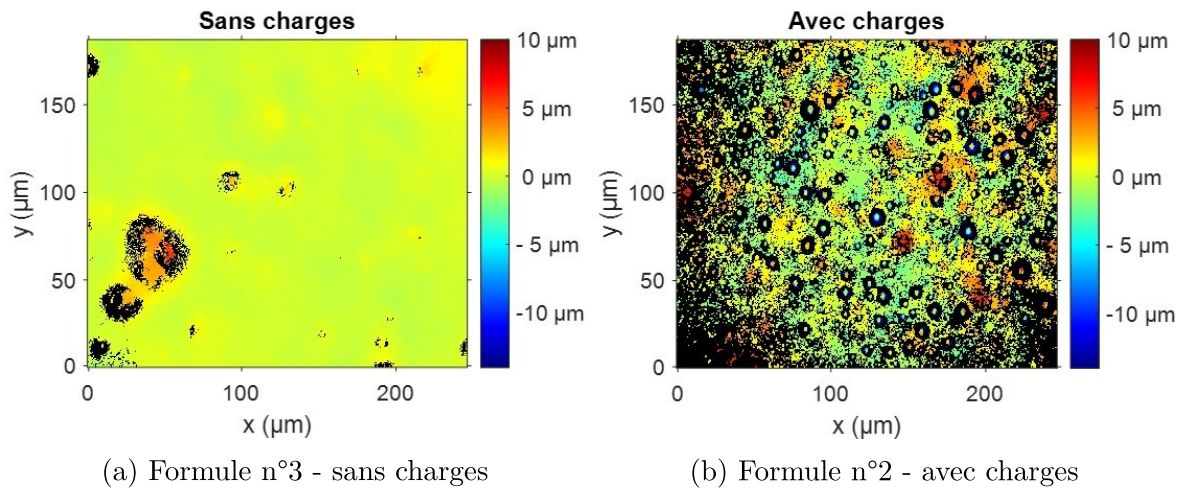


FIGURE 2.11 – Mesures de rugosité des formules n°3 (à gauche) et n°2 (à droite) par profilométrie optique

La rugosité pic-vallée maximale dans le champ observé est de  $8,22\mu\text{m}$ . La rugosité quadratique moyenne est mesurée à  $0,50 \pm 0,05\mu\text{m}$ . Les incertitudes sont calculées à partir de l'écart type de dix mesures sur un film donné, dans des zones différentes.

En présence de charges, la cartographie de la surface est bien différente. On distingue les charges sphériques d'une dimension d'environ  $10\mu\text{m}$ . Les parties noires correspondent à des pentes que l'appareil ne permet pas de mesurer car il a une ouverture numérique limitée. La rugosité moyenne est calculée à  $2,02 \pm 0,20\mu\text{m}$  et la rugosité totale à  $21,96\mu\text{m}$ . Ces ordres de grandeurs sont cohérents avec la dimension des particules. On conclut donc que lorsque le film est sec, l'interface avec l'air est structurée par la présence de charges.

Il existe plusieurs modèles optiques qui permettent de relier la rugosité d'une surface à ces propriétés en réflexion spéculaire. Nous présenterons ici l'un d'eux, adapté à la macro-rugosité observé dans notre cas.

## 2.5.2 Conséquence optique de la rugosité

Pour les surfaces très rugueuses, c'est-à-dire que la rugosité est largement supérieure à la longueur d'onde de la lumière incidente, il est possible d'appliquer le modèle géométrique de Torrance-Sparrow [28]. La surface est considérée comme un assemblage de micro-facettes. Chaque microfacette réfléchit la lumière dans une direction différente selon les lois de Fresnel (voir figure 2.12). Le pic spéculaire va alors s'élargir en "lobe spéculaire" voire disparaître complètement pour former un matériau complètement

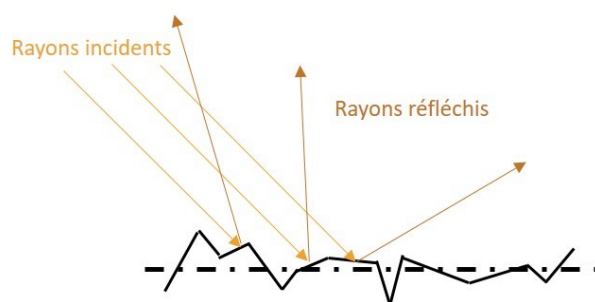


FIGURE 2.12 – Schéma de la réflexion sur une surface très rugueuse

diffusant. L'élargissement du pic spéculaire dépend de la distribution de pentes des micro-facettes et de la nature du matériau.

La chute de la réflexion spéculaire en présence de charges est très probablement due à l'apparition de rugosité. Deux mécanismes d'apparition de cette rugosité sont maintenant proposés.

### 2.5.3 Discussion

Les charges sont responsables de la rugosité à l'interface air-fond de teint. Cette rugosité peut être due à deux mécanismes différents, illustrés sur la figure 2.13. Soit les charges sont organisées de façon à ce qu'elles soient immergées du film d'huile à certains endroits (à gauche), soit les charges démouillent à la surface du film car cela peut correspondre à une configuration plus stable pour elles que de rester dispersées dans la phase grasse (à droite).



FIGURE 2.13 – Schéma des hypothèses sur l'apparition de la rugosité

Pour déterminer si l'un ou l'autre de ces deux mécanismes est prédominant, différentes expériences peuvent être envisagées. D'une part, estimer la fraction volumique de charges dans le système au cours du temps permettrait de savoir si les particules sont compactées ou non. Cependant, la formulation est réalisée en rapport de masse. Les masses volumiques de chaque ingrédient peuvent être mesurées pour en déduire la fraction volumique. Mais il a été observé que certaines charges gonflent en présence de solvant. Dans ces conditions, la mesure de la fraction volumique est complexifiée.

Pour valider l'hypothèse de mouillabilité avec les différentes huiles, l'affinité des chaque poudre avec chacune des huiles, volatiles et non volatiles pourrait être mesurée. Si l'affinité est meilleure avec les huiles volatiles, cette hypothèse devient très probable. Une autre idée serait de formuler la formule n°2 avec différentes concentrations de charges et d'en mesurer la rugosité.

Dans le fond de teint complet, c'est-à-dire avec la phase aqueuse en plus, on peut envisager ces mêmes phénomènes. Par ailleurs, le film de fond de teint appliqué sur la peau de la consommatrice est plus fin que celui étudié *in vitro*. Il paraît raisonnable de retrouver ces phénomènes pour des films plus minces, même si l'intensité ou la cinétique peuvent varier. Puisque les modèles optiques reliant la rugosité à l'état de surface sont déjà très aboutis, il a été décidé de ne pas approfondir cette étude.

Ces éléments de compréhension nous permettent déjà d'apporter des conclusions cosmétiques. Si le rendu mat est recherché, il faut apporter de la rugosité dans le film de fond de teint. Alors la réflexion spéculaire sera diffusée et la surface sera mate [11]. Si la quantité de charges est grande, elles peuvent être compactées et émerger à la surface du film. De plus, si la quantité de phases volatiles est élevée, l'épaisseur du film serait d'autant plus faible après le séchage. Les particules ont donc plus de chances d'être émergées. D'autre part, si les particules ont une bonne affinité avec les huiles volatiles et une mauvaise affinité avec les huiles non volatiles, elles auront tendance à migrer à la surface à l'évaporation. A l'inverse, pour obtenir un rendu brillant, la surface du fond de teint doit rester lisse. Si les charges sont plus petites, la rugosité sera plus faible et la lumière moins diffusée. Cependant, il faut veiller à conserver un aspect sensoriel optimal. Il existe également des charges en forme de plaquettes. Ce type de charge, même si elles sont localisées à la surface, auront tendance à rendre la surface moins rugueuse que des charges sphériques. D'autre part, des ingrédients non volatiles ou figés tels que la cire devraient permettre de conserver une surface peu rugueuse et ainsi l'aspect brillant.

L'étude optique des films secs permet de quantifier le rôle de pigments dans la couleur du fond de teint et le rôle des charges dans la brillance. La phase aqueuse ne semble pas avoir beaucoup d'effet, notamment car elle s'est évaporée. Dans la suite de ce travail, nous nous sommes toutefois intéressés à l'évolution temporelle des propriétés optiques, en particulier au cours de l'évaporation de cette phase aqueuse.



## 2.6 Evolution temporelle des propriétés optiques

### 2.6.1 Fond de teint

Dans un premier temps, l'évolution temporelle du fond de teint complet est étudiée en film mince de  $60\mu\text{m}$  sur feuille de plastique. Sur la figure 2.14, les spectres de transmission totale et de réflexion totale sont présentée à  $t_0$  (courbes jaunes), juste après l'application, et 1 heure après l'application (courbes marrons).

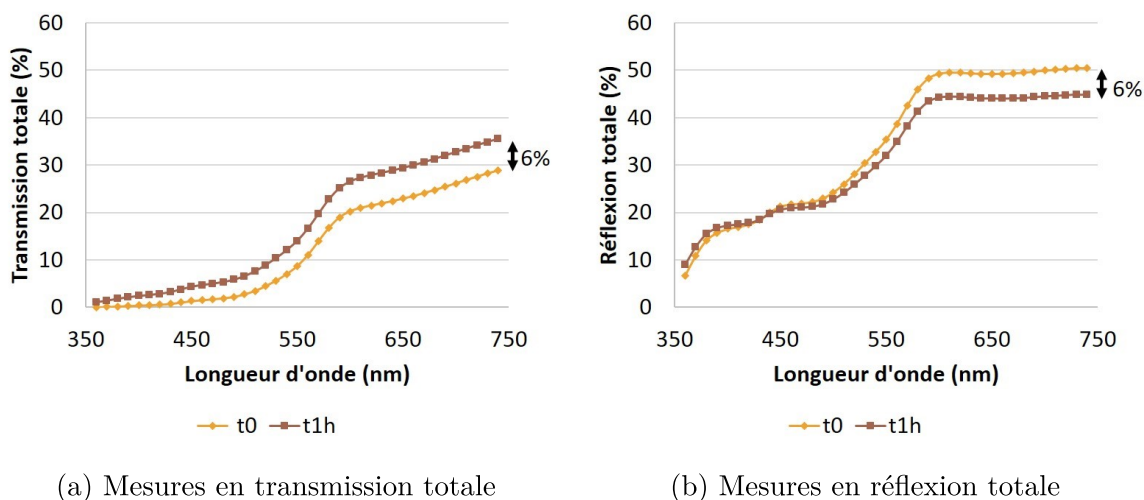


FIGURE 2.14 – Mesures optiques du film de fond de teint (formule n°1) juste après (courbes jaunes) et 1 heure après l'application (courbes marrons)

Les spectres évoluent au cours du temps. La transmission totale augmente jusqu'à 6% tandis que la réflexion totale chute jusqu'à 6%. Ces variations sont supérieures aux incertitudes de mesure. Ces mesures nous indiquent que la répartition de la lumière évolue au cours du temps : la lumière est envoyée plutôt vers l'avant que rétrodiffusée au cours du séchage, tandis que l'absorption reste égale. Nous allons étudier plus en détail l'évolution en réflexion afin de savoir à quoi elle est due et si elle est perceptible. Les mesures de réflexion spéculaire et diffuse sont étudiées séparément. Afin de faciliter la lecture des résultats, les courbes temporelles seront tracées à une longueur d'onde donnée, 550nm, qui correspond au maximum de sensibilité de l'œil humain.

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'évolution de la réflexion spéculaire du fond de teint appliqué à  $90\mu\text{m}$  sur carte de contraste blanche (voir figure 2.15). La réflexion spéculaire chute légèrement au cours du temps, en passant de 2,5 à 1% en une heure de mesure. Quantitativement, cette variation est faible comparée au bilan optique. Cependant, l'énergie lumineuse est concentrée dans une seule direction, la

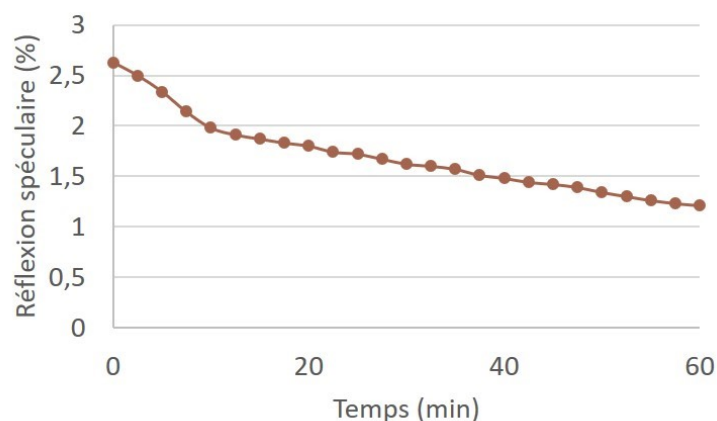


FIGURE 2.15 – Evolution temporelle de la réflexion spéculaire du fond de teint appliqué à  $90\mu\text{m}$  sur carte de contraste blanche, à  $550\text{nm}$

direction spéculaire. L'œil humain y est donc très sensible. Par ailleurs, la réflexion spéculaire est associée à la perception de la brillance [11] : plus elle est élevée, plus le matériau paraît brillant. La figure 2.16 montre cette évolution pour le fond de teint complet (formule n°1) appliqué à  $90\mu\text{m}$  sur carte de contraste blanche. Au moment de l'application (à gauche), le film est brillant : on distingue la réflexion spéculaire du néon sur le film de fond de teint. Une heure après l'application (à droite), la réflexion spéculaire n'est plus visible. Même si la variation quantitative de la réflexion



FIGURE 2.16 – Photo du fond de teint (formule n°1) appliqué à une épaisseur de  $90\mu\text{m}$  sur carte de contraste blanche, juste après l'application (à gauche) et 1 heure après l'application (à droite)

spéculaire est faible, la transition du rendu brillant à mat est perceptible. Nous avons montré dans le paragraphe 2.5 que la présence de charges était responsable de cet effet. Les hypothèses émises précédemment pour l'expliquer sont toujours cohérentes avec l'évolution temporelle. En effet, l'évaporation des phases volatiles peut tout à fait favoriser la densification des particules et le démouillage.

Dans le bilan optique, la réflexion diffuse diminue également. Alors la couleur perçue est plus terne, c'est le phénomène de montée en teinte. Ce phénomène est également

présent lorsque le fond de teint est appliqué sur la peau. Il est gênant pour la consommatrice car la couleur du maquillage risque d'être différente entre l'application le matin et la fin de la journée. Dans la suite de ce travail, nous nous intéressons tout particulièrement à ce phénomène de montée en teinte, qui correspond de manière équivalente à une chute de la réflexion diffuse ou une augmentation de la transmission de la lumière à travers le film de fond de teint. Dans le paragraphe suivant, nous montrons que cet effet est étroitement lié à l'évaporation des phases volatiles, et de l'eau en particulier.

### 2.6.2 Impact de l'eau

Les mesures en réflexion diffuse au cours du temps des formules de fond de teint complet (formule n°1) et du fond de teint sans la phase aqueuse (formule n°2) appliqués en films minces de  $90\mu\text{m}$  sur carte de contraste blanche sont comparées sur la figure 2.17.

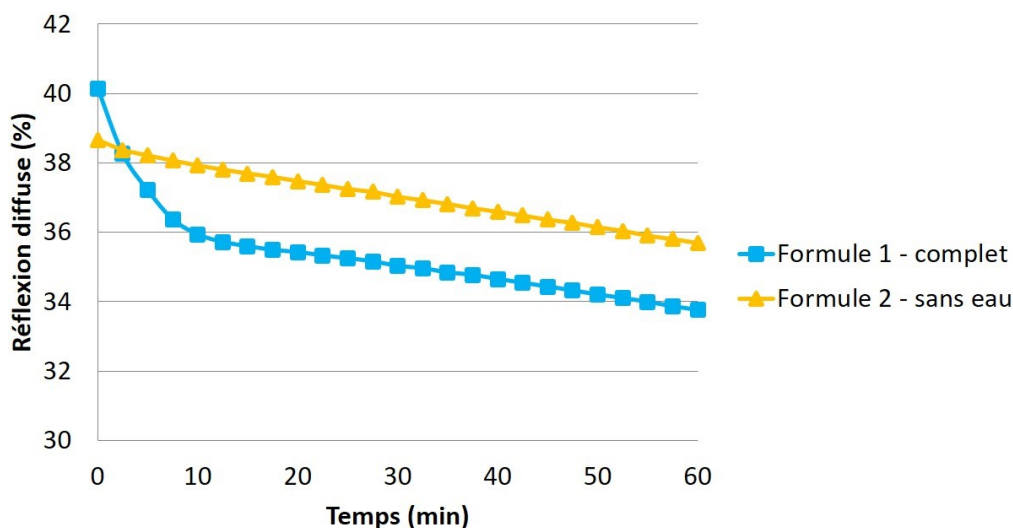


FIGURE 2.17 – Evolution temporelle de la réflexion diffuse à 550nm des formules n°1 (fond de teint complet) et n°2 (sans la phase aqueuse) appliquées en films minces de  $90\mu\text{m}$  sur carte de contraste blanche

Pour le fond de teint complet (courbe bleue), la réflexion diffuse diminue en deux temps. Le premier régime dure environ dix minutes et la perte de réflexion est rapide, environ  $0,50\%/min$ . Dans le deuxième régime, la diminution est plus lente, environ  $0,04\%/min$ . Sur le temps de la mesure, la réflexion diffuse a chuté de plus de 6% (absolu). Cette variation peut être calculée en termes de grandeurs colorimétriques :  $\Delta E = 4,6 > 2$ . Elle est donc perceptible. En l'absence de la phase aqueuse (courbe

jaune), la diminution de la réflexion diffuse est linéaire sur l'heure de mesure, à une vitesse d'environ  $0,04\%/min$ .

Finalement, l'évolution temporelle est similaire dans le second régime du fond de teint complet et dans la formule sans eau. Le premier régime de montée en teinte dans le fond de teint, le plus marquant, semble donc être lié à la présence de la phase aqueuse dans la formule. Or, l'eau s'évapore à l'application en film mince. Les mesures optiques sont donc comparées à des mesures d'évaporation.

### 2.6.3 Mesures d'évaporation

Les mesures d'évaporation sont réalisées sur des échantillons semblables à ceux des mesures optiques : les formules 1 et 2 sont appliquées en film mince de  $90\ \mu\text{m}$  sur une carte de contraste. Le substrat est ensuite découpé pour pouvoir être positionné sur la balance. La masse totale du système {support + échantillon} est relevée au cours du temps. La masse pesée à l'instant  $t$  est soustraite à la masse à  $t_0$  pour avoir la cinétique d'évaporation. Afin de comparer les échantillons entre eux, cette différence de masse est normalisée par le rayon équivalent de chaque film [29]. Les résultats sont présentés sur la figure 2.18.

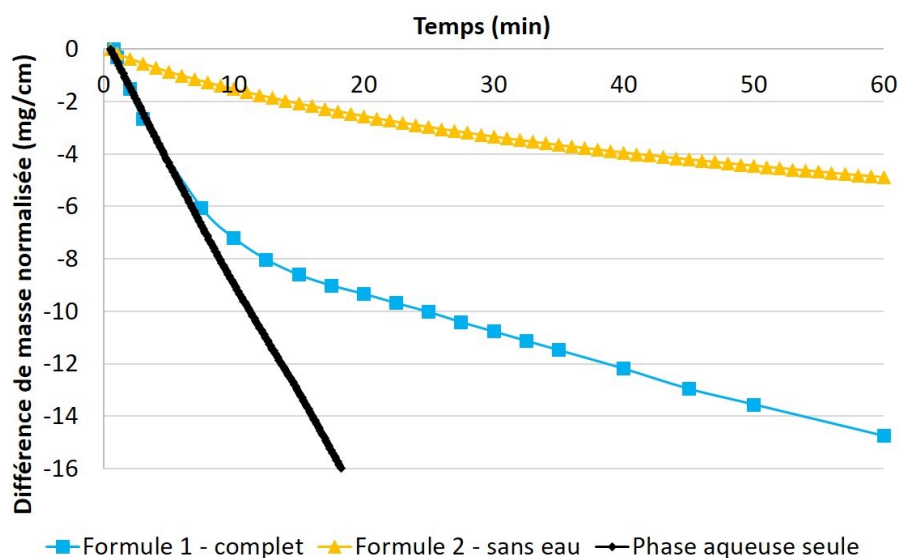


FIGURE 2.18 – Evolution temporelle de la différence de masse normalisée des formules n°1 (fond de teint) et n°2 (sans la phase aqueuse) appliquées en film de  $90\mu\text{m}$  sur carte de contraste. L'évaporation de la phase aqueuse seule est mesurée en capsule pour comparaison

Lorsque le fond de teint est complet, l'évaporation s'effectue selon deux régimes

distincts. Dans les 10 premières minutes, la perte de masse est rapide, à une vitesse de  $0,88\text{mg/cm/min}$ . Ensuite, la perte de masse est plus lente :  $0,14\text{mg/cm/min}$ . La cinétique d'évaporation de la formule 2 est quant à elle linéaire en fonction du temps, sur la durée de la mesure. La vitesse d'évaporation est calculée à  $0,05\text{mg/cm/min}$ , soit proche de celle du deuxième régime pour le fond de teint complet .

Par ailleurs, la phase aqueuse seule est pesée dans une capsule de pesée au cours du temps. De la même façon, on soustrait la masse initiale et on normalise par le rayon de la capsule. Le taux d'évaporation est calculé à  $0,88\text{mg/cm/min}$ , ce qui coïncide avec la vitesse d'évaporation du premier régime du fond de teint complet.

Nous pouvons donc raisonnablement conclure que dans le fond de teint, le premier régime d'évaporation correspond à l'évaporation de la phase aqueuse, tandis que le second correspond à l'évaporation des huiles plus ou moins volatiles. Selon le protocole utilisé, où le substrat doit être découpé avant la pesée, il est cependant difficile de quantifier plus précisément les proportions évaporées et ainsi de connaître la composition exacte du fond de teint à chaque instant.

En corrélant les mesures d'évaporation aux mesures optiques, on comprend que la montée en teinte est étroitement liée à l'évaporation des phases volatiles. En particulier, le premier régime, dans les dix premières minutes, est lié à l'évaporation de la phase aqueuse. Les propriétés de taille, d'organisation et d'évaporation des gouttes d'eau ne sont pas connues dans ce système complet complexe. Il est donc difficile de proposer une explication simple pour cette évolution. Pour approfondir cette corrélation, le comportement microscopique du système est investigué. Le chapitre suivant s'intéressera en particulier à l'organisation des ingrédients dans un film mince.

## Conclusions

Le fond de teint est un système physiquement et optiquement complexe. Le nombre important d'ingrédients et le régime de diffusion ne permettent pas un calcul prédictif de ses propriétés optiques. C'est pourquoi la démarche de déformulation a été adoptée afin d'identifier des effets majeurs. Cette approche, qui consiste à retirer progressivement un ou plusieurs ingrédients, fait parfois varier plusieurs paramètres simultanément. Toutefois, la comparaison des mesures optiques des systèmes déformulés a permis de démontrer le rôle optique de chaque ingrédient.

Les pigments, par leurs propriétés absorbantes et diffusantes, ajustent la couleur perçue. Les charges sont quant à elles responsables de la chute de la réflexion spéculaire dans le fond de teint, et donc de son aspect final mat. La matité est provoquée par la

rugosité de surface apportée par les charges. Cette organisation des charges à la surface peut être due soit à leur migration vers l'interface, soit à leur émergence à l'évaporation du film. Ces hypothèses n'ont pas été vérifiées mais semblent très réalistes compte tenu des mesures qui ont été réalisées. Les théories reliant d'une part l'état de surface aux propriétés optiques, et d'autre part les propriétés optiques à la notion de brillance, sont déjà très abouties. C'est pourquoi cette partie ne sera pas plus approfondie dans cette thèse. Si la phase aqueuse n'a pas beaucoup d'impact sur les effets optiques des films secs, son évaporation provoque toutefois une évolution de la réflexion diffuse dans le temps. Le produit paraît alors plus terne, c'est le phénomène de montée en teinte. Cet effet peut être néfaste pour la consommatrice s'il est trop marqué. Afin de le limiter, nous cherchons à comprendre son origine grâce à une investigation à l'échelle microscopique.

L'objectif est double : comprendre comment s'organisent les ingrédients à l'évaporation des phases volatiles d'une part, et comment les propriétés optiques sont reliées à cette organisation d'autre part. Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons aux phénomènes physico-chimiques présents dans les films minces à l'application et à l'évaporation.



# Chapitre 3

## Organisation en film mince

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'organisation microscopique d'un film mince d'une dispersion colloïdale et d'une émulsion, comme le fond de teint. De nombreux travaux ont déjà été menés pour comprendre les instabilités en films minces dans le cadre de fluides homogènes et de suspensions colloïdales. Nous nous intéresserons ici particulièrement à l'organisation d'une émulsion en film mince, lorsque les gouttes s'évaporent. Pour ce faire, des systèmes modèles, qui s'éloignent des systèmes cosmétiques, sont formulés et étudiés.

### 3.1 Etat de l'art

La littérature concernant l'organisation en film mince dans des systèmes cosmétiques est peu fournie. En revanche, de nombreux travaux ont été menés sur des systèmes tels que les peintures et les revêtements, qui ont de nombreux points communs avec les produits cosmétiques. Ils sont composés d'un solvant volatil (aqueux ou organique), de particules colloïdales, de tensioactifs pour stabiliser la dispersion et d'additifs. Ces additifs peuvent être par exemple des huiles non volatiles qui adhèrent au substrat ou des viscosifiants. Les phases volatiles permettent au système d'être suffisamment fluide pour être appliqué en film mince, de  $1\mu\text{m}$  à  $1\text{mm}$ . Après l'application, elles s'évaporent et le système se rigidifie pour atteindre son état final. Le résultat doit répondre à un cahier des charges donné, dans lequel le film doit généralement être homogène. Les études menées ont permis de mettre en évidence de nombreux phénomènes liés à l'application et à l'évaporation [30]. En particulier, à l'application en film mince, la création d'interfaces peut générer des effets de tension de surface forts. D'un côté, l'interaction avec le substrat peut provoquer du démouillage qui crée des hétérogénéités macroscopiques dans le film liquide. De plus, lorsqu'un gradient



de tension de surface apparaît, une instabilité dynamique peut créer et amplifier des mouvements convectifs au sein du film qui sont susceptibles de structurer la surface libre. Par ailleurs, au cours du temps, les phases volatiles s'évaporent. Les particules présentes dans les dispersions colloïdales peuvent être alors amenées à se réorganiser de manière hétérogène en raison de forces capillaires qui apparaissent entre elles. Par exemple, si les particules sont grosses et qu'elles déforment la surface, elles peuvent s'agréger par effets capillaires d'immersion. Si elles sont petites, les ponts capillaires entre elles peuvent former des craquelures.

Dans ce travail, ces quatre phénomènes, résultant tous en un film hétérogène, seront rappelés. Cet état de l'art n'a pas pour objectif d'être exhaustif. Il présente uniquement les phénomènes qui seront discutés dans la suite.

### 3.1.1 Démouillage

Dans certains cas, le film initialement homogène se déstabilise en un motif de gouttes, comme illustré sur la figure 3.1.

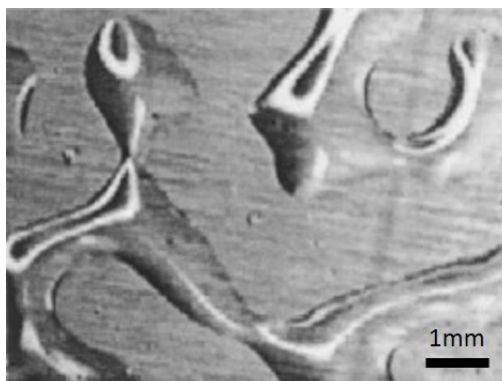


FIGURE 3.1 – Image au microscope du démouillage d'un liquide visqueux sur une surface (adapté de [31])

Ce phénomène est appelé démouillage et dépend de l'affinité du liquide avec le substrat [32]. Le paramètre d'étalement  $S$  permet d'identifier le régime de mouillage en fonction de cette affinité. Il est défini par  $S = \gamma_{SO} - (\gamma_{SL} + \gamma)$  où  $\gamma_{SO}$  est la tension de surface entre le solide et l'air,  $\gamma_{SL}$  celle entre le solide et le liquide et  $\gamma$  celle entre le liquide et l'air. Si  $S > 0$ , le liquide s'étale complètement sur le substrat afin de minimiser l'énergie entre le solide et l'air, c'est le mouillage total. Si  $S < 0$ , l'étalement du liquide n'est pas énergétiquement favorable. Une goutte sera alors formée avec un angle de contact comme défini sur la figure 3.2. D'après la loi de Young-Dupré, plus le liquide est non mouillant, plus le l'angle de contact est grand :  $\gamma \cos \theta = \gamma_{SO} - \gamma_{SL}$ .

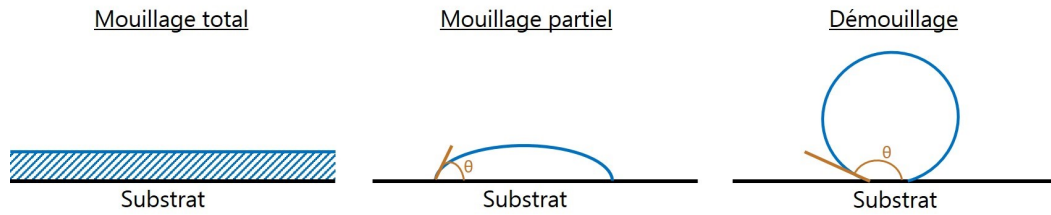


FIGURE 3.2 – Schéma du mouillage d'un liquide sur un solide

La goutte garde sa forme à condition que la gravité soit négligeable. La longueur capillaire correspond à l'échelle de longueur au-delà de laquelle la goutte va s'étaler sous l'effet de la gravité.

$$L_{cap} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

avec  $\gamma$  la tension de surface entre le liquide et l'air

$\rho$  la masse volumique du liquide

$g$  la gravité

Pour un film d'huile,  $\gamma \approx 20 \text{ mN/m}$  et  $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$ . La longueur capillaire est donc de l'ordre du millimètre. Il s'agit donc d'une instabilité macroscopique.

En cas de mouillage partiel, des ouvertures se créent au sein du film et s'agrandissent. La vitesse d'ouverture dépend principalement de la viscosité du liquide et de l'angle de contact entre le liquide et le substrat [33].

De plus, lorsque la phase continue contient différents liquides, sa composition évolue au cours de l'évaporation des plus volatils. Si les propriétés de mouillage des liquides non volatils sont différentes de celles des liquides volatils, l'interaction avec le substrat peut évoluer et provoquer des instabilités au cours du temps.

Le démouillage empêche l'obtention d'un film homogène à une échelle millimétrique. Afin de l'éviter, les différents liquides contenus dans l'échantillon doivent avoir une bonne affinité avec le substrat. Ainsi, le mélange de liquides mouille totalement la surface afin de limiter la tension interfaciale.

### 3.1.2 Mouvements de convection

La création d'une surface libre a également un impact sur les phénomènes capillaires. C'est par exemple le cas dans le motif appelé "peau d'orange", car des rides apparaissent à la surface (voir figure 3.3) [34]. En effet, l'application en film mince crée une interface air-liquide. Dans une solution contenant des tensioactifs, ces molécules auront alors tendance à se déplacer vers cette interface pour la stabiliser. Si une

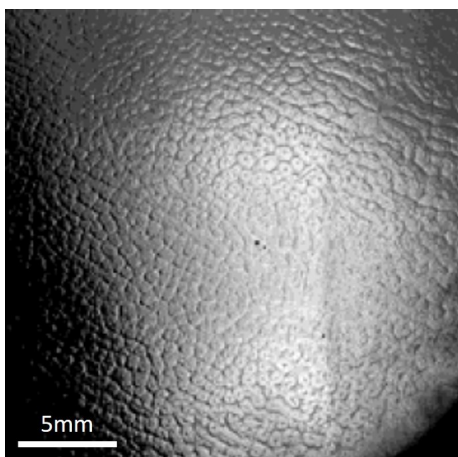


FIGURE 3.3 – Illustration du phénomène de peau d’orange lors du séchage d’un film de peinture (adapté de [34])

perturbation provoque un gradient de tension de surface à l’interface, un mouvement des molécules devra alors réhomogénéiser le milieu : c’est l’effet Marangoni [35]. Ce phénomène peut entraîner de forts mouvements de convection au sein du fluide. Sur la figure 3.4, la tension de surface à l’interface libre est modifiée par une goutte de solvant déposée à la surface. Des traceurs sont incorporés dans le fluide pour mettre en évidence ces mouvements.

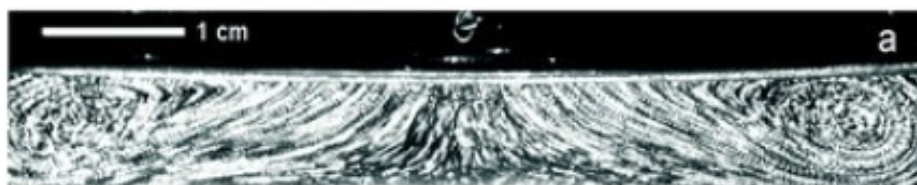


FIGURE 3.4 – Image des mouvements de convection liés au gradient de tension de surface à une interface libre [36]

Les mouvements de convection peuvent déformer la surface, ce qui entretient et amplifie l’effet. Il s’agit alors d’un mécanisme dynamique qui s’auto-alimente jusqu’à ce qu’un autre phénomène vienne l’arrêter. Dans l’exemple de la figure 3.3, c’est la viscosité des phases non volatiles qui figent les déformations de la surface après l’évaporation des phases volatiles.

L’évaporation crée par ailleurs un gradient de température, qui peut créer des mouvements de convection supplémentaires [37]. De plus, si les liquides volatils ont une tension de surface différente de ceux non volatils, de nouveaux gradients de tension de surface peuvent être ajoutés.

Les gradients de tension de surface et de température à l'évaporation créent des mouvements de convection forts. Cet effet peut toutefois être limité si l'épaisseur du film est faible et si la viscosité du fluide est assez élevée pour contenir le mouvement [38]. Cette instabilité est régie par les effets capillaires, comme pour le démouillage. Les hétérogénéités seront donc également de l'ordre de la longueur capillaire, soit le millimètre. Il peut s'agir de motifs à la surface [39] [40] ou d'une modification de l'organisation dans le cas des suspensions colloïdales [41] [42].

Par ailleurs, dans le cas de suspensions colloïdales, les forces capillaires peuvent également s'exprimer à l'échelle des particules.

### 3.1.3 Effets capillaires d'immersion

Dans un premier cas, considérons des particules dont la dimension est similaire à l'épaisseur du film. Lorsque la phase externe s'évapore, l'épaisseur du film diminue. Si l'épaisseur est inférieure au diamètre des particules dispersées dans la phase continue, ces dernières sont alors émergées et déforment la surface libre (voir figure 3.5). Cette déformation est coûteuse en énergie et provoque des forces capillaires d'immersion entre les particules. Ces forces sont liées à la tension superficielle entre les différents éléments du système, à savoir le liquide de la phase continue, l'air et les particules solides. Elles peuvent être attractives ou répulsives en fonction de la géométrie [43]. Dans le cas illustré sur la figure 3.5, les particules ont une bonne affinité avec la phase continue et l'angle de contact est tel que la force est attractive. Les forces capillaires entre les particules mènent à leur agrégation, qui correspond alors à une configuration plus stable car moins coûteuse en énergie.

La force  $F_{cap}$  s'exerçant sur une particule peut être calculée en considérant la tension superficielle le long de la ligne de contact et la pression hydrostatique sur la surface de la particule [44]. Pour ce calcul, la surface libre est considérée comme lisse loin des particules et la pente du ménisque est considérée faible. Dans la limite où  $r_i \ll L \ll L_c$  :

$$F_{cap} = 2\pi\gamma\frac{Q_1Q_2}{L}$$

avec  $Q_i = r_i \sin \psi_i$

$L_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  la longueur capillaire

$\gamma$  la tension de surface

$r_i$  le rayon de la particule  $i$

$\psi_i$  l'angle de contact de la particule  $i$ , défini comme sur la figure 3.5

$L$  la distance entre les particules

$\rho$  la masse volumique de la phase continue

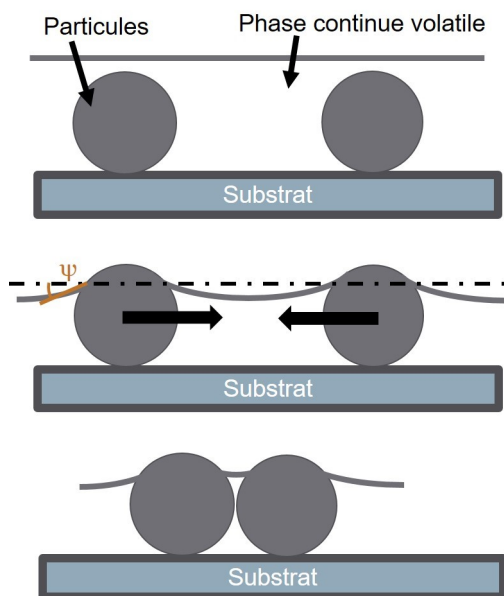


FIGURE 3.5 – Schéma des forces capillaires s'exerçant sur deux particules voisines émergées à la surface d'un film mince

Ces forces dépendent donc de la distance entre les particules, de leur position par rapport à la surface et de leur taille. Plus l'interface est déformée (plus  $\psi_i$  est grand) et plus les particules sont grandes, plus la force capillaire est élevée. De plus, elle augmente lorsque les particules se rapprochent.

Les effets capillaires d'immersion à l'échelle des particules provoquent des inhomogénéités dans le film à une échelle inférieure à celle de la longueur capillaire, c'est-à-dire une centaine de microns. En effet, au-delà de cette longueur, le film est considéré comme lisse, les particules n'interagissent plus.

Afin de limiter ce phénomène, les particules ne doivent pas être positionnées à l'interface. Pour ce faire, il faut que l'épaisseur du film soit supérieure au diamètre des particules, soit en choisissant de petites particules, soit en ajustant la composition plus ou moins volatile de la phase continue. Par ailleurs, les particules doivent avoir une bonne affinité avec la phase continue pour ne pas migrer à la surface.

### 3.1.4 Craquelures

Si les particules sont très petites devant l'épaisseur du film, d'autres instabilités peuvent apparaître telles que des craquelures. Ce phénomène a été observé dans différents types de suspensions colloïdales concentrées telles que les peintures, la boue et le café (voir figure 3.6). Les craquelures apparaissent au cours de l'évaporation de

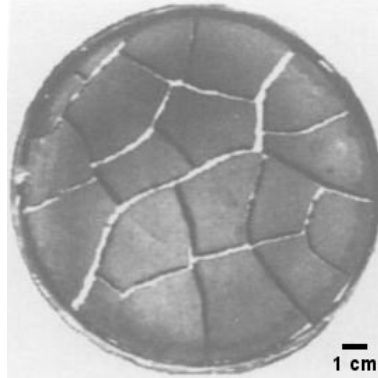


FIGURE 3.6 – Craquelures dans une dispersion de café (adapté de [45])

la phase continue. Au moment de l'application, les particules sont dispersées dans la phase externe. Son évaporation provoque une densification des particules jusqu'à ce qu'elles forment un gel connecté [46]. Lorsque les particules sont compactées, des ponts capillaires se forment entre les particules (voir figure 3.7). Ces ponts capillaires induisent une force capillaire attractive très forte. Certaines particules sont capables de se déformer en réponse à cette force capillaire. A l'inverse, les particules non déformables vont chercher à se réorganiser [47].

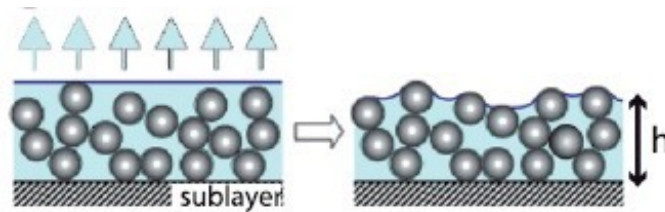


FIGURE 3.7 – Schéma de l'évaporation de la phase continue dans un film colloidal concentré [48]

Cependant, lorsque le film adhère à son substrat, l'adhésion frustre la rétraction du gel de particules et de fortes contraintes apparaissent au sein du film [49]. Lorsque l'énergie élastique stockée dans le film est trop importante, les contraintes se relâchent en créant de nouvelles interfaces : des craquelures apparaissent [50]. La fracture apparaît donc lorsque l'énergie élastique stockée égale l'énergie de surface nécessaire pour ouvrir la fracture [48]. Par ailleurs, la littérature a montré que la contrainte capillaire est localisée à l'interface libre à une échelle proche de la taille des particules  $a$  [51]. Avec les notations définies sur la figure 3.8, le bilan énergétique au moment de la rupture s'écrit [48]

$$\frac{1}{2}E\epsilon^2wa = 2\gamma h$$

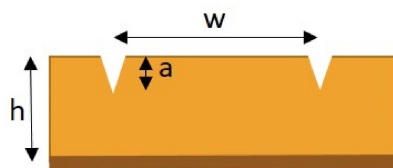


FIGURE 3.8 – Schéma de nucléation des craquelures

avec  $E$  le module élastique du film

$\epsilon$  la déformation

$w$  l'écart entre deux craquelures

$a$  l'échelle locale de rupture

$\gamma$  la tension de surface du matériau

$h$  l'épaisseur du film

La distance entre deux craquelures dépend donc du module élastique du matériau et évolue linéairement avec l'épaisseur du film. Il existe toutefois une épaisseur limite en-dessous de laquelle aucune craquelure n'apparaît car l'énergie élastique stockée dans le film n'est pas suffisante pour nucléer des craquelures [52]. Dans les peintures, elle est de l'ordre du micron [48].

Différents travaux proposent des solutions afin d'éviter ou de limiter ces craquelures. Comme évoqué précédemment, si les particules sont déformables, les contraintes se dissipent grâce à la déformation des particules et les craquelures n'apparaissent pas. Par ailleurs, si le film est suffisamment fin, aucune craquelure ne sera observée. Enfin, l'ajout d'un co-solvant non volatil permet de limiter l'apparition des fractures [53]. En effet, en occupant les porosités du gel des particules, il rend le film moins rigide.

Les phénomènes évoqués peuvent servir à structurer un matériau, notamment en électronique et en photonique [54] [55]. Dans le cas des peintures ou de la cosmétique, ils constituent des instabilités à éviter.

Dans les fonds de teint, qui contiennent des phases volatiles, des grosses particules comme les charges et de petites comme les pigments, tous les effets décrits sont susceptibles d'intervenir à l'application et à l'évaporation. Lorsqu'ils se combinent, leur étude devient d'autant plus complexe [56]. C'est pourquoi nous allons travailler sur des systèmes simplifiés. Par ailleurs, nous avons mis en évidence au chapitre précédent le rôle de l'évaporation de l'eau dans l'évolution des propriétés optiques. L'étude plus spécifique de l'organisation d'un film mince d'émulsion paraît donc pertinente. Dans notre cas, il s'agit d'une émulsion inverse où c'est la phase aqueuse interne qui

s'évapore tandis que la phase externe est peu volatile. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons donc aux phénomènes présents dans un film mince d'émulsion grâce à une émulsion modèle simplifiée, non cosmétique.

### 3.2 Organisation d'un film mince d'émulsion

Dans cette section, le système étudié est une émulsion eau-dans-huile, contenant 75% d'eau salée. La phase grasse est composée à 20%<sub>m</sub> de polydiméthylsiloxane (PDMS) et 80%<sub>m</sub> de dodécane. Le surfactant est du monooléate de sorbitane, à 0,2%<sub>m</sub> par rapport à l'ensemble de la formule. Le diamètre des gouttes est d'environ 600nm. L'émulsion est choisie inverse et contenant des huiles plus ou moins volatiles, afin de conserver la géométrie du fond de teint. Le choix des ingrédients, le procédé de formulation et la mesure de la taille des gouttes seront détaillés dans le paragraphe 3.3. L'émulsion est appliquée en film mince de 50 $\mu$ m sur feuille de plastique selon le protocole expliqué au paragraphe 1.3.

#### 3.2.1 Observations

L'échantillon est observé au microscope en transmission (Nikon Eclipse Ti) au cours de l'évaporation. Des images choisies sont présentées sur la figure 3.9. Le grossissement choisi ne permet de pas de distinguer les gouttes individuellement mais permet d'étudier le comportement d'ensemble. A l'instant initial, toutes les gouttes sont en contact et forment un film continu car l'émulsion est très concentrée. Au cours du temps, des craquelures apparaissent entre les gouttes d'eau. Les gouttes qui diffusent la lumière apparaissent sombres sur les images. Ces craquelures ne sont pas vides car le film reste lisse et aucune interface avec l'air n'apparaît sur les images. Elles sont donc remplies par la phase externe non diffusante qui apparaît transparente. Après une dizaine de minutes, les craquelures séparent complètement les gouttes en agrégats. Le film est alors hétérogène. Finalement, les agrégats de gouttes se rétractent jusqu'à l'évaporation totale de l'eau.

Pour ce système d'émulsion en film mince, une déstabilisation semble apparaître au cours du temps. Les gouttes d'eau dispersées de manière homogène initialement forment des agrégats jusqu'à leur évaporation totale. Afin de préciser ces observations, nous cherchons à les quantifier, en particulier à la recherche d'une distance caractéristique entre les agrégats.



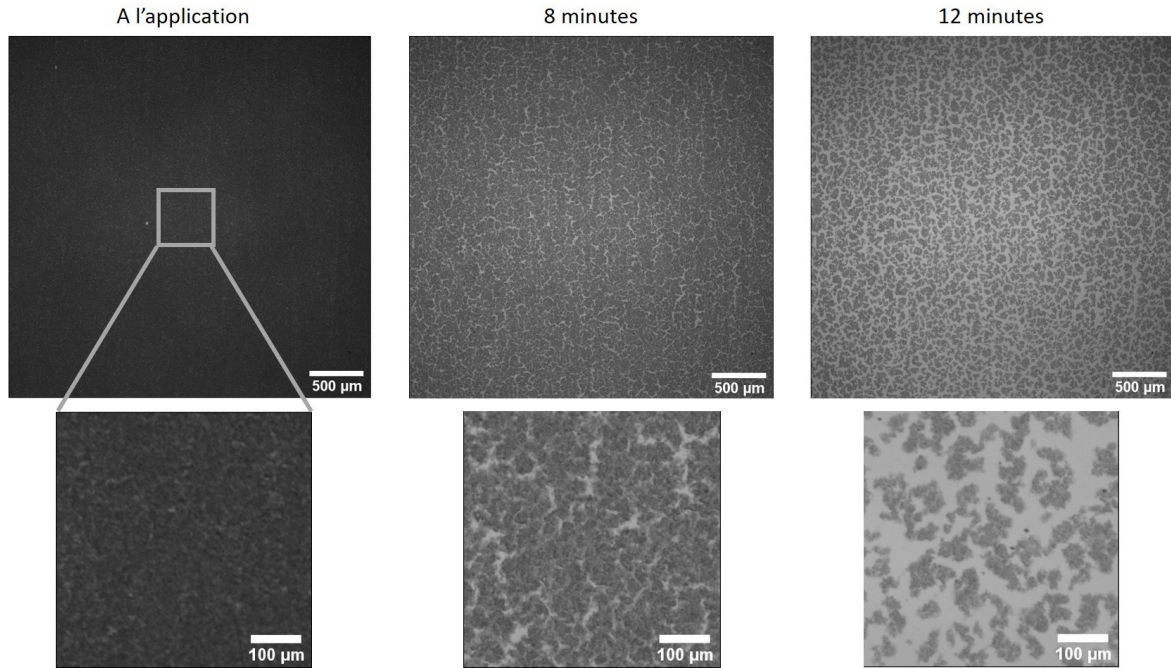


FIGURE 3.9 – Images au microscope en transmission d’un film de  $50\mu\text{m}$  d’épaisseur de l’émulsion au cours du temps. Une même zone est zoomée pour chaque image

### 3.2.2 Quantification

La quantification de la longueur caractéristique d’un matériau est usuellement mesurée par diffusion statique de la lumière [57] [58]. Le faisceau laser incident traverse l’échantillon et est diffracté selon la structure du matériau. La figure de diffraction observée sur un écran permet de déterminer le facteur de structure. Si l’échantillon présente une structure avec une longueur caractéristique, un pic d’intensité apparaît à la fréquence spatiale correspondante. Dans ce travail, nous avons choisi d’utiliser directement les images obtenues par microscopie optique pour en calculer la transformée de Fourier (TF), comme dans la référence [59]. Ici, l’image au microscope est prise en lumière blanche, les informations sont donc collectées sur une longueur de cohérence faible [60]. L’analyse ne sera donc pas faite sur la totalité du volume mais permet tout de même de détecter une structure dans le plan. Si une longueur caractéristique  $L_{car}$  est présente dans l’image, l’amplitude de la TF présentera un pic à la fréquence spatiale correspondante  $\nu_{car} = \frac{1}{L_{car}}$ .

Les informations de l’image sont contenues dans les niveaux de gris  $I_{image}$  pour chaque pixel, correspondant à la quantité de lumière transmise. L’image est d’abord corrigée afin de limiter le bruit dans sa TF. D’une part, le bruit de l’appareil  $I_{dark}$ , mesuré avec un échantillon noir opaque, est soustrait aux mesures. D’autre part, le signal de l’image  $I_{image}$  est normalisé par l’intensité incidente  $I_{background}$  mesurée avec la

feuille de plastique uniquement, afin de s'affranchir des inhomogénéités de l'éclairage. L'image corrigée est finalement calculée par :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{image}} - I_{\text{dark}}}{I_{\text{background}} - I_{\text{dark}}}$$

Un autre moyen de limiter le bruit est de choisir un faible grossissement au microscope, afin d'avoir au minimum 10 itérations du motif dans le champ. Finalement, la TF est considérée comme isotrope. Elle est donc moyennée radialement pour augmenter le rapport signal sur bruit. La figure 3.10 représente la TF moyennée radialement des images de l'émulsion étudiée au cours du temps.

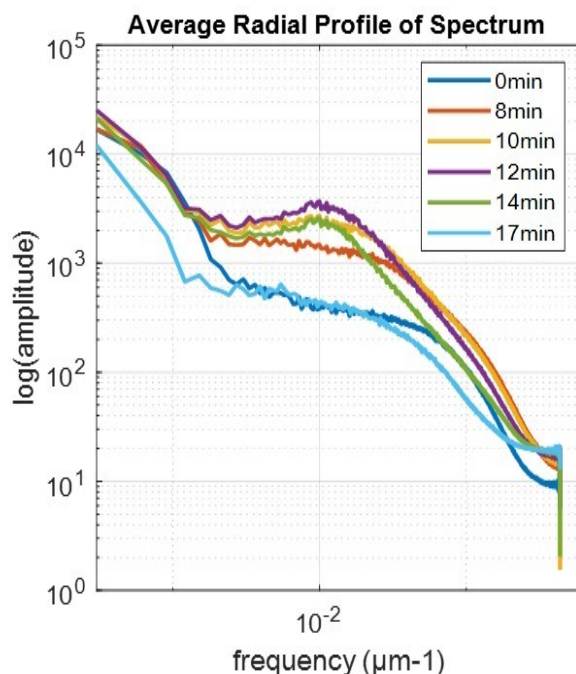


FIGURE 3.10 – Transformée de Fourier moyennée des images corrigées d'une émulsion appliquée à  $50\mu\text{m}$  sur feuille de plastique, à différents temps

L'échelle des fréquences spatiales est limitée d'une part par la taille de l'image  $L_{\text{image}} = 3240\mu\text{m}$ , et d'autre part par la résolution d'un pixel. Pour le grossissement 4x utilisé pour cet échantillon, 1 pixel correspond à  $1,62\mu\text{m}$ . Les fréquences spatiales s'échelonnent donc de  $1/3240 \approx 3.10^{-4}\mu\text{m}^{-1}$  à  $1/1,62 \approx 0,6\mu\text{m}^{-1}$ . Par ailleurs, la TF est moyennée radialement sur une image carrée. Cette opération peut créer de légers artefacts aux faibles fréquences.

A l'instant initial, l'allure décroissante de la TF en fonction de la fréquence spatiale correspond au fond de l'image car l'image est homogène. En effet, c'est la fréquence

correspondant à la taille de l'image qui domine. Lorsque les craquelures apparaissent, 8 minutes après l'application, aucun pic ne ressort. En revanche, lorsque les agrégats de gouttes apparaissent, à partir de la dixième minute, un large pic apparaît pour  $\nu_{car} = 0,009\mu m^{-1}$ . Le maximum du pic correspond à la fréquence spatiale de la longueur caractéristique du matériau. La longueur caractéristique du système est donc  $L_{car} = \frac{1}{\nu_{car}} = 110\mu m$ . La largeur du pic indique que cette longueur n'est pas parfaitement définie. A partir de la 17<sup>ème</sup> minute, lorsque les gouttes se sont complètement évaporées, le pic caractéristique disparaît.

Concrètement, dans l'espace direct, la longueur caractéristique correspond à la distance entre les centres de deux agrégats voisins. En effet, la figure 3.11 montre que les agrégats se rétractent autour de centres fixes, distants d'environ  $100\mu m$ . La mesure de longueur caractéristique est donc cohérente avec les observations au microscope.

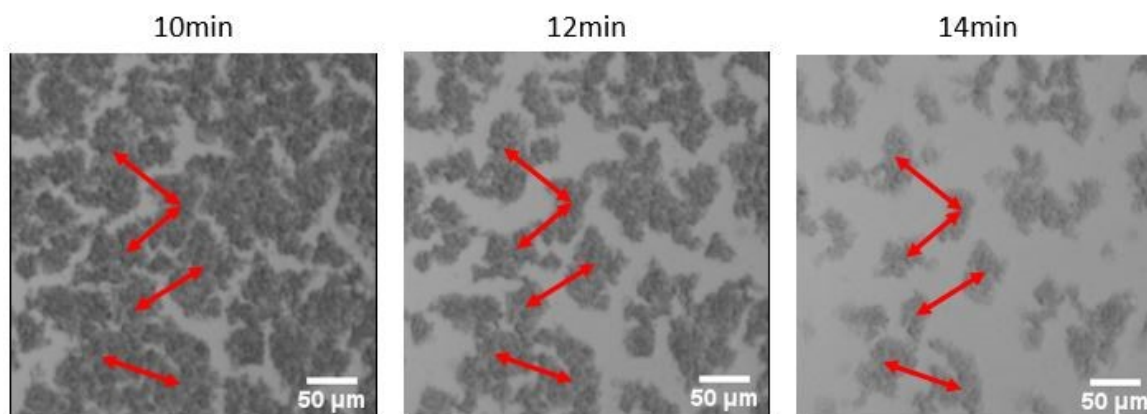


FIGURE 3.11 – Images au microscope de la rétractation des agrégats de gouttes d'eau autour de points fixes. Les flèches rouges correspondent à la longueur caractéristique, qui reste fixe au cours du temps

Nous retiendrons que la longueur caractéristique ne varie pas au cours du temps, à condition que les agrégats de gouttes soient visibles. La mesure ne sera donc pas faite à un temps donné, mais à un temps choisi pour que les images soient les moins bruitées possibles.

Les incertitudes de mesures sur la longueur caractéristique sont estimées à  $\pm 10\mu m$  grâce à l'écart type sur 10 films différents de l'émulsion appliquée à  $30\mu m$  d'épaisseur sur feuille de plastique. Cette source d'incertitude semble plus importante que celle apportée par la largeur du pic.

Cette méthodologie permet donc de mesurer la longueur caractéristique d'un système. Nous pourrions donc utiliser cette quantification pour caractériser et comprendre

l'apparition des craquelures dans un film d'émulsion. Avant cela, nous étudierons la cinétique d'apparition des craquelures en fonction de l'évaporation du film mince.

### 3.2.3 Evaporation

Le phénomène de craquelure observé semble provenir d'une évolution temporelle du système plutôt que d'une instabilité liée au cisaillement au moment de l'application. En effet, les images au microscope montrent un film homogène à l'application. L'évolution temporelle du système est principalement conditionnée par l'évaporation des phases volatiles. Il s'agit ici des gouttes d'eau car la phase continue est peu volatile. Nous cherchons à identifier l'instant à partir duquel les craquelures apparaissent. Pour ce faire, l'émulsion étudiée est pesée au cours du temps dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire en film mince d'épaisseur  $50\mu\text{m}$  sur une feuille de plastique. La masse totale pesée est soustraite à la masse totale initiale, puis normalisée par le rayon équivalent du film afin de calculer un flux d'évaporation. Les mesures d'évaporation ne sont pas réalisées dans une atmosphère contrôlée car elle visent à obtenir des ordres de grandeur. La vitesse d'évaporation est obtenue grâce à la pente de la perte de masse au cours du temps (voir figure 3.12). Dans un premier temps, l'évaporation est rapide. La vitesse n'est pas parfaitement linéaire mais elle est de l'ordre de  $1,14\text{mg/cm/min}$ . A partir de la vingtième minute, l'évaporation devient plus lente, à une vitesse d'environ  $0,04\text{mg/cm/min}$ .

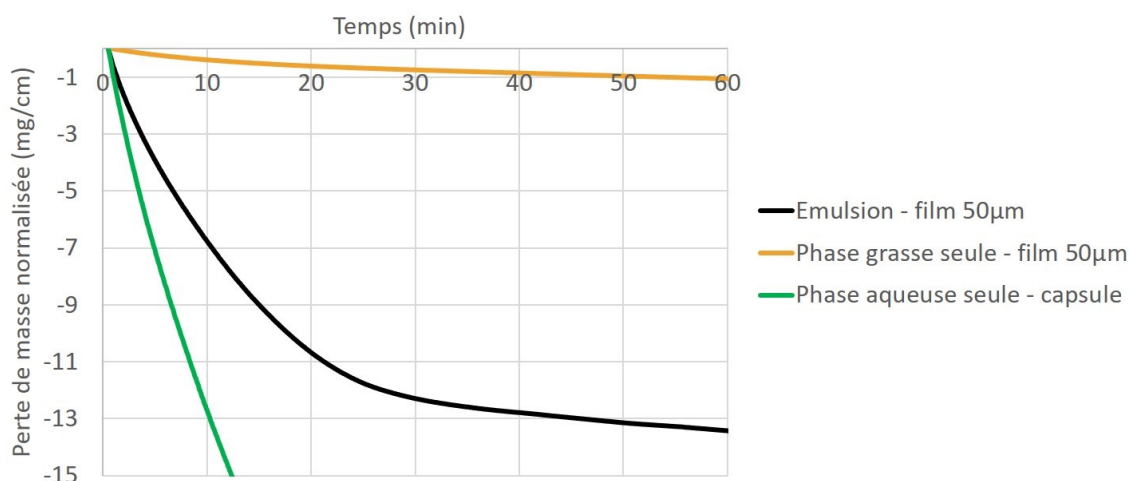


FIGURE 3.12 – Mesure de la différence de masse normalisée au cours de l'évaporation du film de  $50\mu\text{m}$  d'émulsion (courbe noire). Les mesures de la phase grasse en film de  $50\mu\text{m}$  (courbe jaune) et de la phase aqueuse en capsule (courbe verte) sont données pour comparaison.

Afin d'interpréter les résultats obtenus, l'évaporation de la phase aqueuse seule est mesurée en capsule et celle de la phase grasse seule en film mince de  $50\mu\text{m}$ . La phase aqueuse seule s'évapore à une vitesse d'environ  $1,52\text{mg/cm/min}$ , tandis que la phase grasse s'évapore à une vitesse d'environ  $0,01\text{mg/cm/min}$ . On peut donc raisonnablement attribuer le premier régime, dans les 20 premières minutes, à l'évaporation des gouttes d'eau. Le deuxième régime semble quant à lui correspondre à l'évaporation de la phase grasse peu volatile.

D'après les observations au microscope (voir figure 3.9), les craquelures sont visibles une dizaine de minutes après l'application. Cela signifie qu'elles apparaissent au cours de l'évaporation des gouttes d'eau, c'est-à-dire après l'application et avant la disparition totale de la phase interne.

Nous avons donc identifié que le motif de gouttes apparaît au cours de l'évaporation de la phase interne aqueuse et que la longueur caractéristique entre les agrégats reste fixe. Pour comprendre l'origine de cette organisation, le phénomène est maintenant comparé aux éléments de la littérature décrits dans le paragraphe 3.1.

### 3.2.4 Comparaison à la littérature

Pour investiguer l'hypothèse du démouillage, des mesures de tension de surface sont réalisées. Une goutte de chaque huile composant la phase grasse continue de l'émulsion est déposée sur le substrat de plastique, à un volume donné. Pour chacune d'entre elles, l'angle de contact est tellement faible (inférieur à  $10^\circ$ ) qu'il ne peut pas être mesuré avec précision. Cela signifie que les deux huiles ont une très bonne affinité avec le substrat. Le démouillage de la phase continue ne semble donc pas être le phénomène principal. Les gouttes d'eau ont quant à elles un angle de contact de  $67 \pm 1^\circ$  avec la feuille de plastique. Cela signifie que les gouttes n'auront pas tendance à coalescer avec le substrat.

Par ailleurs, les observations au microscope ne montrent pas de mouvement de convection marqués. Si des effets Marangoni liés à un gradient de tension de surface sont présents, ils ne semblent pas être majoritaires. Les effets capillaires d'immersion ne semblent pas non plus être une explication probable car l'interface reste brillante donc lisse, ce qui signifie que les gouttes d'eau ne forment pas de rugosité à la surface. De plus, l'huile a une tension superficielle plus faible que l'eau, ce qui signifie que les gouttes d'eau ne démouillent a priori pas à l'interface.

En revanche, les craquelures observées ressemblent à celles des peintures d'art [48]. Il s'agit cependant ici d'un film liquide ! Ce phénomène de craquelures dans un film d'émulsions n'a, à ma connaissance, pas encore été commenté. Afin de caractériser

et appréhender ce nouveau phénomène, il est comparé aux résultats obtenus pour les suspensions colloïdales. En particulier, les impacts de l'épaisseur du film et de la concentration en gouttes sur la structure de l'émulsion à son évaporation seront étudiées.

### **Influence de l'épaisseur**

Dans le paragraphe 3.1, l'impact de l'épaisseur sur l'apparition des craquelures dans un film solide a été souligné : si l'épaisseur est inférieure à une épaisseur critique, le film ne se fracture pas. Au delà de cette épaisseur critique, la distance entre les craquelures augmente linéairement avec l'épaisseur. L'influence de l'épaisseur sur la longueur caractéristique de rupture est donc également étudiée dans le cas de films d'émulsions. L'épaisseur est contrôlée par les fentes utilisées lors de l'application. Elle est vérifiée à l'aide d'une jauge circulaire (Erichsen réf. 234). La jauge est déroulée sur le film humide. La trace de l'échantillon restant sur la roue centrale indique l'épaisseur. L'incertitude de mesure de l'épaisseur est estimée à  $\pm 5 \mu\text{m}$ , à partir de l'écart type calculé sur 10 films différents d'une épaisseur donnée. La figure 3.13 représente l'évolution de la longueur caractéristique de rupture de l'émulsion pour des épaisseurs initiales variant de 20 à  $100\mu\text{m}$ . Environ une minute est nécessaire entre l'application du film et l'observation nette au microscope. Pour les films d'épaisseur inférieure à  $30\mu\text{m}$ , la phase interne est entièrement évaporée dans ce laps de temps. Afin d'investiguer une épaisseur limite, une mesure à une épaisseur initiale de  $20\mu\text{m}$  (point bleu) est faite après l'évaporation de la phase aqueuse, grâce à des traceurs incorporés dans l'émulsion. Les outils dont nous disposons ne permettent pas d'appliquer des épaisseurs plus faibles.

Dans la gamme d'épaisseurs étudiée, des craquelures apparaissent quelque soit l'épaisseur. Contrairement aux suspensions colloïdales, aucune épaisseur critique n'est donc observée. Par ailleurs, la longueur caractéristique semble augmenter linéairement avec l'épaisseur du film, comme c'est le cas dans les films solides. Une forte similitude est donc observée entre nos systèmes liquides et les dispersions colloïdales.

### **Influence de la concentration de gouttes**

Si l'origine des craquelures dépend comme dans les peintures des propriétés rhéologiques du matériau, elle devrait dépendre dans notre cas de la concentration des gouttes d'eau. L'émulsion étudiée est diluée dans sa phase continue afin d'obtenir des concentrations massiques de 37,5%, 47,5%, 67% et 75% d'eau, à quantité de surfactant constante dans la phase grasse. Ces émulsions sont appliquées en film mince de  $38\mu\text{m}$

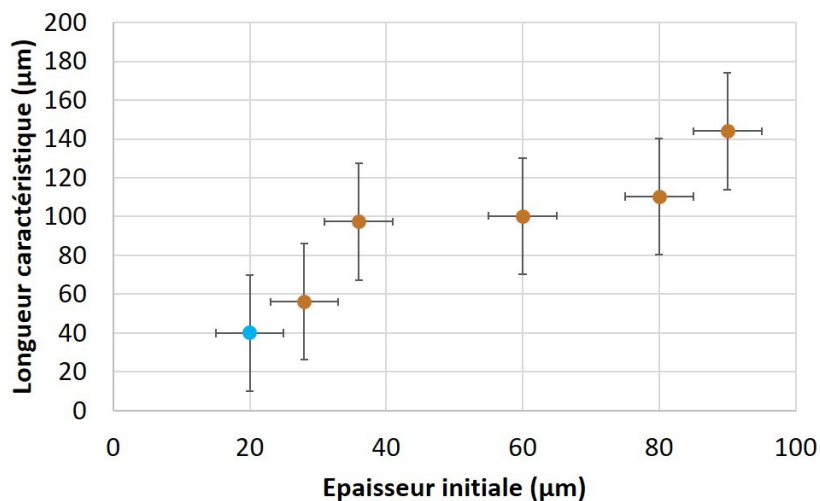


FIGURE 3.13 – Evolution de la longueur caractéristique de rupture du film à l'évaporation en fonction de l'épaisseur initiale du film

sur feuille de plastique. Pour chacune de ces émulsions, le film est homogène à l'application, c'est-à-dire que toutes les gouttes sont en contact. Le cas d'émulsions plus diluées, pour lesquelles les gouttes ne sont pas en contact au début de l'observation au microscope, n'est pas étudié. Au cours de l'évaporation, les craquelures sont observées pour tous les échantillons. La figure 3.14 représente la TF moyennée des images de l'évaporation.

Le profil des quatre émulsions est similaire : la longueur caractéristique de la rupture du film est identique, proche de  $80 \pm 10 \mu\text{m}$ . La concentration d'eau n'a donc pas une importance majeure dans le phénomène de rupture, dans le cadre où les émulsions sont suffisamment concentrées pour que toutes les gouttes soient en contact à l'instant initial de l'observation au microscope.

Si le mécanisme de craquelures est analogue à celui des peintures, l'espacement entre les craquelures dépend du module élastique du matériau. Or, le module élastique d'une émulsion dépend sensiblement de la concentration en gouttes [61]. Ce résultat est donc surprenant.

Le phénomène de craquelures dans un film liquide observé présente des similitudes avec les craquelures obtenues dans les peintures, en particulier dans la dépendance de l'espacement entre les craquelures et l'épaisseur du film. Des différences persistent cependant. Par exemple, la concentration d'objets dans le film n'a ici pas d'influence, et aucune épaisseur critique n'est observée. Des expériences complémentaires ont permis de mettre en avant un critère majeur dans l'apparition des craquelures : l'adhésion

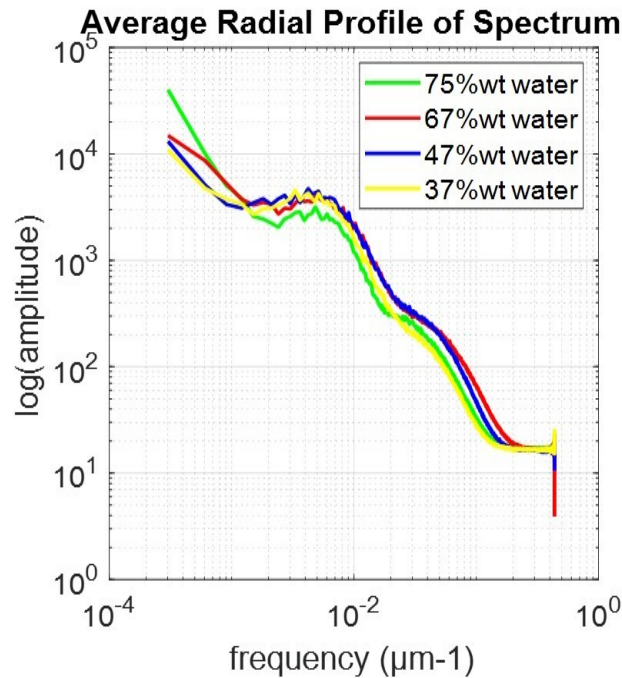


FIGURE 3.14 – Transformée de Fourier des images d'évaporation de l'émulsion appliquée en film mince de  $38\mu\text{m}$  sur feuille de plastique à différentes concentration en eau

entre les gouttes de l'émulsion. Ce paramètre est étudié dans le paragraphe suivant.

### 3.3 Rôle de l'adhésion de l'émulsion

#### 3.3.1 Définition

Une émulsion est un mélange de deux phases liquides non miscibles, telles que l'eau et l'huile, dans lequel une des deux phases est dispersée sous formes de gouttes dans l'autre [62]. Ces gouttes sont stabilisées par au moins un surfactant. Une émulsion est dite adhésive si les gouttes ont une interaction attractive forte entre elles et se collent. La tension de surface de deux gouttes en contact est inférieure à celle des gouttes rondes éloignées. Alors, l'interface se déforme et un angle de contact apparaît (voir figure 3.15).

Les travaux antérieurs ont permis d'identifier les ingrédients-clés pour formuler des émulsions adhésives. Dans les émulsions directes, c'est-à-dire huile-dans-eau, l'impact de la température [64], la quantité de sel [64], la nature du sel et la nature du surfactant [65] sont décisifs. Dans les émulsions inverses, c'est-à-dire eau-dans-huile, la solubilité du surfactant dans la phase continue a également été identifiée comme un paramètre



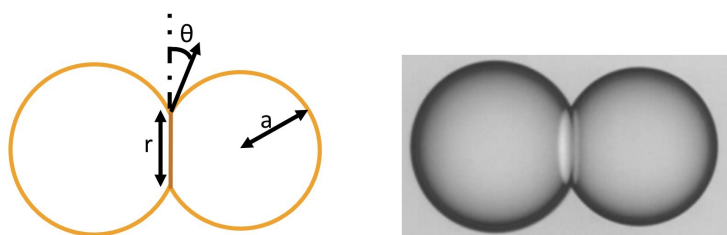


FIGURE 3.15 – Schéma et image [63] de deux gouttes adhésives

majeur [66]. Le surfactant a effectivement un rôle important dans l'interaction entre les gouttes car il est adsorbé aux interfaces entre les deux liquides et forme une "bi-couche" continue entre elles (voir figure 3.16).

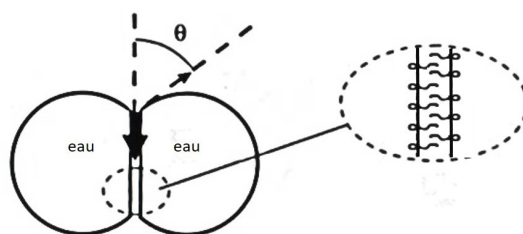


FIGURE 3.16 – Schéma des molécules de surfactant adsorbées à l'interface de deux gouttes d'eau et formant une "bi-couche" (adapté de [62])

Si le surfactant n'est pas en bon solvant dans la phase continue, il préfère rester au contact des autres molécules de surfactant sur la goutte voisine et les gouttes restent collées. Toutefois, même si les gouttes sont en contact, elles restent stables car la présence de surfactant évite la coalescence.

L'adhésion entre les gouttes est pilotée par l'énergie d'interaction, qui résulte de la déformation des gouttes et de l'énergie d'adhésion [64]. L'énergie de déformation dépend de la tension de surface  $\gamma$  entre les deux liquides et de l'aire de la surface déformée tandis que l'énergie d'adhésion entre deux gouttes dépend de la surface de contact, de la tension de surface et de l'angle de contact. L'énergie d'interaction s'écrit finalement [64]

$$U = -\frac{\pi a^2 \epsilon^2}{2\gamma} \left(1 + \frac{\epsilon}{4\gamma}\right)$$

avec  $a$  le rayon des gouttes

$$\epsilon = 2\gamma(1 - \cos \theta) \text{ l'énergie d'adhésion surfacique [67]}$$

$\gamma$  la tension de surface entre les deux liquides

$\theta$  l'angle de contact entre les gouttes, défini sur la figure 3.15

L'expression de l'énergie d'interaction permet de mettre en évidence l'importance de la taille des gouttes, de la tension de surface et de l'angle de contact dans l'adhésion entre les gouttes.

Usuellement, l'émulsion est considérée comme adhésive quand l'énergie d'interaction entre les gouttes est largement supérieure à l'énergie thermique  $kT$ . Cela signifie alors que les gouttes préfèrent rester collées plutôt que de suivre un mouvement brownien individuellement. Sur la figure 3.17, le rapport  $U/kT$  de l'énergie d'adhésion et de l'énergie thermique est calculé en fonction de l'angle de contact entre les gouttes. Pour ce calcul, la température est fixée à 20°C, le rayon des gouttes à 300nm et la tension superficielle entre l'eau et la phase grasse à 3,5mN/m. Cette figure confirme que l'éner-

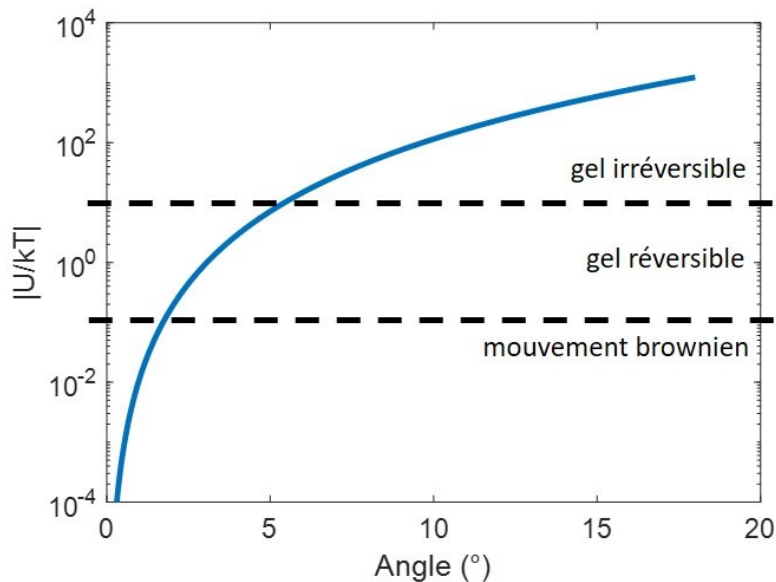


FIGURE 3.17 – Calcul du rapport entre l'énergie d'adhésion et l'énergie thermique en fonction de l'angle de contact entre les gouttes de rayon  $a = 300nm$

gie d'interaction dépend très fortement de l'angle de contact entre les gouttes. Plus précisément, pour des angles de contact inférieurs à 2°, l'émulsion n'est pas adhésive, les gouttes peuvent avoir un mouvement brownien (si leur taille le permet). Entre 2 et 5°, l'énergie thermique est du même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction. Lorsque les gouttes se rencontrent par diffusion brownienne, elles sont susceptibles de rester collées. En s'agrégeant, les gouttes forment un gel réversible. Il s'agit ici d'une transition de phase thermodynamique [68]. Enfin, pour des angles de contact supérieurs à 5°, les gouttes ont une très forte interaction attractive. Elles forment alors un

gel qui n'est pas réversible même lorsque la fraction volumique de goutte est faible [69] : les gouttes sont connectées et forment des agrégats ramifiés, comme illustré sur la figure 3.18. C'est dans ce régime que nous dirons qu'une émulsion est adhésive.

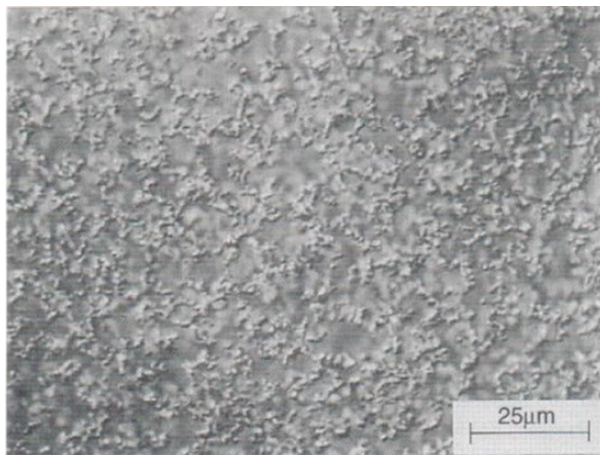


FIGURE 3.18 – Image au microscope d'un gel d'émulsion [62]

Cette organisation des émulsions adhésives génère des propriétés rhéologiques spécifiques. Pour les émulsions en général, la viscosité augmente avec la fraction volumique de gouttes [70]. Lorsque la fraction volumique dépasse 75%, les émulsions dites concentrées forment un gel et démontrent un comportement visco-élastique. Le module élastique dépend de la tension de surface, du rayon et de la fraction volumique des gouttes [61]. Dans les émulsions adhésives, le matériau est élastique même si l'émulsion n'est pas concentrée [71].

Dans la suite, une gamme d'émulsions plus ou moins adhésives est formulée en modifiant la solubilité du surfactant dans la phase continue. Le comportement de ces émulsions appliquées en film mince est étudié.

### 3.3.2 Formulation d'une gamme d'émulsions adhésives

Pour évaluer l'impact de l'adhésion de l'émulsion sur l'organisation des gouttes d'eau à l'évaporation, une gamme d'émulsions plus ou moins adhésives est formulée. Les systèmes formulés sont des émulsions inverses afin de garder le même schéma que l'émulsion du fond de teint étudié. Ce sont donc les gouttes d'eau qui s'évaporent tandis que la phase continue est peu volatile. La formule type de la gamme d'émulsions est détaillée dans le tableau 3.1

### 3.3. RÔLE DE L'ADHÉSION DE L'ÉMULSION

---

La phase aqueuse est composée d'eau salée à 2‰m (sulfate de magnésium). Le sel sert à limiter le mûrissement d'Ostwald et ainsi stabiliser l'émulsion. En effet, le mûrissement d'Ostwald est un phénomène de déstabilisation de l'émulsion qui dépend de la différence de pression de Laplace entre des gouttes de tailles différentes [72]. Les molécules de la phase interne, lorsqu'elles sont légèrement solubles dans la phase externe, vont migrer spontanément des plus petites gouttes vers les grandes afin de diminuer l'aire des interfaces. Ce phénomène provoque le grossissement des plus grosses gouttes et la disparition des petites et il est amplifié si l'émulsion est polydisperse. L'ajout de sel, qui n'est pas soluble dans la phase continue, dans les gouttes d'eau permet de créer une pression osmotique qui va s'opposer à la pression de Laplace et ainsi limiter le mûrissement.

La phase grasse est composée d'un mélange de dodécane (Sigma Aldrich D221104) et de polydiméthylsiloxane (PDMS, Aldrich 378399). Du surfactant est ajouté afin de limiter la coalescence des gouttes. En effet, en l'absence de surfactant, le film liquide entre deux gouttes se rompt et se relaxe [73], ce qui provoque la coalescence de plusieurs gouttes en une seule, plus grande. Le surfactant est une molécule amphiphile, présentant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Cette double nature lui permet de s'adsorber à la surface des gouttes et stabiliser l'interface. La molécule utilisée ici est du monooléate de sorbitane (Span 80, Sigma S6760).

Phase	Ingrédients	Fraction massique (%)
Phase grasse continue	Mélange d'huiles dodécane - PDMS	24,8
Surfactant	Span 80	0,2
Phase aqueuse	Sulfate de magnésium	1,5
	Eau	73,5

TABLE 3.1 – Formule type de l'émulsion modèle

L'adhésion entre les gouttes est ajustée en modifiant la composition de la phase continue et ses affinités avec le surfactant. La valeur de HLB (balance hydrophile-lipophile) du Span 80 de 4,3 est faible, ce qui indique qu'il est plutôt liposoluble. C'est également une molécule hydrocarbonée, tout comme le dodécane. Le Span 80 est donc très soluble dans le dodécane. En revanche, il n'est pas en bon solvant dans le PDMS car les fonctions chimiques hydrocarbonée du surfactant et siliconée de l'huile n'ont pas d'affinités. De plus, le PDMS utilisé est très visqueux, ses chaînes polymères sont très longues. Il est donc difficile d'y solubiliser un autre polymère. En ajustant le rapport de dodécane et PDMS dans la phase grasse, il est donc possible d'ajuster la solubilité

du surfactant et ainsi de modifier l'adhésion entre les gouttes [66].

Le protocole de formulation de cette gamme d'émulsions diffère de celui pratiqué pour les fonds de teint (voir paragraphe 2.1). En effet, les phases grasses des différentes émulsions de la gamme n'ont pas la même composition et pas la même viscosité. Un cisaillement mécanique donné peut donc faire varier la taille des gouttes d'une émulsion à l'autre. Or, nous avons vu que la taille des gouttes est un paramètre important dans l'adhésion d'une émulsion. Afin d'avoir des émulsions comparables, toute la gamme d'émulsions est formulée à partir d'une même émulsion dite primaire, très adhésive. Cette émulsion primaire permet de cisailer fortement les gouttes, de façon à avoir une taille inférieure au micron, comme c'est *a priori* le cas dans le fond de teint, et une distribution monodisperse. Elle est ensuite diluée dans le dodécane et re-concentrée par centrifugation afin d'obtenir les proportions voulues. Ce protocole de formulation permet donc d'obtenir différentes émulsions comparables, en particulier vis-à-vis de la taille des gouttes.

L'émulsion primaire est composée de 75%*m* d'eau salée, 10%*m* de surfactant et 15%*m* de phase grasse (voir tableau 3.2). La phase grasse est elle composée à 80%*m* de PDMS et 20%*m* de dodécane. Cette phase grasse est d'abord pesée et mélangée dans un mortier. Le surfactant est ensuite ajouté et mélangé. La phase aqueuse est enfin incorporée très progressivement sous agitation au mortier. En effet, l'utilisation du mortier permet notamment d'appliquer un cisaillement élevé et uniforme.

Phase	Ingrédients	Fraction massique (%)
Phase grasse continue	Dodécane	3
	PDMS	12
Surfactant	Span 80	10
Phase aqueuse	Sulfate de magnésium	1,5
	Eau	73,5

TABLE 3.2 – Formule de l'émulsion primaire concentrée

Cette émulsion primaire est ensuite diluée avec du dodécane pour ajuster les proportions de surfactant, dodécane et PDMS dans la phase grasse. L'émulsion diluée est ensuite centrifugée. Dans le culot, les gouttes sont en empilement compact aléatoire. Pour un empilement de sphères dures, la fraction volumique serait d'environ 64%. Ici, les gouttes sont déformables, l'empilement peut donc être plus concentré. La fraction volumique des gouttes d'eau est grossièrement estimée à 80%. Cette quantité ne sera pas précisée puisqu'il a été montré que la concentration d'eau n'avait pas d'impact ma-

### 3.3. RÔLE DE L'ADHÉSION DE L'ÉMULSION

---

jeur sur l'organisation des gouttes à l'évaporation (voir figure 3.14). La phase grasse continue contient les proportions données par la dilution.

De cette manière, une gamme d'émulsions plus ou moins adhésives est formulée. Dans chacune de ces émulsions, la taille des gouttes, la quantité d'eau et la quantité de surfactant sont identiques. C'est la proportion dodécane/PDMS dans la phase grasse continue qui change et qui permet d'ajuster le niveau d'adhésion. Les échantillons de cette gamme d'adhésion seront nommés selon le ratio de PDMS dans la phase grasse (voir tableau 3.3).

Nom de la formule	Eau	Sel	Span 80	Dodécane	PDMS
0% PDMS	73,5%	1,5%	0,2%	24,8%	0%
0,5% PDMS				24,7%	0,1%
1% PDMS				24,5%	0,3%
5% PDMS				23,5%	1,3%
10% PDMS				22,5%	2,3%
20% PDMS				19,9%	4,9%

TABLE 3.3 – Composition massique des émulsions de la gamme d'adhésion

Les émulsions formulées sont très concentrées. Lorsque les gouttes sont en contact, des phénomènes de déstabilisation peuvent apparaître, tels que le mûrissement et la coalescence. Ces phénomènes risquent d'augmenter la polydispersité des gouttes, voire mener à une séparation des deux phases de l'émulsion. Afin de vérifier la stabilité de l'émulsion, la distribution de taille est mesurée juste après la formulation et pendant un mois à température ambiante. Macroscopiquement, on note tout d'abord qu'il n'y a pas de séparation de phase, les gouttes sont toujours dispersées dans la phase grasse. Elles ont toutefois sédimenté, car la densité des gouttes d'eau est plus élevée que celle de la phase externe. En agitant manuellement, il est possible de les redisperser. Un mois après la formulation, le diamètre moyen des gouttes a légèrement augmenté. Les interfaces de l'émulsion se sont donc légèrement déstabilisées. Toutefois, la stabilité est suffisante pour les mesures réalisées sur quelques jours.

Ces différentes émulsions vont être appliquées en films minces afin d'étudier leur comportement à l'évaporation des gouttes d'eau. Pour interpréter les résultats, il est d'abord important de caractériser les systèmes étudiés. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons en particulier à la taille des gouttes, à la stabilité des émulsions formulées et à l'adhésion entre les gouttes.

### 3.3.3 Caractérisation

#### Taille des gouttes

De nombreuses propriétés physiques et physico-chimiques, et notamment l'énergie d'adhésion, dépendent de la taille des gouttes. Dans ce travail, elle est mesurée par diffusion statique de la lumière. Pour cette mesure, les émulsions doivent être très diluées, de façon à ce que les gouttes n'interagissent pas entre elles d'un point de vue optique, et éviter ainsi la diffusion multiple. Les gouttes dispersées diffusent la lumière en fonction de leur taille, de leur indice et de leur forme. La lumière diffusée est détectée dans toutes les directions. La répartition spatiale de l'intensité est reliée à la distribution de taille par un calcul de Mie [22]. Pour ce calcul, les gouttes sont considérées monodisperses, bien dispersées et sphériques.

Si l'émulsion est adhésive, les gouttes sont agrégées et déformées. La mesure de la taille des gouttes par diffusion de la lumière n'est donc pas pertinente pour ce type d'échantillons. En revanche, compte tenu du procédé de formulation, on peut raisonnablement considérer que la taille des gouttes est similaire pour toutes les émulsions de la gamme. Une mesure pour une émulsion non adhésive doit donc donner la taille des gouttes pour toute la gamme d'émulsions.

Sur la figure 3.19, la distribution du diamètre des gouttes en nombre est mesurée par diffusion statique de la lumière (Mastersizer 3000) pour l'émulsion à 0,5% de PDMS dans la phase grasse.

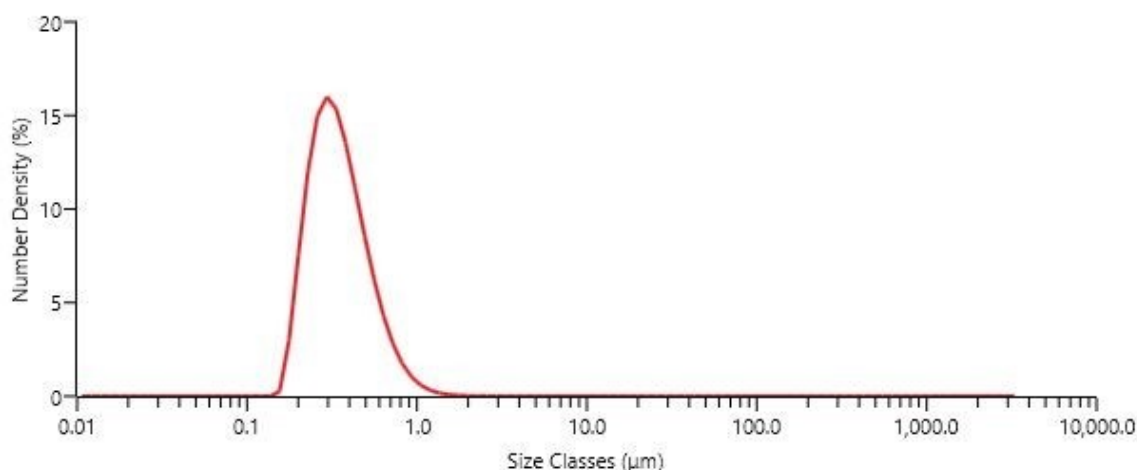


FIGURE 3.19 – Distribution en nombre du diamètre des gouttes pour la formule à 0,5% de PDMS dans la phase grasse, mesurée par diffusion statique de la lumière

Si la distribution de taille n'est pas parfaitement monodisperse, elle présente tout de même un pic relativement fin centré pour un diamètre d'environ 400nm. C'est

l'ordre de grandeur qui sera retenu pour toute gamme d'émulsion dans la suite de la thèse.

#### **Adhésion**

Enfin, nous caractérisons ici le niveau d'adhésion dans les émulsions formulées. Le calcul de l'énergie d'interaction nécessite une connaissance de la tension de surface entre les gouttes, de leur rayon et de leur angle de contact (voir figure 3.17). Compte tenu de la taille des gouttes de nos émulsions, il n'est pas possible de mesurer l'angle de contact. Toutefois, il ne dépend pas de la taille des gouttes. Dans la littérature, l'angle de contact a été mesuré sur des gouttes plus grosses, d'environ  $50\mu\text{m}$  de diamètre [66]. Des mesures similaires ont été faites pour les émulsions étudiées. La précision de ces mesures de  $\pm 5^\circ$  n'était cependant pas suffisante pour identifier la limite d'adhésion. L'amélioration de ces mesures aurait été un travail laborieux. Une méthode expérimentale a donc été préférée pour distinguer une émulsion adhésive d'une émulsion non adhésive.

La méthode appliquée consiste à observer chaque émulsion diluée au microscope optique entre lame et lamelle. Les résultats sont présentés sur la figure 3.20. Dans l'émulsion à 0% de PDMS, les gouttes sont séparées les unes des autres et leur mouvement brownien est très clair. Pour les émulsions avec 0,5% et 1% de PDMS, certaines gouttes sont dispersées de manière homogène et présentent un mouvement brownien, tandis que certaines s'assemblent par agrégats de quelques gouttes. Elles constituent donc un gel réversible. Ces trois premières émulsions seront considérées comme non adhésives. Pour les émulsions avec 5%, 10% et 20% de PDMS dans la phase grasse, les gouttes forment des agrégats et aucune goutte n'est isolée en suspension dans la phase grasse. Cela signifie que les gouttes forment un gel irréversible, ces émulsions sont donc adhésives. Ces observations au microscope permettent de dissocier simplement les émulsions adhésives et émulsions non adhésives.

Un autre critère d'adhésion, plus quantitatif, est présenté en annexe C. Il est basé sur la différence de vitesse de sédimentation lorsque les gouttes sont dispersées (dans une émulsion non adhésive) ou agrégées (dans une émulsion adhésive). Les conclusions sont identiques à celles des observations microscopiques.

Une gamme d'émulsions plus ou moins adhésives a été formulée. Le procédé de formulation est choisi afin d'obtenir des émulsions stables et comparables. En effet, elles sont semblables dans leur composition et pour la taille des gouttes. Seule la



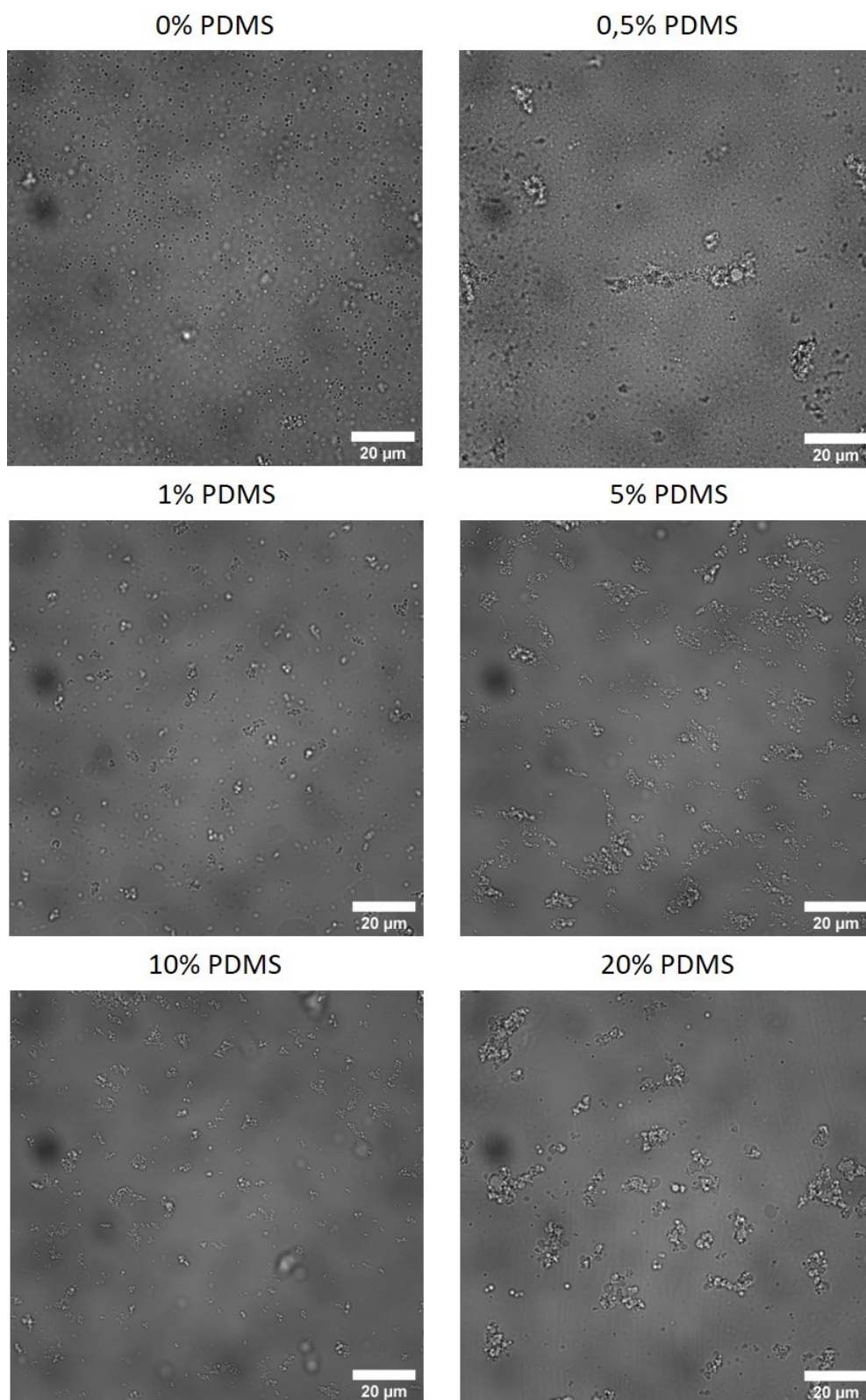


FIGURE 3.20 – Image de microscope optique de la gamme d'émulsions diluée entre lame et lamelle

composition de la phase grasse varie d'une émulsion à l'autre, afin d'ajuster l'adhésion entre les gouttes. Une observation entre lame et lamelle au microscope permet de déterminer si l'émulsion est adhésive ou non. Ces émulsions sont à présent appliquées en film mince afin d'observer leur comportement à l'évaporation des gouttes d'eau.

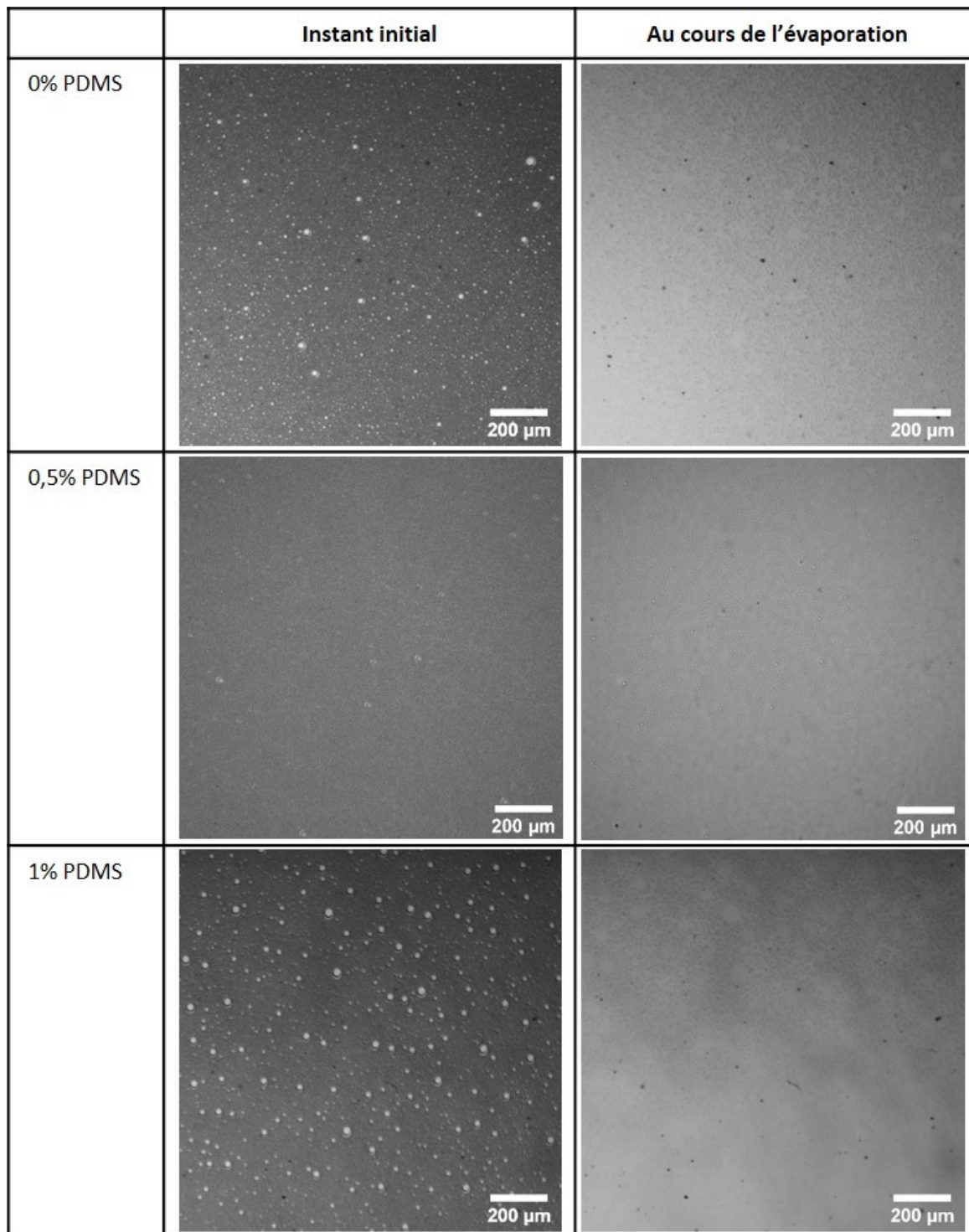
#### 3.3.4 Observations en film mince

La gamme d'émulsions formulées est appliquée en films minces de  $25\mu\text{m}$  sur une feuille de plastique. Ce support transparent permet d'observer la structure du film au microscope en transmission. Des images sont enregistrées au cours de l'évaporation. La figure 3.21 montre les images juste après l'application et au cours de l'évaporation pour chacune des émulsions. A l'instant initial, les émulsions ne sont pas parfaitement monodisperses mais forment un film continu où les gouttes sont toutes en contact. Au cours de l'évaporation, les gouttes d'eau rétrécissent, puis l'organisation des gouttes varie d'une émulsion à l'autre. Dans les émulsions identifiées comme non adhésives (0%, 0,5% et 1% de PDMS), les gouttes se séparent et s'évaporent individuellement. Pour les émulsions adhésives (5%, 10% et 20% de PDMS), des craquelures apparaissent et se propagent entre les gouttes. Les gouttes sont alors regroupées sous forme d'agrégats qui s'évaporent séparément.

Le traitement d'images décrit au paragraphe 3.2.2 est appliqué à chaque émulsion afin de quantifier la longueur caractéristique. Les résultats sont présentés sur la figure 3.22. Pour les émulsions non adhésives, c'est-à-dire lorsque la quantité de PDMS est inférieure à 1% dans la phase grasse, aucune longueur caractéristique n'est mesurée, l'émulsion n'est pas structurée. Lorsque l'émulsion est adhésive, elle s'organise selon une longueur caractéristique comprise entre  $50$  et  $80\mu\text{m}$ . Compte tenu de l'incertitude de mesure, la longueur caractéristique semble peu varier en fonction de la quantité de PDMS dans l'émulsion, c'est-à-dire de l'énergie d'adhésion entre les gouttes.

On retiendra que l'organisation diffère beaucoup entre des émulsions adhésives et non adhésives. En revanche, lorsque l'émulsion est adhésive, la longueur caractéristique semble peu dépendre de l'énergie d'adhésion entre les gouttes.

On met ici en évidence le paramètre principal d'apparition de craquelures dans les films minces d'émulsion : l'adhésion de l'émulsion. En effet, les émulsions non adhésives s'évaporent de manière homogène tandis que les émulsions adhésives se craquèlent à l'évaporation. Les gouttes d'eau s'organisent sous forme d'agrégats qui décrivent un motif avec une longueur caractéristique donnée. Cette longueur caractéristique dépend de l'épaisseur initiale du film mais pas de la concentration en eau. Ces résultats permettent de proposer différentes hypothèses sur la formation des craquelures dans



### 3.3. RÔLE DE L'ADHÉSION DE L'ÉMULSION

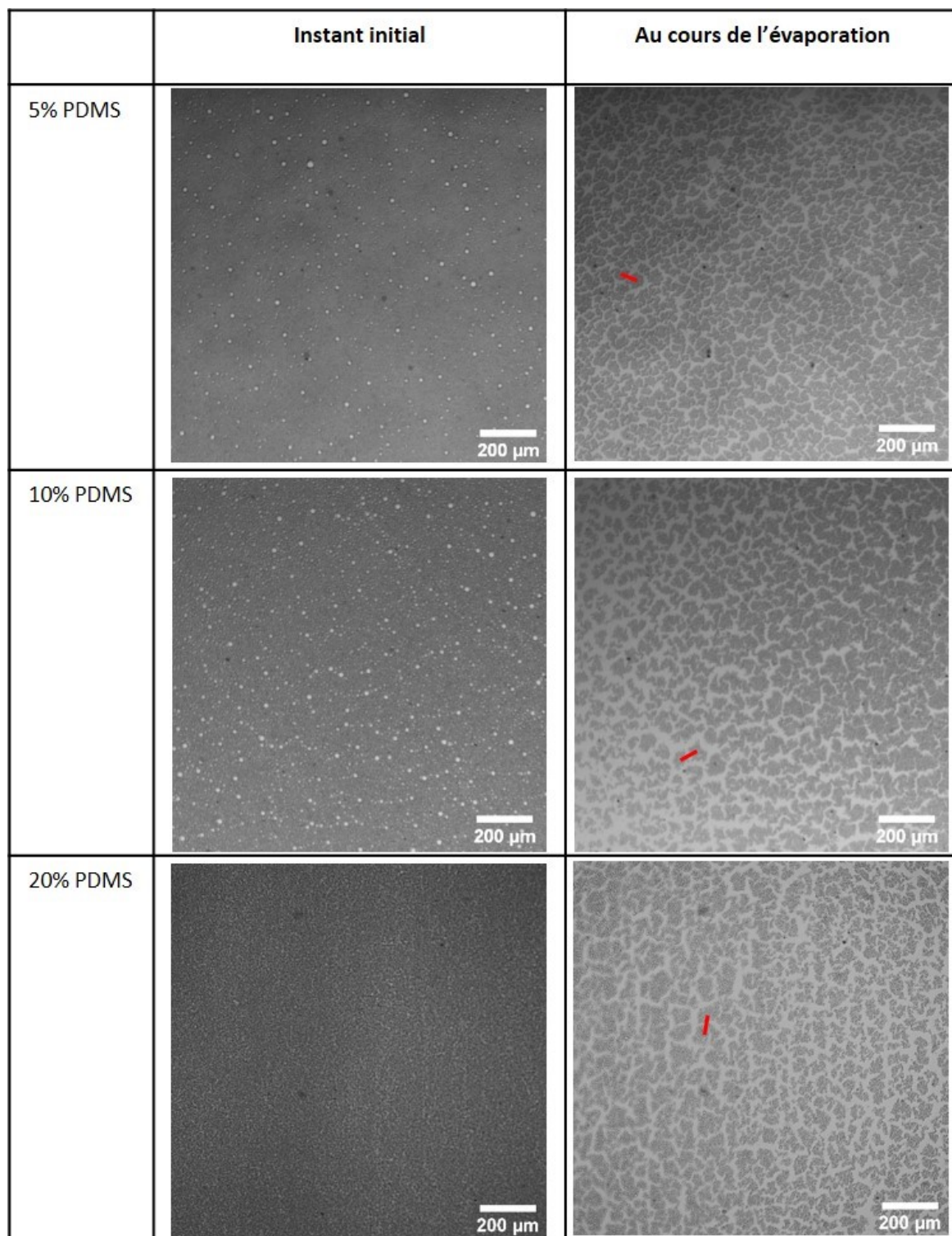


FIGURE 3.21 – Images au microscope optique de la gamme d'émulsions appliquée à  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique. Les marques rouges correspondent à la distance caractéristique formée par les craquelures.

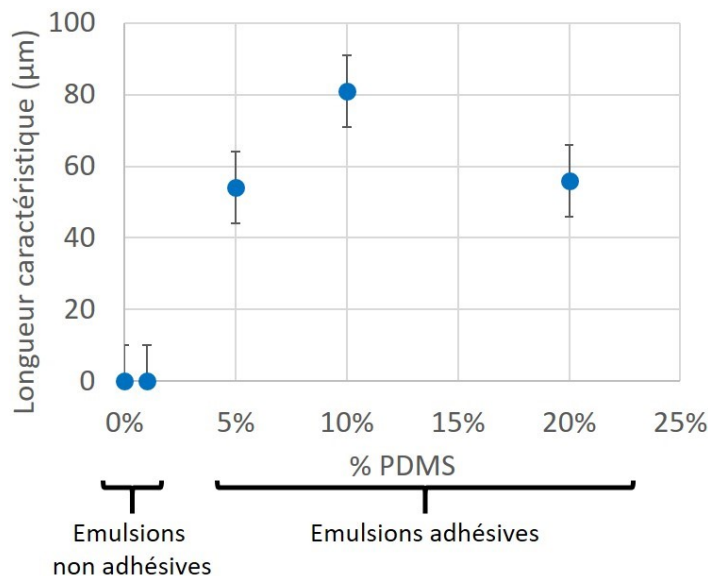


FIGURE 3.22 – Evolution de la longueur caractéristique de rupture du film à l’évaporation en fonction de l’adhésion de l’émulsion (épaisseur  $25\mu\text{m}$ )

un film mince d’émulsion.

### 3.4 Discussion

L’explication proposée est basée sur l’organisation en gel d’une émulsion adhésive. A l’instant initial, les gouttes sont toutes en contact entre elles car la concentration en eau est élevée. La force d’adhésion entre les gouttes crée un gel connecté. Au cours de l’évaporation, les gouttes d’eau s’évaporent : elles rétrécissent mais restent en même temps collées à leurs voisines. Le gel a alors tendance à se rétracter. Sur la figure 3.23, les gouttes sont déformées à cause de l’adhésion. La rétractation due à l’évaporation se fait de manière homothétique.

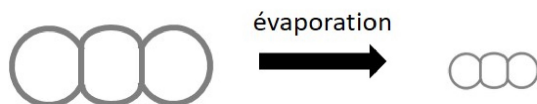


FIGURE 3.23 – Schéma de la rétractation du gel de gouttes adhésives

Si les gouttes ne sont pas adhésives entre elles, elles se séparent lorsque leur taille diminue, et continuent à s’évaporer individuellement. Il n’y a pas de gel connecté, il n’y a donc pas de rétractation.

Ce phénomène de contraction d'une émulsion adhésive a déjà été observé sur une émulsion directe asphalte-dans-eau [74]. Sur la figure 3.24, l'émulsion apparaît noire dans une cuve 3D. Au cours du temps, le gel d'émulsion se rétracte de manière homothétique, en conservant la forme du récipient. Bien que le mécanisme de destruction du

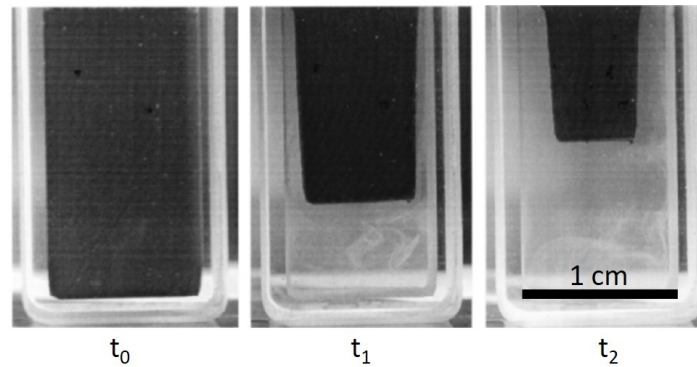


FIGURE 3.24 – Rétractation d'un gel 3D d'une émulsion asphalte-dans-eau (adapté de [74])

gel soit différent dans notre cas, sa contraction est également due à la forte adhésion entre les gouttes.

Le film est donc mis sous tension à cause du caractère adhésif de l'émulsion et la diminution du rayon des gouttes à l'évaporation. Toutefois, d'après les résultats expérimentaux, dans notre cas, la rétractation n'est pas homogène mais crée de nombreuses fractures. Pourquoi ces fractures apparaissent-elles ?

Il a été montré que, dans le cas d'une mousse 2D contrainte entre des bords fixes, une unique fracture apparaît [75] (voir figure 3.25). Dans notre cas, pourquoi plusieurs fractures sont observées ? Cela signifie que la contrainte de rétractation n'est pas relâchée dans la totalité du film, mais elle est frustrée par d'autres contraintes.

Dans un premier temps, nous proposons plusieurs pistes pour expliquer la frustration de la relaxation. Dans un second temps, nous réfléchissons à la prédiction de la longueur caractéristique de rupture.

### Frustration de la rétractation

Comme dans les peintures, nous pouvons envisager que l'adhésion de l'émulsion au support crée un gradient de tension dans l'épaisseur du film. Cette adhésion au substrat peut être provoquée par la coalescence des gouttes d'eau à un substrat hydrophile.

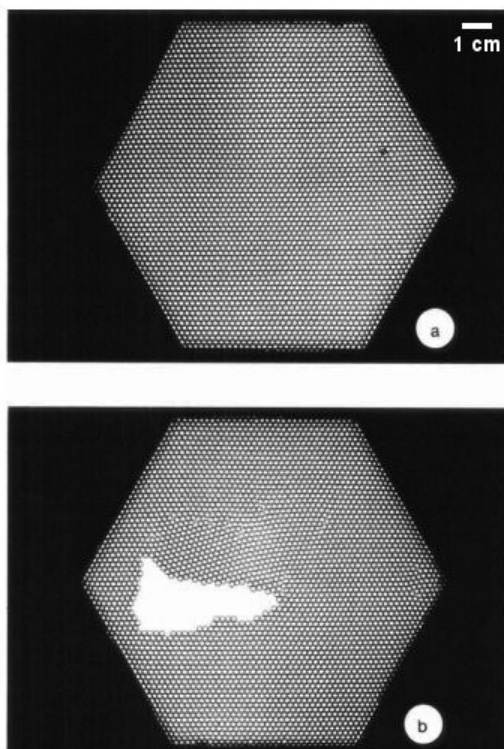


FIGURE 3.25 – Fracture d'un film 2D de mousse (adapté de[75])

Ce ne semble pas être le cas ici puisque le support est hydrophobe. Il serait toutefois possible de le vérifier en appliquant l'émulsion adhésive sur différents substrats, éventuellement traités, hydrophiles ou hydrophobes. Cela peut être dû par ailleurs à de la déplétion, si le surfactant est ajouté en excès et forme des micelles. Par effet entropique, les gouttes ont tendance à se coller notamment au substrat pour laisser plus de place aux micelles dans le reste de l'émulsion [76]. Afin de vérifier cette possibilité, il faudrait comparer des émulsions adhésives contenant différentes concentrations de surfactant, notamment proche de la concentration micellaire critique ou très supérieure.

Un gradient de tension peut par ailleurs être créé par un gradient de la taille des gouttes dans le film. Par exemple, si l'évaporation des gouttes n'est pas homogène dans l'épaisseur du film, les gouttes près de la surface libre s'évaporeront plus vite que celles près du substrat et seront donc plus petites (voir figure 3.26). Par conséquent, les gouttes proches du substrat empêchent le relâchement de la contrainte de celles proches de la surface.

Le mécanisme d'évaporation des gouttes n'a pas été étudié au cours de cette thèse. Au regard des phénomènes décrits dans la littérature [77], nous avons considéré l'hypothèse où les gouttes d'eau s'évaporent grâce à la diffusion des molécules d'eau à travers

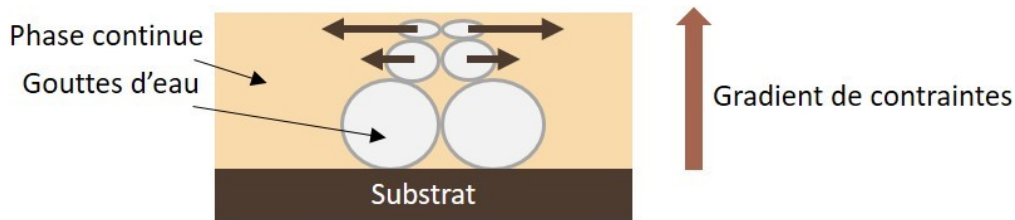


FIGURE 3.26 – Schéma d'un gradient de taille des gouttes au cours de l'évaporation d'un film d'émulsion adhésive

la phase grasse pour atteindre la surface. Leur vitesse d'évaporation dépend alors de la solubilité de l'eau dans la phase grasse, du coefficient de diffusion des molécules dans la phase externe et de l'épaisseur à traverser. Si le coefficient de diffusion de l'eau dans le dodécane est proche de celui de l'eau dans l'éthanol (en ordre de grandeur), alors  $D \approx 10^{-9} m^2/s$  [78]. Le temps de diffusion de l'eau dans le dodécane sur l'épaisseur du film devrait être faible devant les temps d'évaporation observés, de l'ordre d'une dizaine de minutes. L'évaporation des gouttes d'eau devrait donc être homogène dans toute l'épaisseur du film. Toutefois, en modifiant expérimentalement la vitesse d'évaporation de l'eau, en saturant l'atmosphère par exemple, cette hypothèse pourrait être approfondie.

Enfin, nous pouvons envisager que la rétraction du film est limitée par la viscosité du matériau. Au cours de l'évaporation de l'eau, chaque goutte d'eau rétrécit tout en conservant ses voisines à cause de l'énergie d'adhésion entre les gouttes, modélisée par une surface de contact rouge sur la figure 3.27. Les propriétés rhéologiques de l'émulsion lui permettent de se déformer en stockant de l'énergie élastique. La contrainte élastique augmente au cours de l'évaporation.

Pour abaisser cette contrainte, le film doit se rétracter dans sa globalité, depuis les bords. Aux bords, la vitesse de rétraction varie avec le nombre total de gouttes. Pour un film d'émulsion d'environ 10cm de côté dont les gouttes ont un diamètre initial de 500nm, elle doit donc être très élevée. Cependant, si la viscosité du matériau ne permet pas une rétraction aussi rapide, les bords du film pourront être considérés comme figés sur l'échelle de temps de l'évaporation des gouttes. La contrainte élastique devra alors être relâchée à travers une fracture, qui sépare le film en deux parties. Les deux nouvelles surfaces vont elles-mêmes se craqueler si la viscosité est à nouveau trop élevée pour permettre la dissipation de l'énergie élastique, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'énergie élastique stockée ne soit plus suffisante pour créer une craquelure.

Ce modèle considère donc une compétition entre la vitesse d'évaporation des gouttes et la vitesse de rétraction du film. Toutefois, la rétraction devrait être facilitée



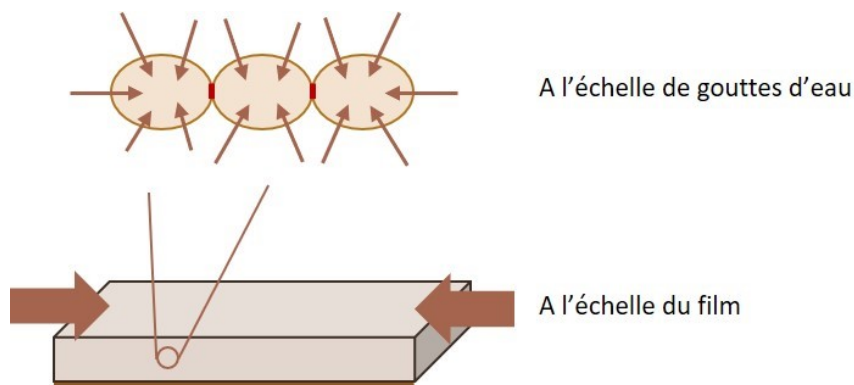


FIGURE 3.27 – Schéma de la rétractation du gel de gouttes adhésives à l'échelle du film

lorsque le matériau est peu visco-élastique. L'apparition des craquelures devrait donc dépendre de la fraction volumique d'eau, ce qui ne correspond pas aux résultats expérimentaux. Pour approfondir cette hypothèse, il serait envisageable de modifier la viscosité de l'émulsion (sans modifier son énergie d'adhésion) ou de varier la vitesse d'évaporation des gouttes en contrôlant le taux d'humidité ambiant, afin de varier le rapport entre la vitesse d'évaporation et la vitesse de rétractation du film.

Plusieurs hypothèses ont été envisagées pour expliquer l'apparition de multiples craquelures dans un film d'émulsion adhésive à l'évaporation. Plusieurs expériences peuvent être menées pour les approfondir et les départager. En particulier, l'apparition des craquelures ne dépend pas de la vitesse d'évaporation de l'eau, l'hypothèse d'adhésion au substrat pourra être écartée. De plus, si les craquelures dépendent de la viscosité de la phase grasse, l'hypothèse de limitation de la rétractation par la viscosité sera favorisée.

Tant que le mécanisme de craquelure n'est pas identifié, aucun modèle prédictif de la longueur caractéristique ne peut être proposé. Toutefois, deux approches peuvent être discutées : l'approche énergétique et l'approche cinétique.

### Bilan énergétique

L'approche énergétique, analogue à celle utilisée dans les peintures, est statique, elle considère le moment où la craquelure apparaît. La condition de rupture réside à l'instant où l'énergie élastique stockée dans le film égale l'énergie nécessaire à ouvrir une craquelure entre les gouttes.

D'un côté, l'énergie élastique dépend du module élastique du matériau, de l'épais-

seur et de la déformation élastique. Le module élastique d'une émulsion adhésive varie avec la tension de surface entre les gouttes, le rayon et de la concentration des gouttes [61]. De l'autre, l'énergie nécessaire à ouvrir une interface sur toute l'épaisseur dépend de l'énergie d'interaction entre les gouttes et du nombre de liaisons à casser. Elle dépend donc d'une part de la tension de surface, du rayon des gouttes et de l'angle de contact entre les gouttes [64], et d'autre part de la concentration et de l'épaisseur.

Afin d'estimer la déformation, le rayon des gouttes et l'angle de contact au moment de l'évaporation, il faudrait quantifier précisément la quantité d'eau à l'instant initial et au cours du temps. Les mesures d'évaporation réalisées actuellement ne permettent pas cette quantification. En effet, une minute est nécessaire entre l'application et le premier point de pesée. La quantité d'eau à l'instant initial ne peut donc pas être mesurée. D'autre part, l'épaisseur du film n'est pas connue avec précision, il est donc difficile d'extrapoler de manière rigoureuse la masse initiale.

De plus, afin de parfaire cette modélisation, il est nécessaire de connaître l'origine de la fracture, en particulier le mécanisme de nucléation. Si elle apparaît suite à un gradient de tension dans l'épaisseur, lié à l'adhésion au substrat ou à un gradient de taille, il est possible que, comme dans les peintures [48], la fracture débute à la surface.

Les craquelures peuvent également émerger de défauts dans le film d'émulsion. En effet, dans les matériaux solides, tels que le bois ou la céramique, les fractures se propagent souvent à partir de défauts présents dans le matériau [79].

Dans notre cas, ces défauts peuvent être inhérents à l'émulsion. Si l'émulsion n'est pas parfaitement monodisperse, les gouttes plus petites ou plus grosses peuvent constituer des points de fragilité. Il n'y a pas de raisons apparentes pour lesquelles ces défauts décriraient une longueur spécifique. Pour investiguer ce mécanisme, il faudrait formuler une émulsion bi-disperse, où par exemple la proportion de plus petites gouttes serait faible.

Les défauts peuvent également être formés à l'application du film. En effet, si le cisaillement de l'émulsion structure les gouttes, des points de fragilité sont créés. Puisque le cisaillement varie avec l'épaisseur, cette hypothèse permettrait d'expliquer que la longueur caractéristique du motif dépende de l'épaisseur. La dépendance avec la concentration est cependant moins évidente car le comportement rhéologique varie beaucoup lorsque l'émulsion est diluée. Afin de vérifier si la longueur caractéristique de rupture est pilotée par le cisaillement à l'application, il serait possible de modifier la vitesse d'application du film.

Le critère de rupture dépend donc de considérations énergétiques. Selon le mé-

canisme, le bilan pourra être considéré à un instant donné ou au cours du temps. L'approche cinétique est particulièrement intéressante si la rétractation est limitée par la viscosité du matériau.

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'organisation d'un film mince d'émulsion. Nous avons mis en évidence l'apparition de craquelures et l'organisation en agrégats des gouttes d'eau au cours de l'évaporation, dans certaines conditions. En particulier, l'émulsion se craquèle uniquement si elle est adhésive. Les fractures se font selon une longueur caractéristique qui dépend de l'épaisseur initiale du film, mais semble peu sensible à la concentration d'eau.

Ce phénomène n'a, à ma connaissance, pas été décrit dans la littérature. Il est intéressant de comprendre son origine car les émulsions adhésives sont très courantes. Notamment, les émulsions inverses sont souvent adhésives. Dans ce manuscrit, un schéma global est proposé pour expliquer la formation des craquelures.

Le point de départ du modèle proposé est la rétraction du gel de gouttes d'eau de l'émulsion adhésive. Toutefois, la contrainte élastique de contraction de l'émulsion adhésive est frustrée par d'autres phénomènes. Elle se relâche donc à travers de multiples fractures. La modélisation de l'échelle caractéristique de rupture peut se faire grâce à un bilan énergétique, comme dans les peintures, statique ou cinétique. L'identification des contraintes opposées à la contraction du film doit permettre d'approfondir cette modélisation. Plusieurs hypothèses, résumées sur la figure 3.28, sont discutées.

Tout d'abord, au moment de l'application, le film peut être homogène, mais il peut aussi être structuré par le cisaillement ou à cause de défauts intrinsèques à l'émulsion. Pour connaître la configuration initiale, des images dans l'épaisseur pourrait être réalisées en microscopie confocale. Si des défauts sont présents dans le film à l'application, ils peuvent être des sites de nucléation des craquelures et ainsi fixer une distance caractéristique entre elles.

Par ailleurs, la rétractation peut être contrariée par un gradient de tension dans l'épaisseur du film dû à l'adhésion au substrat ou à un gradient de taille de gouttes, ou par la viscosité du matériau, qui ne permet pas la rétractation totale du film. Afin de déterminer quel phénomène est présent dans notre système, plusieurs expériences peuvent être proposées. En particulier, ralentir l'évaporation de l'eau en contrôlant les conditions hygrométriques devrait apporter des informations sur le mécanismes d'évaporation des gouttes d'eau, et donc sur l'évolution de leur taille. De plus, cela permettrait d'ajuster le rapport entre la vitesse d'évaporation des gouttes et de ré-

tractation du film, afin de savoir si la question est cinétique.

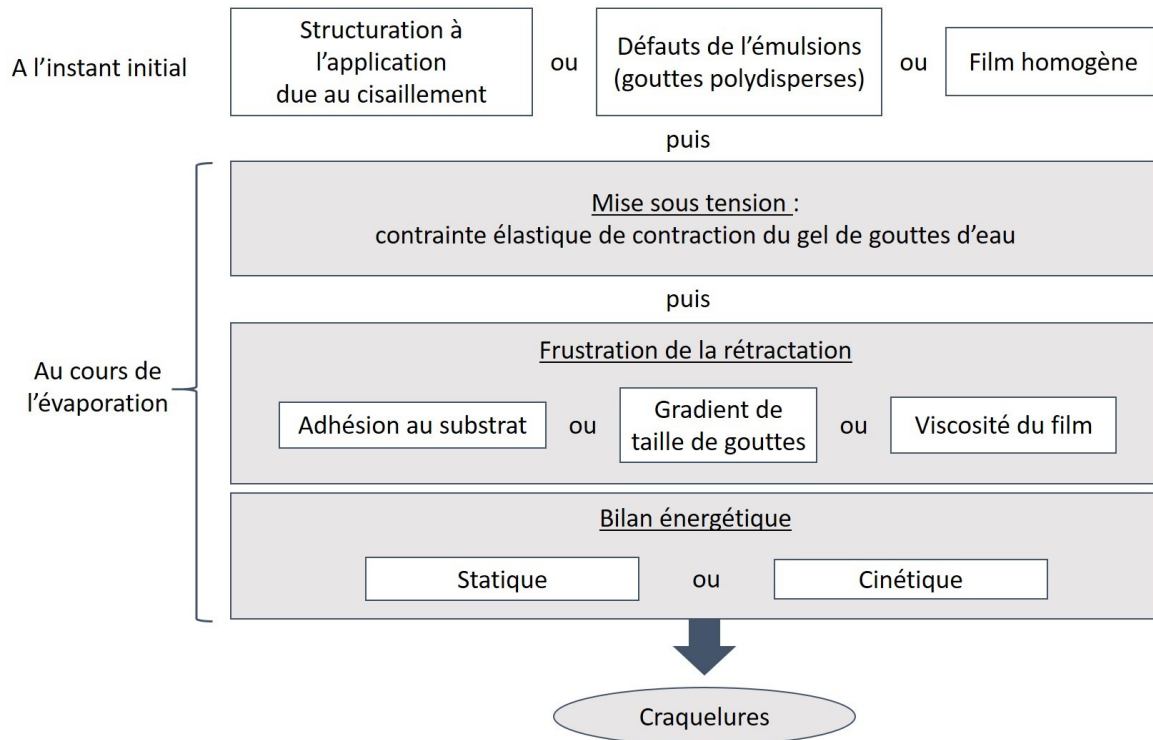


FIGURE 3.28 – Récapitulatif des hypothèses discutées pour expliquer l'origine des craquelures dans un film d'émulsion adhésive

La modélisation de l'origine et de la longueur caractéristique des craquelures n'est à ce stade pas aboutie, elle est toujours ouverte à la discussion. Pour la suite de ce travail, nous avons choisi de revenir à un système cosmétique afin de savoir si le phénomène de craquelures identifié est présent dans les produits complexes commerciaux.



# Chapitre 4

## Reformulation

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le phénomène de craquelures dans les émulsions adhésives. Nous cherchons maintenant à savoir si ce phénomène a un effet sur l'organisation des particules présentes dans le fond de teint. Pour ce faire, pigments et charges sont incorporés petit à petit dans les émulsions modèles. Cette reformulation progressive permet d'étudier des systèmes suffisamment simples pour décorréler les différents effets de réorganisation. Par la suite, nous nous questionnerons sur le lien entre l'organisation des particules et les effets optiques, grâce à l'interprétation quantitative des observations au microscope. Enfin, la reformulation est réalisée sur la formule du fond de teint commercial afin de savoir si les conclusions obtenues dans le système modèle s'appliquent également au produit complet, en particulier si les phénomènes identifiés permettent d'expliquer la montée en teinte.

### 4.1 Organisation dans l'émulsion modèle

L'objectif de cette partie est d'observer et comprendre comment les particules s'organisent à l'évaporation d'une émulsion plus ou moins adhésive. Pour ce faire, les particules (pigments et charges) sont incorporées dans les émulsions modèles étudiées dans le chapitre précédent. La reformulation est progressive. Un seul type de pigments, les noirs, est d'abord incorporé. Un seul type de charges, les charges majoritaires utilisées dans le fond de teint, y est ensuite ajouté. Finalement, tous les pigments et toutes les charges présents dans le fond de teint sont incorporés dans les proportions de la formule n°1.

### 4.1.1 Pigments

La première étape de reformulation consiste à disperser un type de pigments dans les émulsions modèles. Les pigments choisis sont les pigments noirs utilisés dans le fond de teint. Dans la formule n°6, ils sont incorporés à 10%*m* (voir annexe D.1) dans l'émulsion adhésive à 20% de PDMS. Le système est appliqué en film mince de 25 $\mu\text{m}$  sur feuille de plastique et observé au microscope en transmission au cours de l'évaporation des gouttes d'eau. A l'application, le film est homogène, c'est-à-dire que le film est continu et les pigments ne forment pas d'agrégats. Au cours de l'évaporation, des craquelures apparaissent et se développent. Finalement, les pigments s'organisent en agrégats qui se rétractent (voir figure 4.1a). La structure observée est très semblable à celle observée durant l'évaporation de l'émulsion adhésive seule (voir table 3.21).

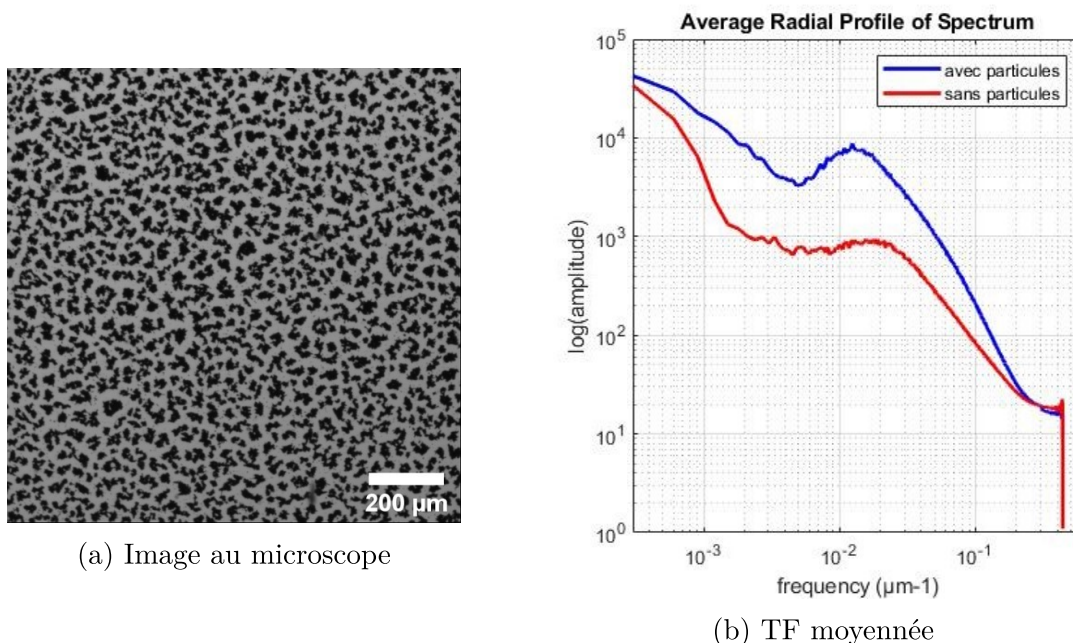
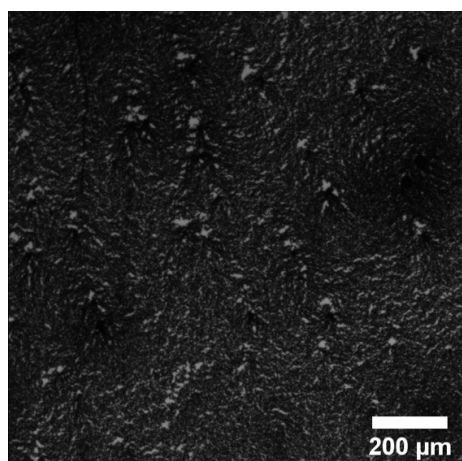


FIGURE 4.1 – A gauche : image au microscope optique de la formule n°6 appliquée en film de 25 $\mu\text{m}$  sur feuille de plastique, après l'évaporation. A droite : TF moyennée de la structuration de la formule n°6 (courbe bleue) appliquée en film de 25 $\mu\text{m}$  sur feuille de plastique. Le résultat pour de l'émulsion à 20% de PDMS seule est indiqué pour comparaison

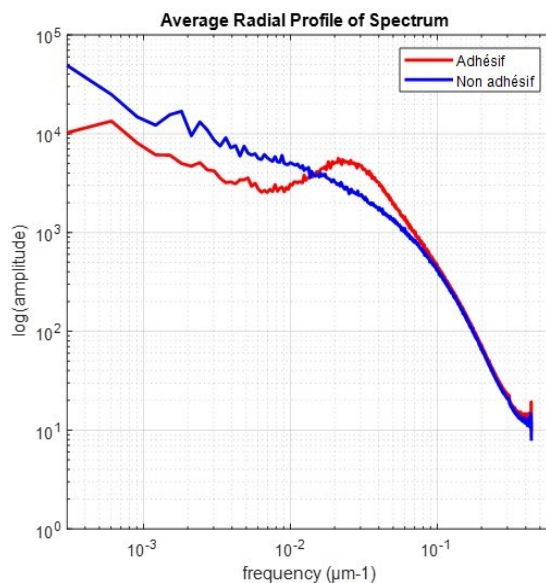
Le traitement des images par transformée de Fourier montre que les agrégats formés par les pigments décrivent une longueur caractéristique d'environ 90 $\mu\text{m}$  (voir figure 4.1b). Elle est proche de celle liée à la rupture du réseau d'eau de l'émulsion seule, qui est d'environ 65 $\mu\text{m}$ . Si la longueur caractéristique n'est pas parfaitement identique, cela peut être dû à la modification des contraintes locales due à la présence de particules.

Il est raisonnable de penser que les pigments suivent le mouvement des gouttes d'eau. Les pigments ont un diamètre d'environ 300nm, c'est-à-dire une taille similaire à celle des gouttes d'eau. On peut imaginer qu'ils sont prisonniers dans le réseau d'eau. Leur organisation est alors reliée aux mouvements de craquelures de l'émulsion.

Les pigments semblent donc suivre l'organisation des gouttes d'eau dans l'émulsion adhésive au cours de l'évaporation. Pour s'en convaincre, les pigments noirs sont maintenant incorporés dans une émulsion non adhésive (0,5% de PDMS), à une concentration de 10%*m*. Cette formule, référencée comme formule n°7, est détaillée en annexe D.2. L'unique différence avec la formule n°6 est le niveau d'adhésion, ajustée par la composition de la phase externe. De la même façon, cet échantillon est appliqué en film mince de 25 $\mu$ m sur une feuille de plastique et observé au microscope optique. L'organisation des pigments est enregistrée au cours de l'évaporation. A l'instant initial, le film est globalement homogène malgré quelques agrégats. Au cours de l'évaporation, les pigments se réarrangent selon un mouvement qui semble hydrodynamique. Ce mouvement peut être dû à des instabilités des films minces tels que des effets Marangoni. L'organisation qui en résulte (voir figure 4.2a) est différente de celle observée à l'évaporation d'une émulsion adhésive. En particulier, le film est beaucoup moins



(a) Image au microscope



(b) TF de l'image au microscope

FIGURE 4.2 – A gauche : image au microscope optique de la formule n°7 appliquée en film de 25 $\mu$ m sur feuille de plastique, après l'évaporation. A droite : TF moyennée de la structuration de formule n°7 (courbe bleue) appliquées en film de 25 $\mu$ m sur feuille de plastique. Le résultat pour la formule n°6 (courbe rouge) est indiqué pour comparaison



hétérogène et aucune longueur caractéristique n'est présente (voir figure 4.2b).

L'évaporation des gouttes d'eau provoque une réorganisation différente des pigments selon si l'émulsion est adhésive ou non. Si l'émulsion est adhésive, les pigments s'organisent selon une longueur caractéristique déterminée par le réseau d'eau qui se craquèle. Finalement, les pigments sont organisés en agrégats et certaines zones ne sont pas du tout recouvertes de pigments. Si l'émulsion n'est pas adhésive, les pigments sont sujets à d'autres instabilités, mais les hétérogénéités sont moins marquées, le film reste suffisamment homogène.

Afin de poursuivre la reformulation, un type de charge, la charge majoritaire dans le fond de teint, est maintenant ajouté aux pigments dans l'émulsion adhésive modèle.

### 4.1.2 Pigments et charges

Dans la formule n°8 (détaillée en annexe D.3), un type de charges et un type de pigments sont dispersés dans l'émulsion adhésive à 20% de PDMS. Les charges choisies sont les charges majoritaires dans le fond de teint. Elles sont incorporées à une concentration de 10%*m*. Les pigments sont les pigments noirs présents dans le fond de teint et dans la formule n°6 étudiée dans le paragraphe précédent, concentrés également à 10%*m*. Le système est appliqué en film mince de 25 $\mu$ m sur feuille de plastique et observé au microscope en transmission (voir figure 4.3).

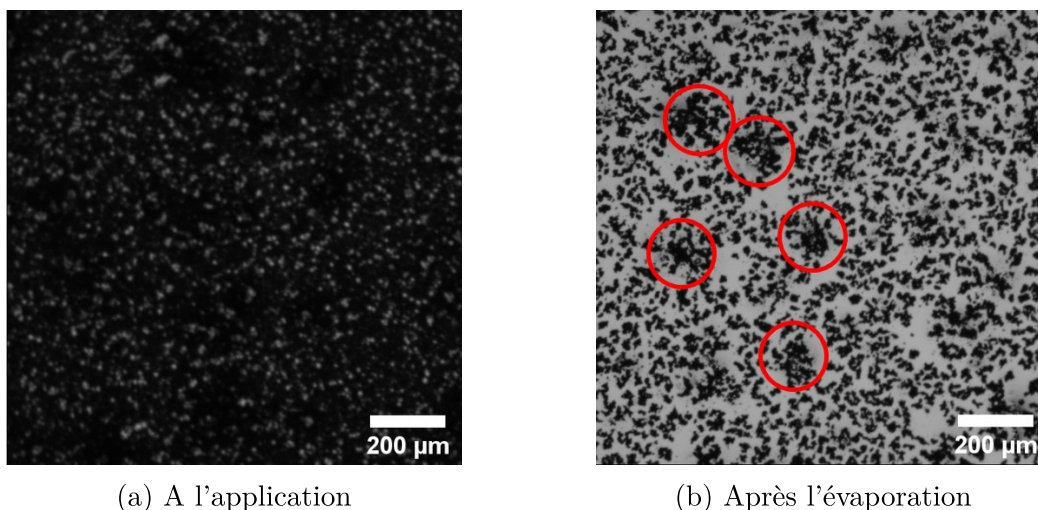


FIGURE 4.3 – Image au microscope optique à l'application (à gauche) et après l'évaporation (à droite) d'une émulsion adhésive (20% de PDMS) contenant 10%*m* de pigments et 10%*m* de charges appliquée en film de 25 $\mu$ m sur feuille de plastique

A l'instant initial, les points blancs correspondent aux charges qui sont dispersées dans un film continu de pigments noirs. Au cours de l'évaporation des gouttes d'eau, les

pigments et les charges se réorganisent. Les pigments s'agrègent suite à un mouvement de rétraction. Il est raisonnable de penser qu'ils s'organisent principalement autour des craquelures de l'émulsion, comme précédemment. Cependant, ces craquelures semblent contrariées par le mouvement des charges. Aucune longueur caractéristique ne ressort de façon évidente lors du traitement d'image par transformée de Fourier. Manuellement, la distance entre les agrégats de pigments peut être mesurée à environ  $35\mu\text{m}$ .

Par ailleurs, certains pigments sont coincés dans les agrégats de charges (voir cercles rouges sur la figure 4.3b). En effet, l'organisation des charges interfère avec celle des pigments. Les charges s'agrègent également mais sur des distances plus longues, d'environ  $100\text{-}200\mu\text{m}$ . Les trajectoires sont principalement linéaires d'une charge vers l'autre. Ce mouvement peut être lié à des effets capillaires. En effet, l'épaisseur initiale est d'environ  $25\mu\text{m}$  tandis que les charges ont un diamètre d'environ  $10\mu\text{m}$ . A l'évaporation, on perd plus de 50% du volume du film. Les charges vont alors être émergées.

Ce modèle est difficile à vérifier. D'une part car les particules sont transparentes et donc difficiles à détecter. D'autre part, les concentrations de pigments et de gouttes d'eau évoluent au cours du temps, donc la viscosité de la phase continue pour les charges aussi. Les effets capillaires ont toutefois été identifiés pour ces mêmes charges dispersées dans une huile unique (voir annexe E). Il est donc raisonnable de penser que ces effets sont également présent dans un système plus complexe tel que la formule n°8. Le mouvement des charges est donc plutôt lié aux effets capillaires qu'aux craquelures de l'émulsion adhésive.

Le comportement des particules, pigments et charges, est maintenant observé dans un système complètement reformulé.

### 4.1.3 Toutes les particules

Dans la formule n°9, toutes les particules présentes dans le fond de teint, c'est-à-dire tous les pigments et toutes les charges, sont dispersées dans l'émulsion adhésive à 20% de PDMS (voir annexe D.4). Le système est appliqué en film mince de  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique et observé au microscope au cours de l'évaporation (voir figure 4.4).

A l'instant initial, les charges et les pigments sont dispersés dans un film continu. Au cours de l'évaporation, peu de mouvements sont observés dans le plan du film. Quelques zones se sont éclaircies (voir cercles rouges sur la figure 4.4) et des charges sont apparues dans le plan d'observation. L'organisation et le comportement au cours de l'évaporation sont très différents des systèmes observés précédemment, avec un seul

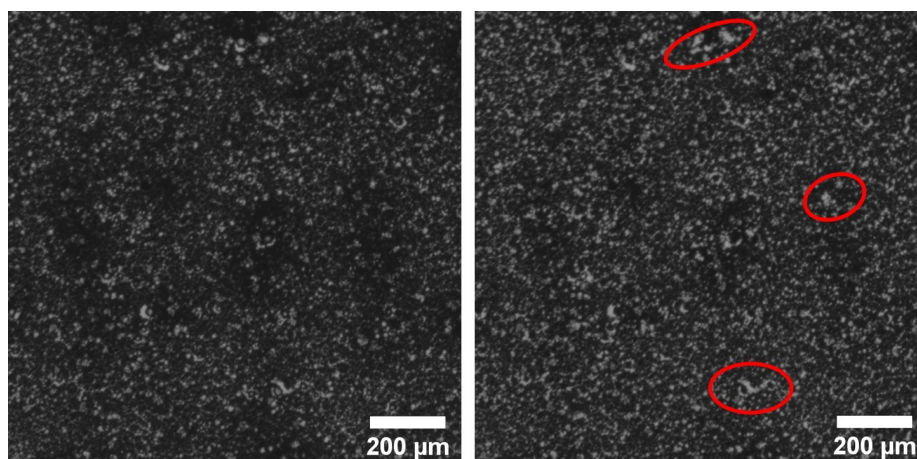


FIGURE 4.4 – Images au microscope optique de la formule n°9 appliquée en film de  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique à l’application (à gauche) et après l’évaporation (à droite)

type de pigments et un seul type de charges (voir figure 4.3). C’est très probablement un effet de la fraction volumique de particules. Dans cette formule, les pigments noirs sont remplacés par tous les types de pigments, à fraction massique constante. S’ils n’ont pas tous la même masse volumique, la fraction volumique de pigments varie. De la même façon, toutes les charges n’ont pas la même masse volumique. De plus, certaines absorbent fortement l’huile. La fraction volumique calculée à partir de la masse et de la masse volumique sera alors erronée. La fraction volumique de charges n’est donc pas bien contrôlée. Si elle n’est pas connue avec précision, nous savons toutefois que la fraction volumique des particules augmente entre la formule n°8 et la formule n°9. Or la viscosité d’une dispersion est très sensible à la fraction volumique des particules [80]. La concentration de particules peut être suffisamment élevée pour figer un peu le système et limiter les mouvements.

Dans la suite, nous discutons l’impact de la fraction volumique de particules sur l’organisation des pigments autour de l’émulsion adhésive.

#### 4.1.4 Impact de la fraction volumique

Nous avons montré que les pigments s’organisent en fonction du réseau d’eau au cours de l’évaporation. Pour étudier l’impact de la fraction volumique de particules sur cette organisation, la concentration de pigments noirs est variée de 5% à 40% dans l’émulsion adhésive modèle (20% de PDMS) (voir annexes D.5 à D.8). Les systèmes sont appliqués à  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique et observés au microscope optique au cours de l’évaporation des gouttes d’eau. A l’instant initial, les pigments sont correctement dispersés et le film est continu pour chaque échantillon. La figure 4.5 montre

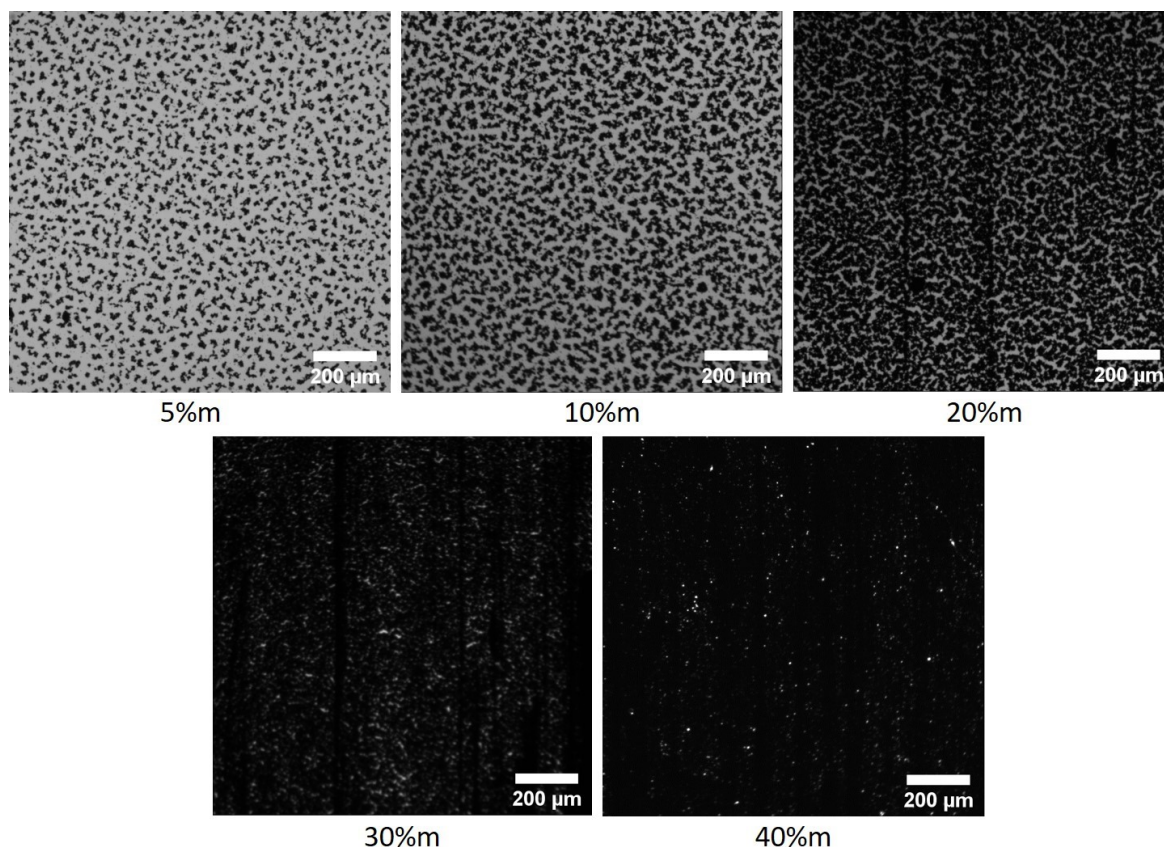


FIGURE 4.5 – Images au microscope optique d'une émulsion adhésive sur feuille de plastique à  $25\mu\text{m}$  contenant différentes concentrations de pigments noirs, après l'évaporation

l'organisation des pigments après l'évaporation de l'eau. Lorsque la concentration est comprise entre 5 et 20%*m*, les pigments sont organisés en agrégats avec une longueur caractéristique donnée, comme précédemment observé. Lorsque la concentration de pigments dépasse 30%*m*, les pigments se réarrangent très légèrement, laissant apparaître des points clairs.

Ces images sont traitées par transformée de Fourier (voir figure 4.6). Une longueur caractéristique d'environ  $50\mu\text{m}$  est mesurée pour les émulsions contenant 5 à 20%*m* de pigments noirs et ne dépend pas de la concentration de pigments. En revanche, aucune longueur caractéristique ne ressort lorsque la concentration dépasse 30%*m*. Il est raisonnable de penser que si les pigments sont trop concentrés, le phénomène de rétractation existe toujours mais la réorganisation est limitée car les pigments ne peuvent pas se déplacer sur des distances de l'ordre de  $50\mu\text{m}$ .

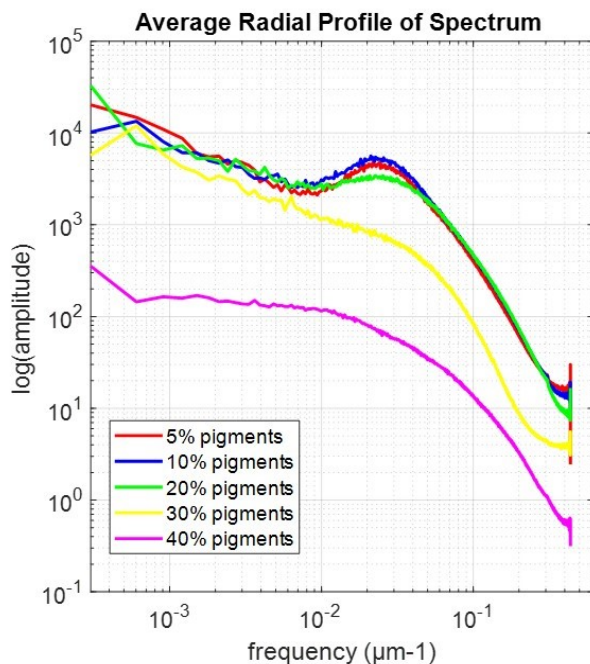


FIGURE 4.6 – Transformée de Fourier moyennée radialement après l'évaporation d'émulsions adhésives contenant différentes concentrations de pigments appliquées en films minces de  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique

L'étude de l'organisation des particules lors de l'évaporation d'une émulsion adhésive permet de différencier les mécanismes d'organisation pour les pigments et pour les charges. Les pigments sont plutôt sensibles à l'organisation des gouttes d'eau dans une émulsion adhésive. Lorsqu'ils sont très concentrés, aucune longueur caractéristique n'est mesurée mais il est raisonnable de penser que les pigments se réorganisent à de courtes échelles. Les charges semblent quant à elles être sensibles aux effets capillaires. Dans un système complètement reformulé, la réorganisation a également lieu mais les mouvements des particules sont très limités. Comment cette organisation impacte-t-elle les propriétés optiques ?

## 4.2 Impact sur les propriétés optiques

Un traitement des images au microscope permet de relier l'organisation des ingrédients aux propriétés de transmission du film mince. Le logiciel ImageJ est utilisé pour obtenir l'intensité moyenne des niveaux de gris pour chaque image. De cette manière, nous obtenons une information sur la lumière transmise par l'échantillon  $I_t$  dans l'ouverture angulaire définie par l'objectif du microscope, moyennée sur toutes les longueurs d'onde. L'intensité incidente  $I_0$  est mesurée par ailleurs pour le sub-

strat de plastique nu. Il est alors possible de calculer la quantité que nous nommerons transmission :

$$Transmission (\%) = \frac{I_t}{I_0} * 100$$

L'incertitude pour cette mesure de transmission est estimée à 1,5% (absolu) grâce à l'écart type sur 10 films différents de la formule n°1. Par ailleurs, le temps nécessaire à l'application et à la mise au point sous le microscope est chronométré à environ 1 minute.

### 4.2.1 Rôle de l'adhésion

Pour savoir si l'organisation des pigments a un rôle sur les propriétés optiques du fond de teint, les propriétés optiques d'une émulsion adhésive (voir table D.7 en annexe) et d'une émulsion non adhésive (voir table D.9 en annexe) contenant chacune 30%<sub>m</sub> de pigments sont comparées. Cette concentration de pigments est choisie pour se rapprocher du comportement rhéologique d'un système concentré comme le fond de teint. Ces deux formules sont appliquées à 25 $\mu$ m sur feuille de plastique et observées au microscope au cours de l'évaporation de la phase aqueuse. Dans les deux cas, les images au microscope montrent des films homogènes qui présentent peu de mouvement au cours du temps. La figure 4.7 représente l'évolution temporelle de la transmission calculée à partir de ces images au cours de l'évaporation des deux émulsions.

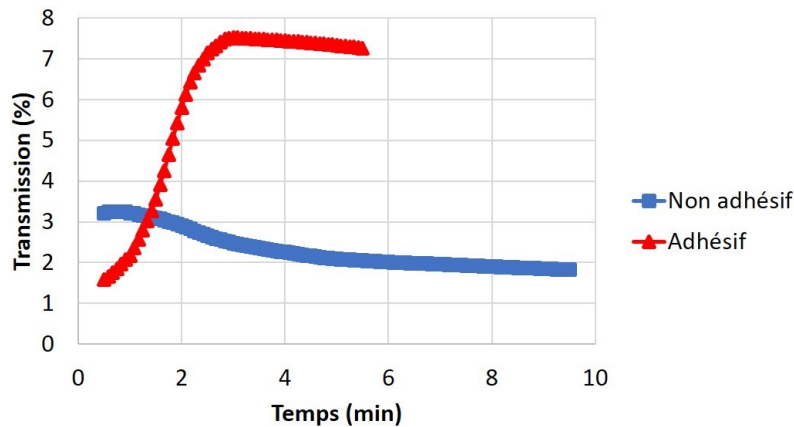


FIGURE 4.7 – Evolution temporelle de la transmission de films d'émulsion non adhésive (courbe bleue) et adhésive (courbe rouge) contenant 30%<sub>m</sub> de pigments noirs appliqués en film de 25 $\mu$ m sur feuille de plastique

Dans les deux cas, la transmission est très faible car les formules sont très concentrées en pigments noirs. A l'instant initial, la différence entre les deux systèmes n'est pas significative. Au cours du temps, l'évolution de la transmission est cependant très

différente d'une formule à l'autre. Dans le cas de l'émulsion adhésive (courbe rouge), la transmission augmente de 6% (absolu) dans les 3 premières minutes. Dans le cas de l'émulsion non adhésive (courbe bleue), la transmission varie peu, elle diminue de 1% (absolu). Même lorsque les particules sont concentrées et se réorganisent peu, une émulsion non adhésive stabilise mieux les propriétés optiques qu'une émulsion adhésive.

Par ailleurs, l'évaporation des gouttes d'eau ne provoque pas systématiquement une augmentation de la transmission. L'évolution des propriétés optiques semble donc dépendre plus de l'organisation de l'émulsion que de la diffusion par les gouttes qui évolue au cours de l'évaporation.

Nous montrons ici que l'organisation des pigments à l'évaporation de l'émulsion adhésive modifie les propriétés optiques, et en particulier augmente la transmission à travers le film au cours du temps. Cette évolution se produit même si le mouvement des pigments est imperceptible sur les images du microscope.

### 4.2.2 Rôle des charges

Dans un second temps, nous cherchons à savoir si l'organisation des charges a également un impact sur l'évolution de la transmission. Pour ce faire, pigments et charges sont incorporés dans une émulsion non adhésive, afin de s'affranchir de l'effet de la réorganisation des pigments à l'évaporation de l'eau. Deux systèmes sont comparés :

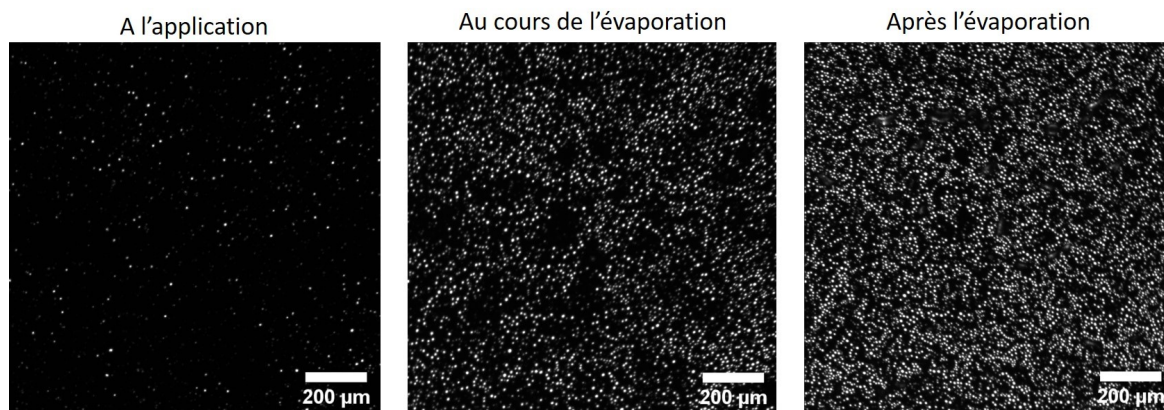


FIGURE 4.8 – Images au microscope de l'émulsion non adhésive contenant 30% de pigments et 10% de charges appliquée à  $30\mu\text{m}$  sur feuille de plastique à l'application (à gauche), au cours de l'évaporation (au milieu) et après l'évaporation de l'eau (à droite)

le premier contient 30% de pigments noirs (voir formule D.9), le second 30% de

pigments noirs et 10% $m$  de charges majoritaires (voir formule D.10). Il est important d'étudier l'effet des charges en présence de pigments. En effet, les charges ont un indice similaire à celui de la phase grasse et apparaissent transparentes. Les pigments sont par ailleurs ajoutés en grande quantité pour viscosifier le système et ainsi limiter les possibles effets capillaires des charges. Ces deux formules sont appliquées à  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique et observées au microscope en transmission pendant l'évaporation.

En présence de charges, certaines apparaissent dans le plan d'observation (voir figure 4.8). Cela signifie qu'elles s'organisent dans l'épaisseur du film. Un mouvement d'agrégation est également observé. Le mouvement d'agrégation entraîne parfois une réorganisation des pigments, qui laissent alors des zones du substrat découvertes.

Les images obtenues sont traitées afin d'en déduire l'évolution temporelle de la transmission. Les résultats sont présentés sur la figure 4.9.

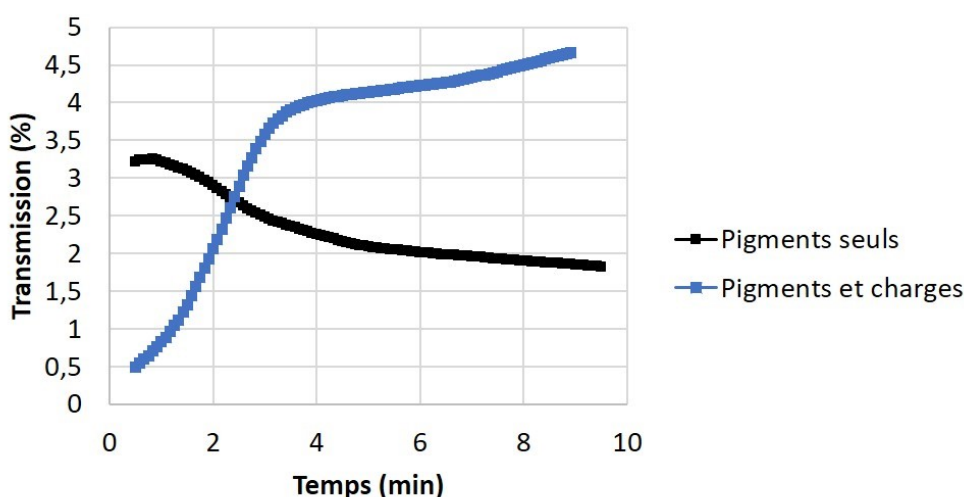


FIGURE 4.9 – Evolution temporelle de la transmission de films d'émulsions non adhésive contenant 30% de pigments noirs, avec (courbe bleue) et sans (courbe noire) charges appliqués à  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique

Comme observé précédemment, en l'absence de charges, dans une émulsion non adhésive, la transmission est stable. En présence de charges, la transmission augmente de quelques pourcents au cours du temps. L'organisation des charges, dans l'épaisseur et par agrégation, a donc effectivement un impact sur les effets optiques en transmission.

Afin d'expliquer l'impact de la réorganisation des pigments et des charges sur l'évolution des propriétés optiques, un modèle simple est proposé.



### 4.2.3 Modèle optique

Le modèle optique est basé sur l'apparition d'hétérogénéités qui favorisent la transmission de la lumière, comme illustré sur la figure 4.10. En effet, lorsque les pigments s'agrègent, ils laissent une partie du substrat complètement découverte à travers laquelle la lumière est entièrement transmise. Les charges quant à elles n'absorbent pas la lumière et ont un indice proche de celui de l'huile, elles transmettent donc une grande partie de la lumière. Au cours de l'évaporation, l'épaisseur du film diminue, les charges se densifient et peuvent créer des ponts de lumière.

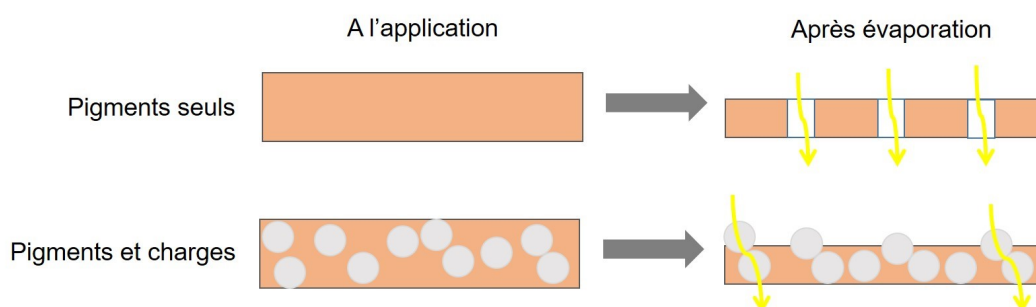


FIGURE 4.10 – Schéma de l'organisation des pigments (en haut) et des charges (en bas) à l'évaporation dans un film mince

Le modèle simple proposé est basé sur le calcul de la transmission ballistique par la loi de Beer-Lambert. Dans un souci de simplification, il ne prend donc pas en compte la transmission diffuse.

Dans un premier temps, considérons une émulsion adhésive contenant des pigments à une fraction massique de 10% appliquée en film mince d'épaisseur  $30\mu\text{m}$ . Au cours de l'évaporation, les pigments dispersés initialement de manière homogène vont former des agrégats. Entre ces agrégats, des zones du substrat seront complètement découvertes. Ce processus est modélisé comme sur la figure 4.11. Le film mince est d'épaisseur  $h$ , de

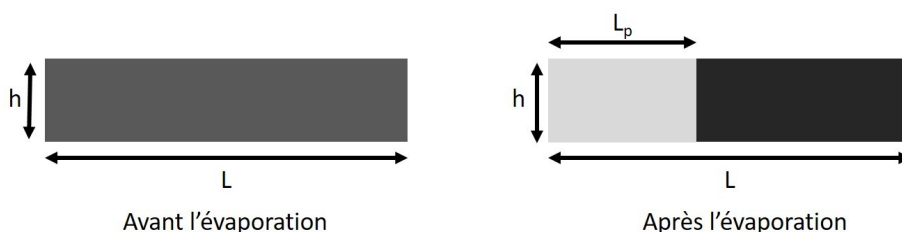


FIGURE 4.11 – Schéma du modèle utilisé pour comparer la lumière transmise par une dispersion de pigments en film homogène (à gauche) et agrégés (à droite)

largeur  $L$  et de longueur  $l$ . Nous négligeons dans ce modèle la variation de l'épaisseur au cours de l'évaporation. A l'instant initial, la dispersion de pigments est modélisée comme un milieu homogène absorbant et diffusant. La transmission ballistique s'écrit

$$I_{avant} = I_0 L l e^{-\epsilon h}$$

avec  $I_0$  l'intensité incidente par unité de surface et  $\epsilon$  le coefficient d'extinction des pigments. Ce coefficient d'extinction est donné par  $\epsilon = N(C_{abs} + C_{scat})$  avec  $N$  la concentration de pigments par unité de volume,  $C_{abs}$  et  $C_{scat}$  respectivement les sections efficaces d'absorption et de diffusion des particules. Nous avons montré au chapitre 2.4 que pour les pigments  $C_{abs} \approx 0,08 \mu m^2$  et  $C_{scat} \approx 0,06 \mu m^2$ . Pour l'application numérique, nous choisirons  $N = 0.2$  particules par  $\mu m^3$ .

Après l'évaporation, les passages de lumière sont modélisés par un milieu non absorbant et non diffusant de largeur  $L_p$ . Dans les agrégats, les pigments sont plus concentrés que dans le film homogène initial. Le coefficient d'absorption dans ces agrégats s'écrit alors

$$\epsilon' = \frac{L}{L - L_p} \epsilon$$

L'intensité transmise s'écrit alors

$$I_{après} = I_0 l [(L - L_p) e^{-\epsilon' h} + L_p]$$

L'agrégation des pigments s'effectue au cours du temps, durant l'évaporation de l'émulsion adhésive. Cela signifie que la largeur  $L_p$  des passages de lumière augmente au cours du temps. Sur la figure 4.12, trace le rapport des intensités transmises par le film après et avant l'évaporation en fonction de  $L_p/L$ , c'est-à-dire la fraction de surface découverte, afin d'estimer l'augmentation de la transmission entre l'application et la fin de l'évaporation.

Le cas où  $L_p = 0$  correspond au film homogène initial, le rapport est donc égal à 1. La largeur des passages de lumière ne peut pas atteindre la largeur  $L$  du film car les particules doivent pouvoir se compacter. Nous avons choisi une limite où  $L_p = 0,7L$ . Quelque soit la largeur des ouvertures, le rapport est supérieur à 1, cela signifie qu'une plus grande quantité de lumière est transmise par le film lorsque les particules sont agrégées. De plus, la transmission augmente avec la taille des ouvertures créées, c'est-à-dire au cours de la rétractation des agrégats. L'augmentation entre l'instant initial et la fin de l'évaporation peut être supérieure à 50% !

Expérimentalement, la transmission est multipliée par 4 (voir figure 4.7) pour des pigments qui se réorganisent à l'évaporation d'une émulsion adhésive. Les variations

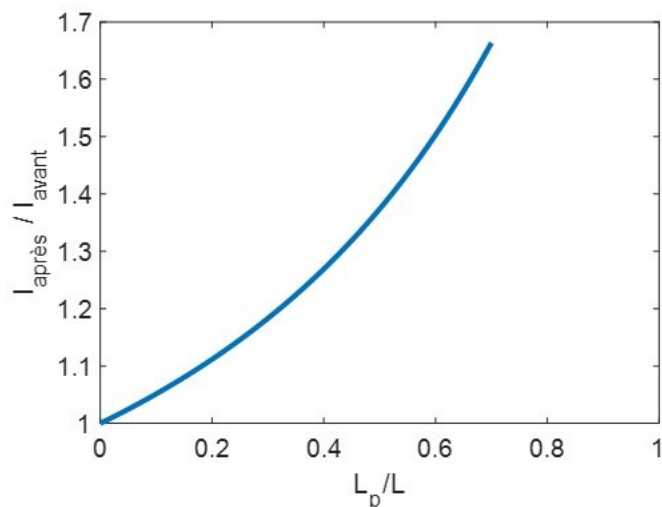


FIGURE 4.12 – Calcul du rapport d’intensité transmise entre l’application et à la fin de l’évaporation en fonction de fraction de surface découverte transparente

sont donc plus fortes que celles prédites par notre modèle. En effet, le modèle proposé ici ne prend en compte que la transmission ballistique. Dans le système réel, une partie de la lumière sera transmise de manière diffuse. Nous retrouvons toutefois que l’évolution n’est pas négligeable, elle est même très importante.

Grâce à ce modèle simplifié, nous expliquons comment l’agrégation des pigments due à l’évaporation d’une émulsion adhésive augmente la transmission à travers le film de pigments.

Lorsque les charges sont ajoutées, elles représentent des inclusions non absorbantes dans un film absorbant. Nous négligeons ici la diffusion apportée par les charges. A l’instant initial, le système peut être modélisé comme sur le schéma sur la figure 4.13. A l’application, les charges sont dispersées dans la phase continue absorbante. Cela signifie que la lumière transmise par le film rencontre successivement un milieu absorbant et un milieu non absorbant d’épaisseur  $e$ . Après l’évaporation, des ponts de lumière de largeur  $L_p$  sont créés. Afin de simplifier le modèle, on considère que l’épaisseur du film ne varie pas. Dans les deux schémas, la fraction volumique de charges  $\phi_v$  reste donc constante au cours du temps, c’est-à-dire que  $eLl = hL_p l$ , soit  $eL = hL_p$ .

Selon les schémas ci-dessus, l’intensité transmise avant l’évaporation s’écrit

$$I_{\text{avant}} = I_0 L l e^{-\epsilon(h-e)}$$

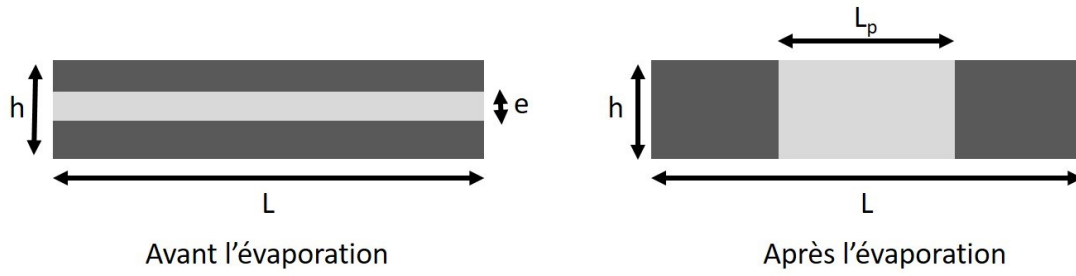


FIGURE 4.13 – Schéma du modèle utilisé pour comparer la lumière transmise par une dispersion de pigments et de charges dispersées (à gauche) et agrégées (à droite)

et après l'évaporation

$$I_{\text{après}} = I_0 l [(L - L_p) e^{-ch} + L_p]$$

Afin de comparer la lumière transmise dans chacune de ces configurations, le rapport  $I_{\text{avant}}/I_{\text{après}}$  est étudié en fonction de la concentration volumique de charges  $\phi_v = e/h$  (voir figure 4.14).

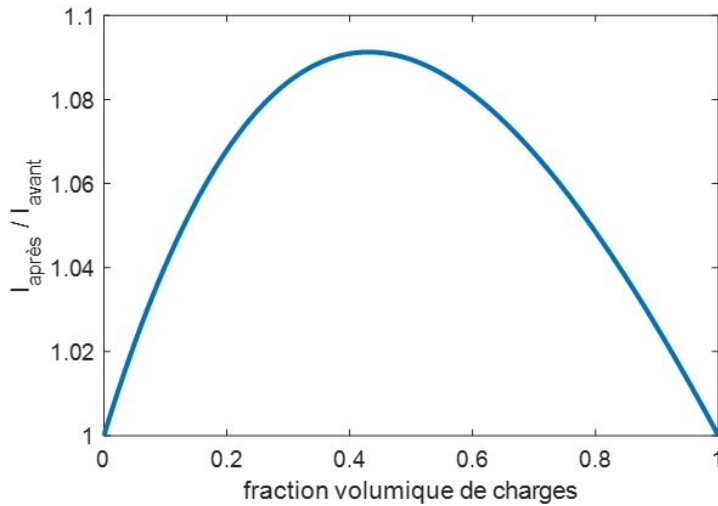


FIGURE 4.14 – Calcul du rapport d'intensité transmise entre l'application et à la fin de l'évaporation pour une dispersion de charges dans un milieu absorbant

Dans le cas où  $\phi_v = 0$ , qui correspond à un film homogène ne contenant pas de charges, le rapport est égal à 1. En effet, puisque le mouvement des pigments n'est pas considéré ici, aucun pont de lumière n'est créé et l'intensité ne varie pas avant et après l'évaporation. A l'inverse, le cas où  $\phi_v = 1$  correspond au cas extrême où le film est entièrement composé d'un milieu non diffusant. L'intensité est également identique

avant et après l'évaporation, donc le rapport est égal à 1. Entre ces cas limites, le rapport  $I_{\text{après}}/I_{\text{avant}}$  est toujours supérieur à 1. Cela signifie que, quelque soit la fraction volumique de charges dans le film, la configuration où des ponts de lumières sont créés transmet toujours plus de lumière qu'à l'instant initial où les particules sont dispersées dans le volume du film. Cette augmentation est de l'ordre de quelques pourcents.

Expérimentalement, l'augmentation de la transmission liée à la création de ponts de lumière par les charges est beaucoup plus élevée (voir figure 4.9). En particulier, la transmission est multipliée par 4 entre l'instant initial et la fin de l'évaporation. En effet, à l'évaporation des phases volatiles, la concentration des charges augmente d'environ 10% à 20%, ce qui augmente d'autant plus la transmission vers l'avant. D'autre part, nous avons vu dans les paragraphes précédents que les charges pouvaient subir des effets capillaires provoquant leur agrégation. Cette agrégation amplifie également cet effet.

L'organisation des charges au cours de l'évaporation augmente donc la transmission. L'évolution de la transmission dépend donc de la différence d'indice entre ces inclusions non absorbantes et la dispersion de pigments, en plus de leur fraction volumique.

La reformulation dans les systèmes modèles a permis de mettre en évidence plusieurs points. Tout d'abord, les pigments se réorganisent en fonction des craquelures de l'émulsion, même lorsqu'ils sont concentrés. Les charges se réorganisent quant à elles de deux manières : par des effets capillaires et dans l'épaisseur du film.

Ces différents types de réorganisation sont responsables de l'évolution des propriétés optiques. D'une part, les craquelures créent des zones transparentes. D'autre part, les charges non absorbantes créent des ponts de lumière dans la dispersion de pigments. Un modèle simple a permis de justifier que ces hétérogénéités, qui apparaissent au cours de l'évaporation, augmentent la transmission à travers le film. Ce modèle considère uniquement la transmission ballistique et néglige la transmission diffuse. En effet, la propagation de la lumière à travers un milieu absorbant contenant des inclusions diffusantes reste une question optique complexe [26].

Lorsque toutes les particules du fond de teint sont incorporées, les mouvements des pigments et des charges sont très limités car la viscosité est importante mais la transmission augmente tout de même de quelques pourcents. Même s'ils sont atténués, les deux effets doivent être présents. Dans ce travail, les effets de la rhéologie n'ont pas été étudiés. Toutefois, viscosifier la formule en augmentant la fraction volumique

de particules pourrait être un moyen de limiter la réorganisation et l'évolution de la transmission.

Par la démarche de reformulation, il sera difficile de déterminer si un effet est prédominant entre l'organisation des pigments ou celle des charges. En effet, plusieurs paramètres varient simultanément, tels que la concentration en particules et la viscosité. L'étape suivante consistera plutôt à déterminer si ces deux phénomènes sont présents dans le fond de teint, ce qui pourrait expliquer la montée en teinte.

### 4.3 Retour au fond de teint

Dans le paragraphe précédent, deux phénomènes ont été identifiés comme responsables de l'augmentation de la transmission à travers un film : l'organisation des pigments autour des gouttes d'eau d'une émulsion adhésive et l'organisation des charges dans l'épaisseur et par effets capillaires. Nous cherchons maintenant à savoir si ces effets sont également présents dans le fond de teint. Dans un premier temps, l'adhésion de l'émulsion du fond de teint et l'organisation des pigments au cours de l'évaporation sont investiguées. Dans un second temps, l'influence des charges sera observée dans le fond de teint complet appliqué en film mince.

#### 4.3.1 Organisation des pigments

##### Émulsion seule

Pour savoir si le premier phénomène d'organisation des pigments a lieu, il faut d'abord savoir si l'émulsion du fond de teint est adhésive. Il est raisonnable de le penser car les émulsions inverses le sont souvent. Pour le vérifier toutefois, l'émulsion du fond de teint est formulée seule (formule n°10), c'est-à-dire sans les pigments ni les charges (voir tableau 4.1).

La formulation de ce système est différente du procédé présenté au paragraphe 2.1 mais elle est semblable à celui de la gamme d'adhésion, afin d'obtenir des gouttes suffisamment petites et monodisperses. L'émulsion concentrée est composée de 75% de phase aqueuse, 10% de surfactant et 15% de phase grasse. La phase grasse est pesée et mélangée au surfactant. La phase aqueuse est incorporée progressivement sous agitation au mortier. Cette émulsion concentrée est ensuite diluée pour obtenir les proportions du tableau 4.1. Le rapport entre la quantité de phase grasse et la quantité de phase aqueuse est conservée par rapport aux proportions du fond de teint complet. Cette émulsion est diluée et observée entre lame et lamelle (voir figure 4.15) afin de savoir si elle est adhésive ou non.

Phase	Fonction	Fraction massique (%)
Phase grasse	Emollient	8-13
	Huiles volatiles	12-17
	Filmogène	2-6
	Epaississant	1-2
	Agent mouillant	10-15
Surfactant	Surfactant	7-12
Phase aqueuse	Eau	35-50
	Sel	0,3-0,7
	Conservateurs	3-7

TABLE 4.1 – Composition de l’émulsion du fond de teint sans les charges ni les pigments (formule n°10)

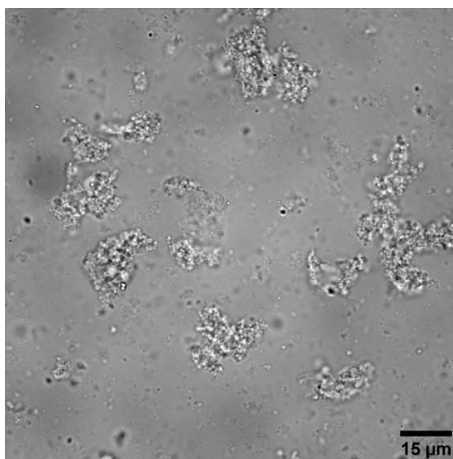


FIGURE 4.15 – Image au microscope optique de l’émulsion du fond de teint seule (formule n°10) diluée entre lame et lamelle

Les gouttes sont sub-micrométriques. Cependant, l’émulsion n’est pas homogène : les gouttes sont collées entre elles et forment des agrégats. L’émulsion est donc adhésive.

Elle est maintenant appliquée en film mince sur une feuille de plastique à une épaisseur de  $25\mu\text{m}$ . L’évaporation de ce système est observée au microscope et enregistrée. La figure 4.16 montre une image à l’application (à gauche) et au cours de l’évaporation, 6 minutes après l’application (à gauche).

A l’instant initial, les gouttes d’eau sont toutes en contact et forment un film homogène. Au cours de l’évaporation, une organisation apparaît : des craquelures séparent les gouttes d’eau en agrégats. Ces agrégats se rétractent ensuite séparément jusqu’à l’évaporation complète des gouttes d’eau. On retrouve bien le comportement d’une

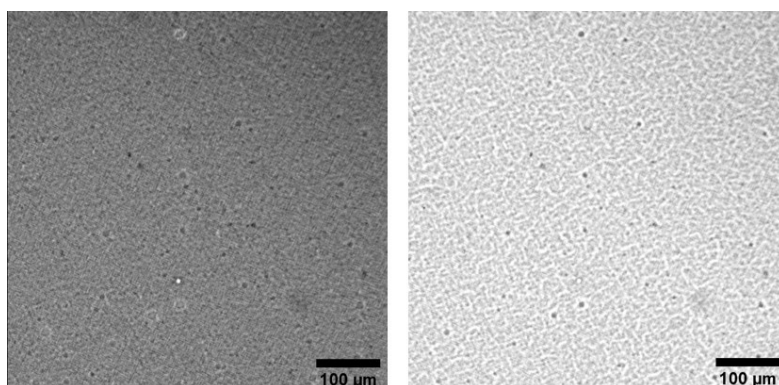


FIGURE 4.16 – Images au microscope optique de l’émulsion du fond de teint seule (formule n°10) en film d’épaisseur  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique juste après l’application (à gauche) et 6 minutes après l’application (à droite)

émulsion adhésive à l’évaporation. La longueur caractéristique est mesurée à environ  $10\mu\text{m}$ . Les craquelures observées au chapitre précédent dans des systèmes modèles se retrouvent également dans des systèmes plus complexes. Il s’agit donc d’un phénomène global.

Dans la logique de reformulation, les pigments noirs sont incorporés dans l’émulsion du fond de teint afin d’observer leur organisation à l’évaporation.

### Pigments

Les pigments noirs sont incorporés à 10%<sub>m</sub> dans l’émulsion du fond de teint (voir formule n°11 en annexe D.11). La formule est appliquée à  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique. Le film est observé au microscope au cours de l’évaporation (voir figure 4.17). A l’instant initial, les pigments sont correctement dispersés dans un film continu. Au

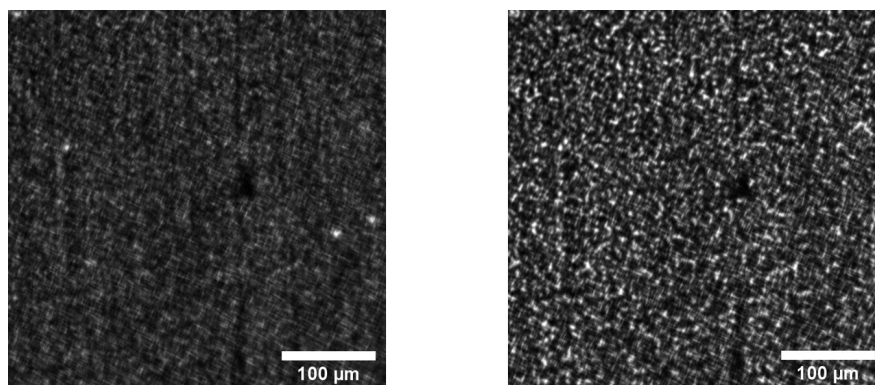


FIGURE 4.17 – Image au microscope optique de l’émulsion du fond de teint avec 10%<sub>m</sub> de pigments noirs en film de  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique juste après l’application (à gauche) et après l’évaporation (à droite)



cours de l'évaporation, les pigments se réorganisent légèrement.

Afin de savoir si cette organisation correspond aux craquelures de l'émulsion, les images sont traitées par transformée de Fourier. Sur la figure 4.18, les TF des formules n°10 (émulsion seule) et n°11 (pigments dispersés dans l'émulsion) sont comparées. Lorsque l'émulsion ne contient pas de pigments, un pic caractéristique pour une lon-

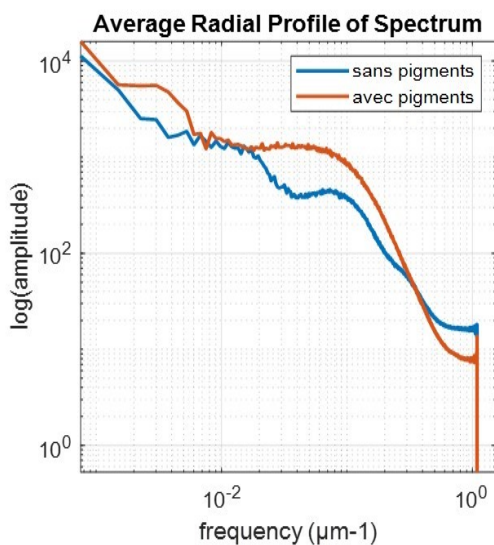


FIGURE 4.18 – TF moyennée de l'image au microscope optique de l'émulsion du fond de teint avec 10%*m* de pigments noirs (courbe rouge) en film de 25 $\mu$ m sur feuille de plastique après l'évaporation. Le résultat pour l'émulsion seule (formule n°10, courbe bleue) est indiqué pour comparaison

gueur d'environ 15 $\mu$ m est observé. Lorsque les pigments sont ajoutés, le pic est plus épaté. Une longueur caractéristique d'environ 20 $\mu$ m, c'est-à-dire proche de celle de l'émulsion, se démarque cependant. Les pigments semblent donc comme dans l'émulsion modèle s'organiser autour du gel des gouttes d'eau adhésives. Le phénomène est cependant bien moins marqué. En effet, le savoir-faire formulatoire vise à limiter ces effets d'hétérogénéités et le choix des huiles a été fait pour disperser au mieux les pigments.

L'organisation des pigments dans une émulsion adhésive est donc un phénomène qui se produit également dans les systèmes complexes semblables aux fonds de teint. Les charges sont maintenant ajoutées à tous les pigments pour étudier leur organisation. Cela signifie que le fond de teint est entièrement reformulé et observé au microscope.

### 4.3.2 Toutes les particules

La formule complète du fond de teint (formule n°1) est finalement reformulée en ajoutant tous les pigments et toutes les charges. Elle est appliquée à une épaisseur de  $25\mu\text{m}$  sur une feuille de plastique transparente et observée au microscope en transmission. Des images choisies de la vidéo réalisée sont présentées sur la figure 4.19.

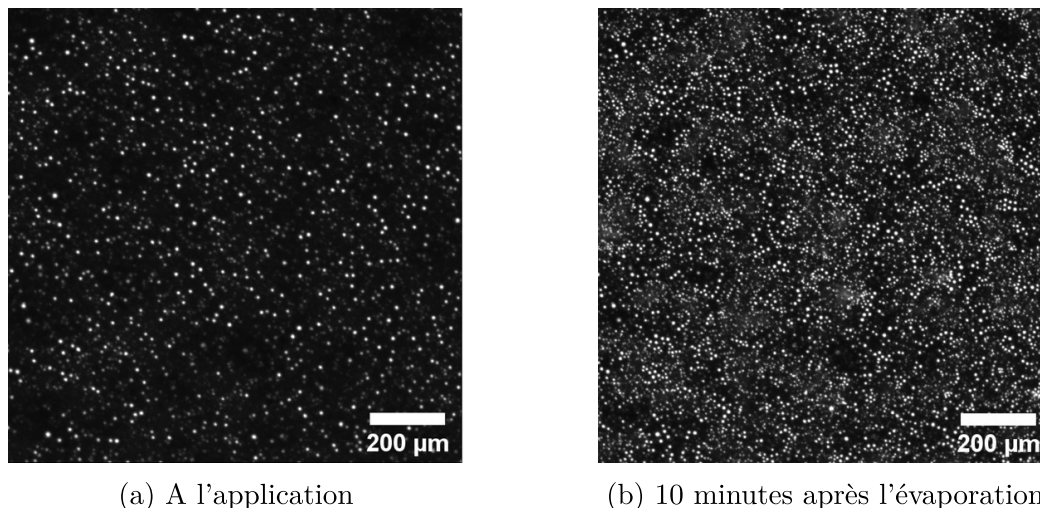


FIGURE 4.19 – Image au microscope optique à l'application (à gauche) et 10 minutes après l'évaporation (à droite) du fond de teint étudié (formule n°1) appliqué en film de  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique

A l'instant initial, les pigments et les charges sont dispersés dans le fond de teint. Les charges apparaissent comme précédemment sous forme de points blancs tandis que les pigments forment un fond sombre. Au cours de l'évaporation, l'organisation est fortement modifiée. La réorganisation des charges est particulièrement visible, d'une part dans l'épaisseur puisque des particules apparaissent dans le plan d'observation, mais également dans le plan du film. La vidéo montre notamment un mouvement d'agrégation où les particules ont une trajectoire linéaire. De plus, on perçoit que le film s'est éclairci. Le traitement de ces images permet de quantifier cet éclaircissement. La figure 4.20 montre l'évolution de la transmission à travers l'échantillon au cours de l'évaporation.

La transmission augmente de quelques pourcents selon deux régimes successifs : une augmentation rapide dans les premières minutes, puis une augmentation plus lente. On a vu dans le paragraphe 2.6 que la montée en teinte correspondait de manière équivalente à une diminution de la réflexion ou à une augmentation de la transmission. Lorsque les images au microscope sont comparées aux mesures optiques, nous

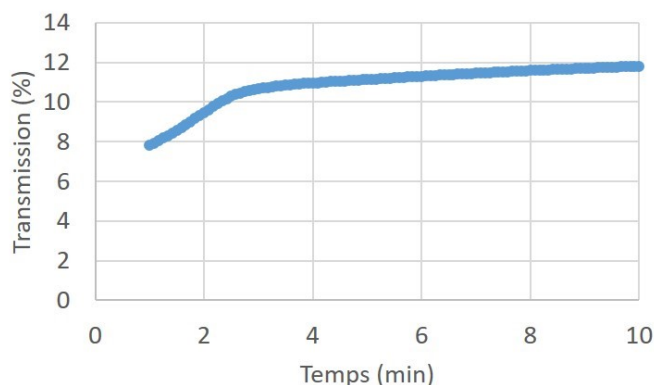


FIGURE 4.20 – Evolution temporelle de la transmission à travers le film de fond de teint d'épaisseur  $25 \mu\text{m}$  sur une feuille de plastique

pouvons donc corréliser cette montée en teinte à l'organisation du film. Le système est cependant trop complexe pour différencier l'effet de l'organisation des charges et celui des pigments dans l'émulsion adhésive par la démarche de reformulation et savoir si l'un des deux est prédominant. En effet l'ajout des ingrédients modifie simultanément plusieurs paramètres tels que la fraction volumique des particules et la viscosité.

## Conclusion

L'objectif de cette étape de reformulation était triple. Dans un premier temps, nous avons étudié l'organisation des différentes particules lors de l'évaporation d'une émulsion adhésive. L'incorporation de pigments a permis de montrer qu'ils sont sensibles à l'organisation du réseau d'eau et s'organisent selon un motif similaire. Les charges quant à elles ne semblent pas répondre à l'organisation de l'eau mais plutôt à des effets capillaires. En effet, à l'évaporation, elles peuvent être émergées et ainsi déformer la surface. Afin de stabiliser l'interface, elles auront alors tendance à s'agréger. Dans une émulsion adhésive similaire à un fond de teint, la réorganisation des pigments et des charges est fortement limitée. Bien que la rhéologie n'ait pas été quantifiée, cette observation doit être due à la viscosification du système lors de l'ajout des différents types de particules. Viscosifier le système afin de figer le mouvement des particules pourrait donc être une solution pour stabiliser le film. Cette possibilité n'a cependant pas été approfondie, notamment car elle ne constitue pas une solution cosmétique. En effet, la rhéologie est fortement liée à l'aspect sensoriel à l'application, qui doit rester léger et fluide.

L'organisation des ingrédients a ensuite été reliée aux propriétés optiques de trans-

mission des films minces. L'agrégation des pigments et la restructuration des charges créent des passages de lumière privilégiés. Un modèle a été proposé pour expliquer comment l'apparition de ces hétérogénéités augmente la transmission à travers le film mince.

Enfin, le fond de teint étudié a été reformulé dans le but de savoir si les phénomènes identifiés dans le système modèle s'appliquent également au système cosmétique complexe. Nous avons montré que l'émulsion est adhésive et les pigments se réorganisent selon le réseau d'eau. Dans le système complet, une réorganisation des ingrédients est observée. Elle semble moins marquée que pour les systèmes formulés simplifiés mais plus marquée que pour le système modèle entièrement reformulé. Même si les phénomènes diffèrent un peu dans le fond de teint car la composition varie, les conclusions s'appliquent : la montée en teinte du fond de teint est liée à l'organisation des pigments dans le réseau de l'émulsion et aux ponts de lumière formés par les charges. Grâce à ces résultats, deux solutions sont proposées dans le chapitre suivant.



# Chapitre 5

## Solutions proposées

Le travail de déformulation et de compréhension des propriétés optiques et physico-chimiques dans les fonds de teint a permis de proposer deux nouvelles voies formulatoires pour limiter le phénomène de montée en teinte : la formulation d'émulsions non adhésives et l'encapsulation de pigments. Ces deux solutions sont présentées dans ce chapitre.

### 5.1 Émulsion non adhésive

Dans le chapitre précédent, il a été montré sur des systèmes modèles qu'un des phénomènes responsables de la montée en teinte dépend des propriétés adhésives de l'émulsion. Si l'émulsion est adhésive, elle se structure à l'évaporation et structure également les pigments. Les propriétés optiques sont fortement influencées par cette organisation. Dans le cas d'une émulsion non adhésive, les pigments s'organisent différemment et les propriétés optiques sont plus stables. Ce résultat est maintenant appliqué à des systèmes cosmétiques. Les formules étudiées dans ce paragraphe sont dites cosmétiques car elles sont composées uniquement de matières premières cosmétiques, dans les proportions d'un fond de teint commercial. En revanche, l'aspect sensoriel à l'application n'est pas pris en compte. Un fond de teint dont l'émulsion est adhésive et un dont l'émulsion ne l'est pas sont formulés.

#### 5.1.1 Choix des émulsions

Un premier travail consiste à associer judicieusement huiles et surfactants cosmétiques pour former une émulsion adhésive et une émulsion non adhésive. Les ingrédients ont été choisis parmi ceux du fond de teint étudié (formule n°1). Pour simplifier le système, la phase grasse de chaque système est composée du surfactant du fond de teint

et d'un mélange de deux huiles. Pour formuler une émulsion non adhésive, on choisit un mélange d'huiles légères dans lesquelles le surfactant sera en bon solvant. La première est l'agent mouillant pour les pigments, qui est légèrement volatile. La seconde est l'huile émollissante, moins volatile mais qui reste un bon solvant pour le surfactant. Pour formuler une émulsion adhésive, l'huile volatile est conservée pour servir d'agent mouillant pour les pigments. La seconde huile correspond au filmogène dans la formule du fond de teint. Il s'agit d'un polymère réticulé visqueux qui solubilise mal le surfactant. Dans chacune de ces émulsions, la phase aqueuse est composée d'eau salée (chlorure de sodium) à 2‰. Les formules de ces deux émulsions sont présentées en annexe F. Le procédé de formulation est similaire à celui présenté au paragraphe 3.3.2. Cela signifie que les émulsions sont préparées au mortier chacune à partir d'une émulsion concentrée en eau et en surfactant, puis diluées. Cette méthode permet d'avoir des tailles de gouttes submicroniques et comparables entre les deux émulsions.

Afin de vérifier les propriétés adhésives de ces deux émulsions, elles sont diluées et observées au microscope optique entre lame et lamelle (voir 5.1). Dans le cas du système formulé avec l'huile émollissante (à gauche), les gouttes sont clairement séparées les unes des autres. Au microscope, le mouvement brownien est observé. Cela signifie que l'émulsion n'est pas adhésive. Dans le cas du système formulé avec le polymère réticulé (à droite), les gouttes sont regroupées sous formes d'agrégats. L'émulsion est donc adhésive.

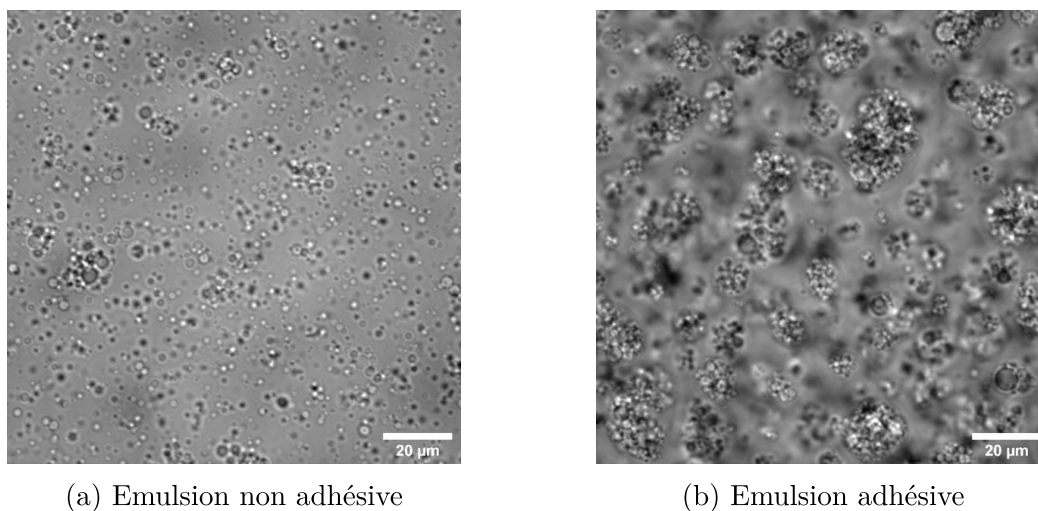


FIGURE 5.1 – Images au microscope optique des émulsions cosmétiques non adhésive (à gauche) et adhésive (à droite) entre lame et lamelle

Nous avons donc formulé deux émulsions cosmétiques, une non adhésive et une adhésive. Leur comportement est maintenant observé en film mince, au cours de l'évaporation des gouttes d'eau. Chacune des émulsions est appliquée à  $30\mu\text{m}$  sur feuille de

plastique. La figure 5.2 montre l'organisation de l'émulsion au cours de l'évaporation.

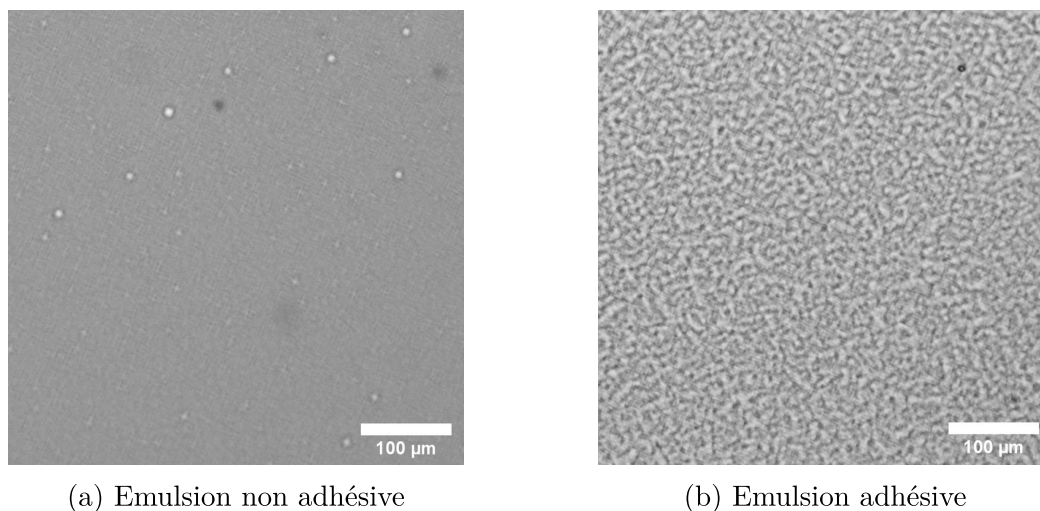


FIGURE 5.2 – Image au microscope optique de l'évaporation d'émulsions cosmétiques appliquées en films minces de  $30\mu\text{m}$  sur feuille de plastique

Dans la formule non adhésive (à gauche), les gouttes s'évaporent individuellement et simultanément. L'émulsion adhésive (à droite) crée quant à elle des motifs, des hétérogénéités. La longueur caractéristique est d'environ  $20\mu\text{m}$ . Le comportement observé sur les systèmes modèles dans le chapitre 3 s'applique donc également à des systèmes plus complexes et cosmétiques. A partir de ces émulsions, deux systèmes semblables à des fonds de teint sont formulés.

### 5.1.2 Formules complètes

Les systèmes formulés possèdent les éléments principaux d'un fond de teint, dans les proportions d'un fond de teint. La phase pigmentaire est composée des quatre pigments : blancs, jaunes, rouges et noirs, avec leur agent mouillant pour qu'ils soient bien dispersés. Des filtres solaires sont ajoutés, ainsi qu'un type de charges : les charges majoritaire de la formule n°1. La phase aqueuse est constituée d'eau salée. La phase grasse est composée du surfactant et de l'huile choisie pour ajuster l'adhésion de l'émulsion d'après les résultats du paragraphe précédent. Les formules sont donc identiques en tout point, à l'exception d'une huile. Elles sont détaillées dans les tableaux 5.1.

Pour formuler ces systèmes, une émulsion concentrée est formulée au mortier à partir de la phase grasse et de la phase aqueuse. L'émulsion concentrée est ensuite diluée afin d'obtenir les bonnes proportions. D'autre part, les pigments sont dispersés dans l'agent mouillant et broyés à la broyeuse tricylindre. Les pigments broyés sont ensuite incorporés dans l'émulsion diluée. Enfin, les charges sont incorporées.



Phase	Fonction	Fraction massique (%)
Phase grasse	Surfactant	6
	<b>Emollient</b>	<b>24,4</b>
Phase pigmentaire	Pigments blancs	10
	Pigments jaunes	
	Pigments rouges	
	Pigments noirs	
	Agent mouillant	9,5
Charges	Charge	11
	Filtre solaire	4
Phase aqueuse	Eau	29,4
	Sel	0,5
	Conservateurs	5,2

(a) Formule du fond de teint non adhésif (formule n°12)

Phase	Fonction	Fraction massique (%)
Phase grasse	Surfactant	6
	<b>Filmogène</b>	<b>24,4</b>
Phase pigmentaire	Pigments blancs	10
	Pigments jaunes	
	Pigments rouges	
	Pigments noirs	
	Agent mouillant	9,5
Charges	Charge	11
	Filtre solaire	4
Phase aqueuse	Eau	29,4
	Sel	0,5
	Conservateurs	5,2

(b) Formule du fond de teint adhésif (formule n°13)

TABLE 5.1 – Formules des fonds de teint cosmétiques non adhésif (formule n°12) et adhésif (formule n°13)

Nous obtenons ainsi deux systèmes dont la composition est proche de celle d'un fond de teint. L'un est basé sur une émulsion non adhésive, l'autre sur une émulsion adhésive. Par abus de langage, nous les appellerons "fond de teint non adhésif" et "fond de teint adhésif" dans la suite. Les deux formules sont maintenant appliquées en film mince et leurs propriétés optiques sont mesurées au cours du temps.

### 5.1.3 Propriétés optiques

Afin de mesurer leur montée en teinte, les deux formules sont appliquées en film mince de  $90\mu\text{m}$  sur carte de contraste blanche. La figure 5.3 compare l'évolution temporelle de la réflexion diffuse à 550nm des deux systèmes. A l'instant initial, la réflexion

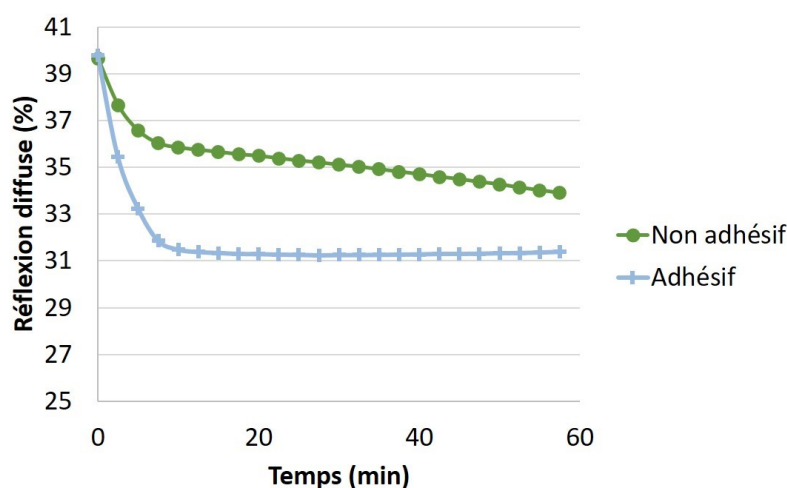


FIGURE 5.3 – Evolution temporelle de la réflexion diffuse à 550nm des fonds de teint non adhésif (courbe verte) et adhésif (courbe bleue)

diffuse est identique. Dans les 10 premières minutes, qui correspondent à l'évaporation de la phase aqueuse (voir paragraphe 2.6.3), la réflexion diffuse chute de 8% pour l'émulsion adhésive et de seulement 3% pour l'émulsion non adhésive.

La montée en teinte causée par l'évaporation des gouttes d'eau est donc effectivement limitée si l'émulsion n'est pas adhésive. Les résultats obtenus au chapitre 4 se retrouvent dans des systèmes cosmétiques complexes étudiés selon des protocoles industriels. Il s'agit donc d'un phénomène global. Certains points restent cependant à discuter.

La formulation d'émulsions non adhésives ne constitue qu'une solution partielle au problème de montée en teinte puisqu'on ne neutralise pas l'évolution au long terme. Cette deuxième dérive peut être due à d'autres instabilités telles que des effets ca-

pillaires des charges à l'évaporation des huiles volatiles. Des solutions peuvent être envisagées pour limiter ces instabilités, notamment en viscosifiant la phase continue. Elles n'ont cependant pas été testées.

Il faut noter par ailleurs qu'obtenir une émulsion non adhésive entièrement cosmétique n'est pas un résultat facile à obtenir. En effet, afin d'apporter la bonne texture et des effets longue durée, il est nécessaire d'ajouter des huiles non volatiles, qui sont généralement de mauvais solvants pour le surfactant. Cette voie formulatoire apporterait donc de nouvelles contraintes de formulation. Les émulsions directes (huile-dans-eau) sont plus souvent peu adhésives et peuvent constituer une autre solution. Dans ce cas, c'est la phase externe qui s'évapore. L'organisation des particules et les propriétés optiques répondent alors à des phénomènes différents qui n'ont pas été étudiés.

Enfin, les mesures optiques réalisées ici sont faites à  $90\mu\text{m}$ . Lors de l'utilisation par les consommateurs, l'épaisseur est plutôt proche de  $20\mu\text{m}$ . L'évaporation est donc plus rapide. La différence de couleur liée à l'évaporation de l'eau est donc rapide, sur une échelle de quelques minutes. Il s'agit donc de la différence de couleur entre le matériau en masse et en film mince. Le phénomène de montée en teinte aux temps longs du à d'autres phénomènes tels que la migration des charges par effets capillaires peut cependant gêner la consommatrice tout au long de la journée. Il est donc important de le limiter également.

Grâce à la compréhension du lien entre l'organisation des ingrédients et les propriétés optiques de montée en teinte, une seconde voie formulatoire a été proposée : l'encapsulation de pigments à l'intérieur des charges. Cette idée est détaillée dans le paragraphe suivant.

## 5.2 Pigments encapsulés

La deuxième solution proposée révolutionne complètement l'organisation des éléments dans la formule puisque les pigments ne sont plus dispersés dans la phase continue mais à l'intérieur des charges. Dans ce paragraphe, le concept sera explicité avant de s'intéresser aux propriétés optiques de telles formules.

### 5.2.1 Concept

Le concept de formule proposé est illustré sur la figure 5.4. Dans une formule classique, telle que la formule de fond de teint étudiée (formule n°1), les gouttes d'eau, les pigments et les charges sont dispersés dans la phase grasse continue. Le système

proposé est composé de la même façon d'une phase grasse, d'une phase aqueuse, de pigments et de charges. La nouveauté réside dans l'organisation de ces éléments. Comme précédemment, la phase aqueuse est dispersées sous formes de gouttelettes dans la phase grasse, c'est une émulsion eau-dans-huile. Les charges sont dispersés également dans la phase grasse continue. Les pigments sont quant à eux dispersés dans les charges, qu'on appellera plutôt matrice polymère.

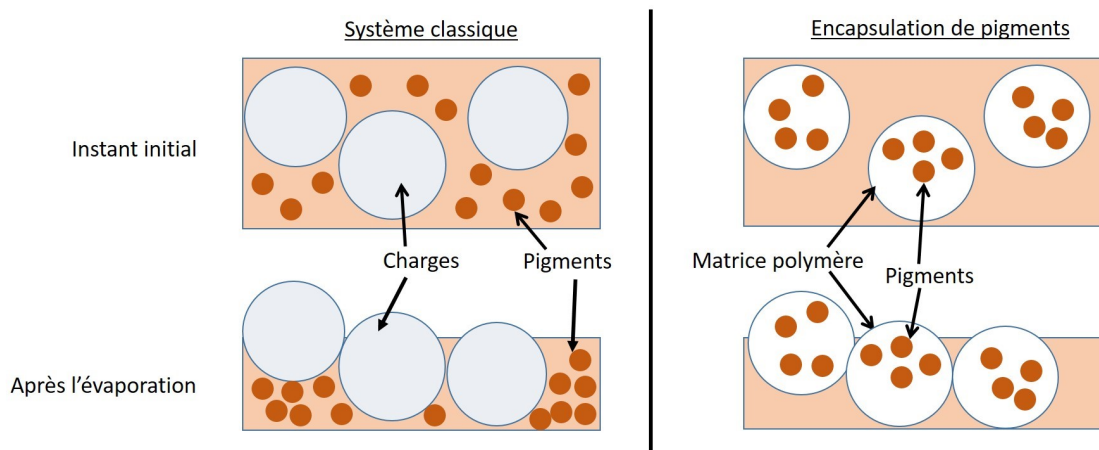


FIGURE 5.4 – Schéma de l'organisation des pigments lors de l'encapsulation dans une matrice polymère

De cette manière, la réorganisation des pigments à l'évaporation de l'émulsion est limitée. Le système devrait être plus homogène lorsqu'il est appliqué en film mince. De plus, cette configuration limite le contraste d'indice entre les charges et la dispersion de pigments. Ainsi, le système est optiquement homogène, il n'y a pas de passage de lumière privilégié. Il est possible que les effets capillaires des billes polymères persistent, mais d'autres solutions déjà discutées existent pour limiter ce phénomène. Ces deux aspects laissent penser que l'encapsulation des pigments dans une matrice polymère semblable aux charges pourrait limiter la montée en teinte d'une formule de fond de teint.

Dans le paragraphe suivant, le procédé de formulation de ces pigments encapsulés est expliqué.

### 5.2.2 Formulation des billes

Les billes de pigments encapsulés dans une matrice polymère sont formulées par émulsification (voir figure 5.5). Dans un premier temps, les pigments sont dispersés dans le polymère par agitation, sans surfactant. La dispersion de pigments est ensuite mélangée à un liquide visqueux qui va servir de phase continue lors de l'émulsification.

Après agitation, on obtient des gouttes de polymère contenant les pigments dispersés dans cette phase continue. Afin d'avoir des gouttes suffisamment petites et monodisperses, la phase continue doit être suffisamment visqueuse. Cette émulsion est ensuite passée au four UV afin de réticuler les billes de polymère [81] et ainsi figer les pigments à l'intérieur. Les pigments absorbent fortement les rayonnements UV et empêchent la réticulation des couches inférieures. Pour obtenir une réticulation homogène, l'émulsion est donc étalée en couche relativement mince dans une boîte de Pétri. Une fois que les billes sont polymérisées, la phase continue est rincée par centrifugation. Les billes peuvent ensuite être dispersées dans le liquide souhaité, comme par exemple une huile cosmétique pour le fond de teint.

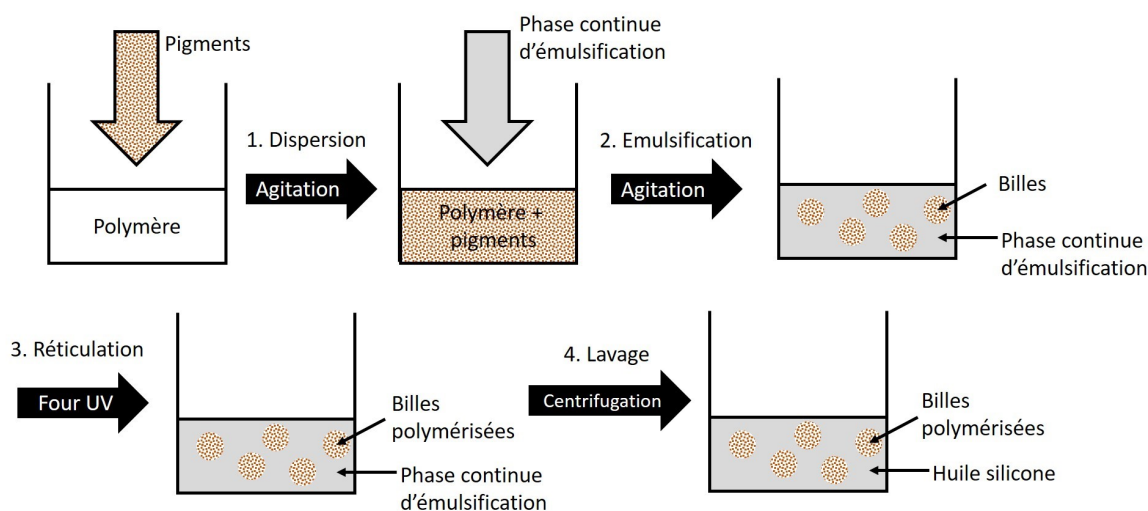


FIGURE 5.5 – Schéma de la formulation de billes polymères contenant des pigments

Un des enjeux majeurs dans la formulation des billes de pigments encapsulés consiste à choisir la matrice polymère. En effet, ce polymère doit disperser les pigments, éviter la migration des pigments dans la phase continue de l'émulsification et dans la phase continue finale, et ne pas être soluble dans la phase grasse du fond de teint.

Après de nombreux essais, le mélange de polymères CN104D80 de Sartomer a été choisi. Il est constitué d'oligomère epoxy acrylate et d'oligo-éther acrylate glyceryl propoxy triacrylate. Ce polymère est mélangé grâce à un agitateur mécanique pendant 2 minutes à 2000rpm à 5%*m* d'initiateur 2 hydroxyl-2 méthylpropiophenone, qui permettra la réticulation UV de l'oligo-éther. Dans cette mixture, des pigments, enrobés de glutamate de disodium stearyl et de l'hydroxyde d'aluminium, sont incorporés à 20%*m*, sous agitation. Différentes quantités de pigments dans les billes ont été testées. C'est celle qui permet d'avoir le meilleur compromis entre une bonne diffusion

de la lumière et une bonne dispersion des pigments. La dispersion des pigments est ensuite émulsifiée progressivement sous agitation, à 500rpm puis 1000rpm pendant 30 secondes, dans 87,8%*m* de polydiméthylsiloxane (PDMS, Elastomer 184). Ce polymère très visqueux (environ 5000cP) cisaille la dispersion de pigments pour former des gouttes. La vitesse d'agitation est choisie pour avoir des gouttes d'environ 10 $\mu$ m de diamètre. Cette taille est choisie pour être semblable à celle des charges classiquement utilisées dans la formulation des fonds de teint. Après cette étape, on obtient une émulsion dont la phase continue est le PDMS et les gouttes sont constituées de CN104D80 et de pigments. Cette émulsion est ensuite étalée dans des boîtes de Pétri et laissée au four UV pendant 1h, en remuant toutes les 10 minutes. Cette étape permet de réticuler les gouttes qui deviennent alors des billes constituées de pigments incorporés dans une matrice polymère. Le PDMS est ensuite rincé par centrifugation (4min à 3743g) grâce à l'acétate de butyl. Après lavage, les billes peuvent être dispersées dans une huile cosmétique pour pouvoir être ensuite incorporées en formule.

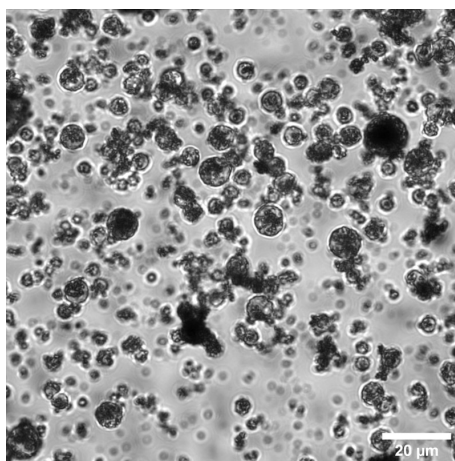


FIGURE 5.6 – Image au microscope optique des pigments rouges encapsulés dans une matrice de CN104D80 dispersés dans une huile cosmétique. Crédits : Abdulwahed Shglabow

La figure 5.6 montre les billes de pigments rouges encapsulés dans une matrice de CN104D80 dispersées une huile cosmétique. D'une part, les pigments ne sont pas agrégés dans la matrice. D'autre part, les billes, si elles ne sont très monodisperses, ont une taille comparable aux charges présentes dans les formules cosmétiques.

Des billes de pigments encapsulés dans une matrice polymère sont donc formulées. Ce travail de formulation a été réalisé par Abdulwahed Shglabow, étudiant au laboratoire. Ces matériaux sont maintenant incorporés dans une formule de fond de teint, afin de pouvoir mesurer ses propriétés optiques, en particulier au cours du temps.

### 5.2.3 Formule complète

Un système semblable à un fond de teint où une partie des pigments est encapsulée est formulé (formule n°14).

Phase	Fonction	Fraction massique (%)
Phase grasse	Emollient	5-10
	Huiles volatiles	10-15
	Surfactant	5-10
	Filmogène	1-5
	Epaississant	0,5-2
Phase pigmentaire	Pigments blancs	5-10
	Pigments jaunes	
	Pigments rouges	
	Pigments noirs	
	Agent mouillant	8-10
Charges	Matrice polymère	7-10
Phase aqueuse	Eau	25-40
	Sel	0,1-0,5
	Conservateurs	1-5

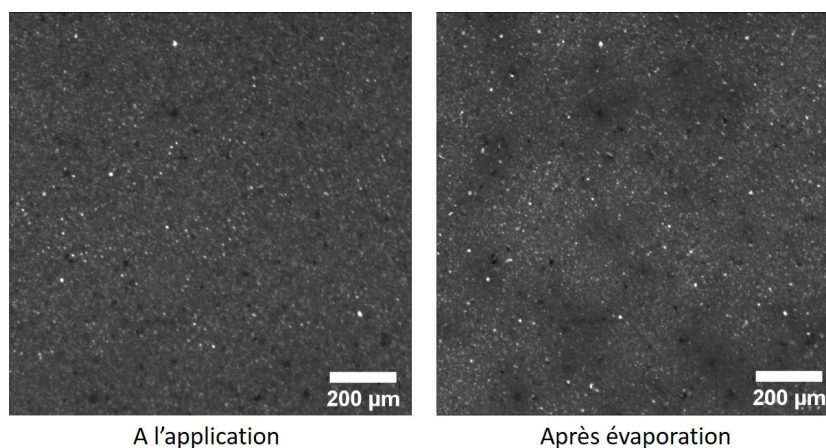
TABLE 5.2 – Composition de la formule n°14 avec pigments encapsulés

Plus précisément, les pigments jaunes, rouges et noirs sont encapsulés dans des billes de CN104D80 tandis que les pigments blancs sont dispersés dans la phase grasse externe. Cela signifie qu'environ 20% des pigments sont encapsulés. L'organisation de la formule étant complètement modifiée, il faut choisir quel paramètre garder constant par rapport au fond de teint classique : la quantité de pigments, le nombre de gros objets (billes ou charges), la fraction volumique de particules (pigments et charges confondus), ... ? Dans notre étude, c'est la couleur du fond de teint qui nous intéresse. Nous avons donc choisi de garder constante la quantité de pigments. Puisque les billes formulées contiennent 20%<sub>m</sub> de pigments, la fraction massique de matrice polymère est égale 8% par rapport à la formule totale, c'est-à-dire égale à celle de la charge majoritaire dans le fond de teint de la formule n°1. Par ailleurs, dans un esprit de simplification, les autres charges ne sont pas incorporées. Le reste de la formule, à savoir la phase grasse et la phase aqueuse, est similaire à la composition du fond de teint classique. La formule finale est présentée dans le tableau 5.2.

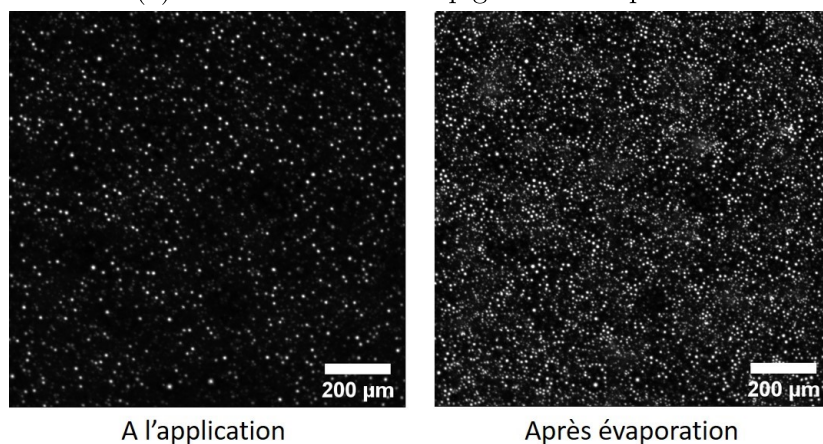
L'organisation microscopique et les propriétés optiques macroscopiques de cette formule sont comparées à celles du fond de teint complet (formule n°1).

### 5.2.4 Organisation en film mince

La formule n°1 (fond de teint complet) et la formule n°14 (avec les pigments encapsulés) sont appliquées à  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique pour être observées au microscope optique. Des images sont prises tout au long de l'évaporation. La figure 5.7 montre les images à l'application et après l'évaporation des deux formules.



(a) Formule n°14 - Avec pigments encapsulés



(b) Formule n°1 - Fond de teint complet

FIGURE 5.7 – Image au microscope optique des formules n°14 et n°1 appliquées en films minces de  $25\mu\text{m}$  sur feuille de plastique

Les deux systèmes ont une organisation très différentes. A l'instant initial, la formule n°14 contenant des pigments encapsulés paraît bien plus homogène que le fond de teint classique, qui présente des points blancs sur un fond noir. Au cours de l'évaporation, un mouvement est observé pour chaque formule. Cependant, dans le cas de la formule n°14, il s'agit plutôt d'un mouvement d'ensemble et il est assez faible. Dans la formule n°1, des nombreux points blancs apparaissent et se déplacent. Après



l'évaporation, la formule n°14 reste raisonnablement homogène tandis que la formule classique est encore plus hétérogène.

Afin de voir l'effet de cette organisation sur les propriétés optiques, ces images sont traitées. La figure 5.8 montre la transmission calculée par le traitement des niveaux de gris pour les deux formules au cours de l'évaporation. A l'instant initial, les

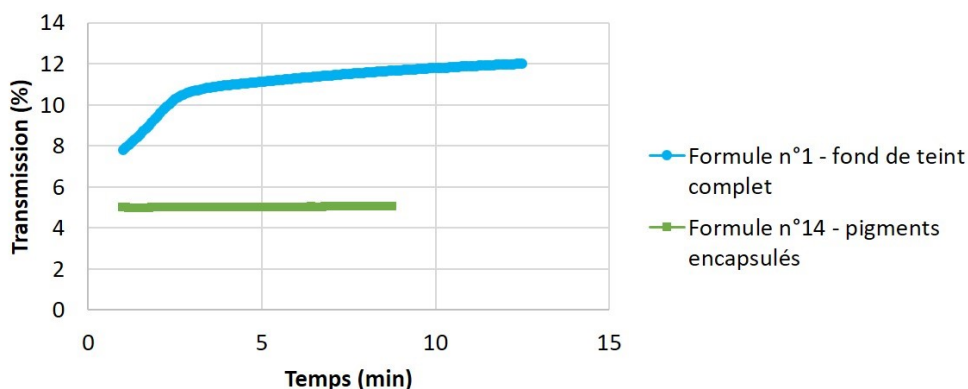


FIGURE 5.8 – Evolution temporelle de la transmission calculée par traitement d'images des formules n°1 et 14 appliquées à 25 $\mu$ m sur feuille de plastique

deux formules n'ont pas exactement la même valeur de transmission mais l'ordre de grandeur est similaire. Cette différence peut être due à l'organisation des pigments en masse ou à la composition des formules puisque certaines charges ne sont pas toutes incorporées lorsque les pigments sont encapsulés. Comme déjà observé précédemment, la transmission à travers la couche de fond de teint augmente au cours du temps. La formule contenant les pigments encapsulés quant à elle reste stable au cours du temps. Dans la suite, ces résultats sont vérifiés selon le protocole classique de comparaison des échantillons dans la cosmétique, c'est-à-dire en réflexion à une épaisseur plus grande avec un spectro-photomètre à sphère intégrante.

### 5.2.5 Propriétés optiques

Les formules 1 et 14 sont maintenant appliquées en film mince de 90 $\mu$ m sur carte de contraste blanche. L'évolution temporelle de la réflexion diffuse 550nm est mesurée par spectrométrie (voir figure 5.9).

A l'instant initial, la quantité de lumière rétrodiffusée est différente entre les deux formules. Le fond de teint classique réfléchit moins que la nouvelle formule, ce qui est cohérent avec les observations faites par traitement d'images où sa transmission est plus élevée. Au cours du temps, avec l'encapsulation, la réflexion diffuse chute de 3%, tandis qu'elle chute de 6% dans le système classique. Dans cet exemple, la montée en

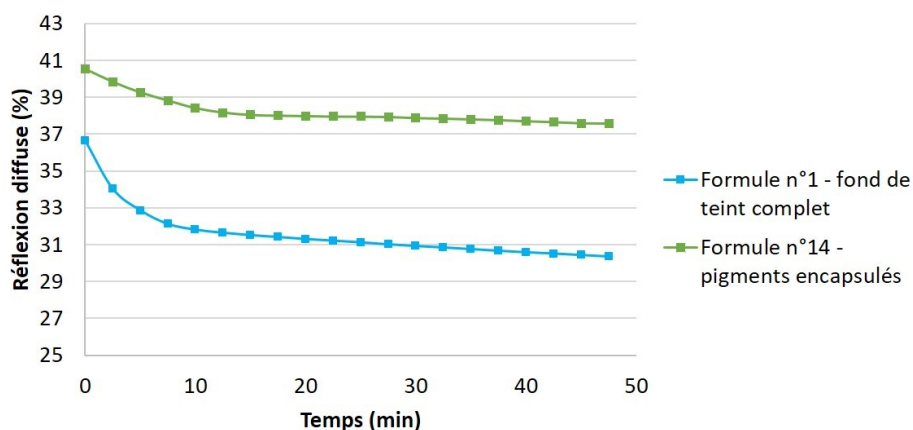


FIGURE 5.9 – Evolution temporelle de la réflexion diffuse à 550nm des formules n°1 (fond de teint complet) et 14 (avec pigments encapsulés) appliquées à 90 $\mu$ m sur carte de contraste blanche

teinte est donc limitée grâce à l’encapsulation des pigments. La comparaison de ces deux systèmes n’est pas parfaitement rigoureuse car plusieurs paramètres sont modifiés simultanément (quantité de charges, organisation des pigments, viscosité notamment). Ce résultat est cependant prometteur.

## 5.3 Conclusion

Le travail de déformulation et de compréhension a mis en évidence le rôle de l’évaporation de l’eau dans l’organisation du film de fond de teint et dans ses propriétés optiques. Cette connaissance permet maintenant de proposer de nouvelles voies formulatoires pour limiter le phénomène de montée en teinte des émulsions de fond de teint.

Une première solution concerne le caractère adhésif de l’émulsion. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l’évaporation des gouttes d’eau d’une émulsion adhésive structure les pigments de façon à augmenter la transmission, et donc l’effet de montée en teinte. Ici, nous confirmons que la formulation d’un fond de teint non adhésif permet de limiter la montée en teinte liée à l’évaporation des gouttes d’eau. La formulation de ce type de systèmes n’est cependant pas triviale. En effet, il est très commun dans les émulsions inverses que les gouttes d’eau soient adhésives entre elles car les surfactants ne sont généralement pas parfaitement solubles dans toutes les huiles. L’obtention d’une émulsion non adhésive consiste donc en une contrainte formulatoire supplémentaire. Par ailleurs, après l’évaporation de la phase aqueuse, les huiles volatiles continuent de s’évaporer. Ce deuxième régime provoque d’autres sortes

d'instabilités, telles que des effets capillaires ou des mouvements de convection. Ces instabilités peuvent entraîner la poursuite de la dérive colorimétrique. La formulation d'émulsions non adhésives pour stabiliser la couleur du fond de teint au cours du temps n'est donc qu'une solution partielle puisqu'elle ne permet pas de contrôler ces effets. D'autres solutions peuvent être envisagées et couplées à celle-ci. Par exemple, si la phase continue est viscosifiée, par des cires, des gels ou une concentration élevée en particules, les mouvements des particules seront limités. De telles solutions n'ont toutefois pas été étudiées.

La deuxième solution découle directement de la compréhension acquise tout au long de cette thèse sur l'organisation des ingrédients et son lien avec les propriétés optiques d'une formule complète. Une nouvelle structure de la formule est ici proposée : au lieu d'être directement dispersés dans la phase continue, les pigments sont dispersés dans les charges (ou équivalent) qui sont elles-mêmes dispersées dans la phase continue. De cette manière, le contraste d'indice entre les charges et la dispersion de pigments est limité et le matériau est optiquement plus homogène. De plus, même si l'émulsion est adhésive et que les gouttes d'eau s'organisent à l'évaporation, les pigments ne sont pas sensibles à ce mouvement. Le système restera également homogène dans son organisation. Les mesures montrent que les propriétés optiques sont effectivement plus stables lorsqu'une partie des pigments est encapsulée. Ces résultats sont obtenus dans un système semblable au fond de teint dans sa composition. Cependant, la matrice polymère n'est pas acceptable d'un point de vue cosmétique. Afin d'obtenir un matériau cosmétique, il faudrait revoir toutes les étapes de formulation avec un polymère adapté. De plus, il serait intéressant de savoir si l'encapsulation des pigments améliore uniquement les propriétés optiques dues à la réorganisation en film mince, ou si elle permet également de jouer sur la couleur de pigments en fonction de leur organisation en masse. Une étude poussée sur ces nouveaux matériaux paraît donc pertinente dans le cadre d'un projet annexe.

# Conclusion générale

Cette thèse a porté sur l'étude des propriétés optiques des fonds de teint. Le fond de teint est un matériau très complexe. D'une part, afin d'atteindre tous ses objectifs esthétiques et sensoriels, il est composé d'une vingtaine d'ingrédients soigneusement choisis et judicieusement mélangés. D'autre part, il vise à être appliqué en film mince sur la peau pour une efficacité toute la journée. Cette complexité ne permet pas de prédire simplement le rendu visuel du fond de teint sur la peau des consommatrices. Afin de maîtriser les effets optiques, et en particulier la stabilité dans le temps, le lien entre les propriétés optiques macroscopiques et l'organisation microscopique d'un film mince de fond de teint doit être élucidé. L'objectif de cette thèse était donc de comprendre les phénomènes physiques et physico-chimiques à travers une démarche simplificatrice de déformulation. Pour ce faire, un fond de teint classique donné est sélectionné et analysé. Il est composé d'une émulsion eau-dans-huile, ainsi que de pigments absorbants et de poudres diffusantes appelées charges.

Dans un premier temps, nous avons analysé quantitativement les propriétés optiques du fond de teint appliqué en film mince en fonction des ingrédients incorporés. Nous avons montré que le fond de teint est un système optiquement compliqué. En effet, il est composé de différents types de colloïdes aux tailles et indices différents, certains transparents d'autres absorbants. De plus, la concentration des particules situe le matériau dans un régime optique intermédiaire pour lequel les simplifications ne permettent pas d'avoir une description simple. Aucun modèle prédictif précis ne sera donc développé. Nous avons choisi une approche en ordre de grandeur afin d'identifier les phénomènes clés. En particulier, la démarche de déformulation, qui consiste à retirer progressivement un ou plusieurs ingrédients, a été adoptée. La comparaison des mesures optiques des systèmes déformulés a permis de mettre en évidence le rôle optique de chaque ingrédient. Les pigments, par leurs propriétés absorbantes et diffusantes, ajustent la couleur du fond de teint. Les charges quant à elles ne semblent pas avoir de rôle dans le matériau en masse car leur indice est proche de celui de la phase externe. Elles ajustent toutefois la réflexion spéculaire dans le fond de teint, et donc

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

de son aspect mat, car elles créent de la rugosité à la surface du film. Sur un film sec, la phase aqueuse, complètement évaporée ne semble pas avoir un impact majeur.

Cependant, lorsque nous nous intéressons à l'évolution temporelle des propriétés optiques, nous mettons en évidence l'impact de l'évaporation de la phase aqueuse, dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase grasse. L'évaporation des gouttes d'eau provoque en particulier la chute de la réflexion diffuse. Le produit paraît alors plus terne au cours du temps, c'est le phénomène de montée en teinte. Cet effet est gênant pour l'industriel cosmétique, car cela signifie que la consommatrice perçoit une évolution de la couleur de son visage au cours de la journée. Afin de le limiter, nous cherchons à comprendre son origine grâce à une investigation à l'échelle microscopique.

Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à l'évaporation de films minces d'émulsions grâce à des systèmes modèles, non cosmétiques. Cette étude a permis d'observer une nouvelle forme d'instabilité lorsque la phase aqueuse interne de l'émulsion s'évapore : dans certaines conditions, des craquelures apparaissent entre les gouttes jusqu'à les séparer en agrégats. Ces agrégats sont séparés par une longueur caractéristique. Ce phénomène, semblable aux craquelures observées dans les peintures, n'a, à ma connaissance, jamais été décrit dans des films liquides d'émulsions. Son origine a donc été étudiée. Nous avons montré expérimentalement que le paramètre principal d'apparition de ces fractures est l'énergie d'adhésion entre les gouttes de l'émulsion. De plus, la longueur caractéristique dépend principalement de l'épaisseur initiale du film, mais n'est pas sensible à la concentration des gouttes d'eau. Des modèles qualitatifs ont été discutés pour expliquer ces observations. Un mécanisme analogue à celui des peintures peut être envisagé mais ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour approfondir ce modèle.

Nous avons ensuite étudié l'impact de ces craquelures sur l'organisation des particules dans un film de fond de teint. Pour ce faire, le fond de teint est reformulé, c'est-à-dire que les ingrédients sont incorporés un à un. Il est d'abord reformulé dans les systèmes modèles. Dans un premier temps, les pigments sont incorporés. A l'évaporation des gouttes d'eau, ils s'organisent en agrégats en fonction de la structure de l'émulsion adhésive. Les charges semblent quant à elles sensibles aux effets capillaires, qui provoquent également leur agrégation.

Dans un second temps, nous avons relié ces organisations aux effets optiques. Chacune d'entre elles crée de fortes hétérogénéités dans le film et des passages privilégiés pour la lumière sont créés. Un modèle optique simple permet de montrer que ces ponts de lumière mènent à une augmentation de la transmission de la lumière, et donc une

diminution de la réflexion diffuse. Cette augmentation est d'autant plus forte si les charges sont agrégées et le contraste d'indice entre les charges et les pigments est élevé. La présence d'hétérogénéités optiques, telles que des charges non absorbantes dans un film absorbant, génère donc des propriétés optiques spécifiques. Lorsque toutes les particules sont incorporées, le système est presque figé, les mouvements sont limités mais l'effet optique persiste.

Ces phénomènes, physico-chimiques et optiques, se retrouvent dans le fond de teint cosmétique complet. Nous avons donc mis en évidence deux origines possibles de la dérive colorimétrique du fond de teint : l'organisation des pigments autour des gouttes d'eau adhésives et le contraste d'indice entre les charges et les pigments.

Ces résultats permettent de proposer des voies formulatoires pour stabiliser la couleur au cours du temps. D'une part, formuler une émulsion non adhésive permet de limiter fortement le ternissement dû à l'évaporation des gouttes d'eau dans les premières minutes après l'application. Il ne s'agit cependant que d'une solution partielle car elle ne permet pas de limiter la dérive à long terme. De plus, les émulsions inverses, utilisées très couramment en cosmétique, sont généralement adhésives. Cette solution ajouterait donc des contraintes de formulation.

Repenser complètement l'organisation des éléments dans le fond de teint semble être une solution plus intéressante. Dans ce travail, nous avons encapsulé les pigments dans les charges. De cette manière, la réorganisation des pigments est limitée, même si l'émulsion est adhésive. De plus, le contraste d'indice entre les charges et la dispersion de pigments est annulé, supprimant ainsi la présence de ponts de lumière. Nous avons montré que grâce à ces systèmes, le film reste homogène tout au long de l'évaporation et la couleur est plus stable au cours du temps.

Nous sommes donc partis d'une problématique industrielle concernant le rendu visuel des fonds de teint, que nous avons traduite en question scientifique : comment relier les propriétés optiques macroscopiques à l'organisation microscopique des ingrédients ? L'étude de cette question sur des systèmes modèles a permis d'identifier et de caractériser un nouveau phénomène physico-chimique, ainsi que son lien avec les propriétés optiques du matériau. Nous avons ensuite vérifié que ce phénomène se retrouvait dans le système complexe industriel. La compréhension de ce mécanisme a finalement permis de proposer des solutions industrielles. En définitive, les propriétés optiques macroscopiques ont permis d'identifier des mécanismes physico-chimiques d'instabilités en film mince des émulsions et des dispersions colloïdales, et en échange,

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

la compréhension de ces mécanismes a permis de proposer des solutions industrielles visant à contrôler les effets optiques. C'est finalement l'interface entre l'optique et la physico-chimie, ainsi que la rencontre du monde industriel et du monde académique, qui ont permis à ce travail d'aboutir.

### Perspectives

Le travail réalisé ouvre des perspectives de recherche académique. D'une part, la compréhension du mécanisme de craquelures dans un film d'émulsion mériterait d'être approfondi. En particulier, la comparaison avec les craquelures dans des films solides paraît pertinente et intéressante. De plus, nous avons montré que certaines particules sont sensibles à l'organisation créée par ces craquelures et s'agrègent selon une longueur caractéristique. Si nous arrivons à maîtriser cette longueur, nous pourrions proposer des systèmes auto-organisés.

D'autre part, la description optique de systèmes complexes semblables aux fonds de teint reste difficile mais intéressante. Nous avons montré que le fond de teint est un milieu dense, pour lequel le régime optique intermédiaire est difficile à modéliser. De plus, il est composé de différents types de colloïdes, des pigments absorbants, de gros objets diffusants et de fines gouttes d'eau. L'interaction optiques entre ces éléments d'échelles différentes n'est pas évidente à décrire. En particulier, les modèles de diffusion d'inclusions dans un milieu absorbant et diffusant ne sont pas précisément définis. L'étude optique de ces matériaux complexes hétérogènes pourrait donc être intéressante.

Ce travail ouvre également des perspectives industrielles. En effet, l'étude a été réalisée sur des supports modèles très différents de la peau sur laquelle le fond de teint est finalement appliqué. Il serait donc intéressant de comparer les résultats *in vitro* à des expériences faites *in vivo* directement sur la peau. La peau est un support très complexe. Tout d'abord, elle présente de la rugosité, qui varie entre autre en fonction de l'âge, de l'hydratation, de la zone du visage. Comment s'organise l'émulsion et les particules selon cette rugosité ? Et comment cette organisation modifie les propriétés optiques ? De plus, la peau du visage est sujette à de nombreux mouvements au cours de la journée. Pour éviter un "effet masque" où le fond de teint serait complètement figé, comment le film s'adapte-t-il à ces mouvements ? La transpiration peut de plus modifier les interactions physico-chimiques et l'organisation des ingrédients au cours

de la journée. Par ailleurs, nous avons montré qu'une quantité non négligeable de la lumière est transmise à travers la couche de fond de teint. La lumière incidente va donc atteindre la peau et en être partiellement réfléchi. La couleur de la peau de la consommatrice a donc un effet important sur la couleur perçue lorsque le fond de teint est appliqué sur la peau. Pour toutes ces raisons, la prédiction de l'organisation des ingrédients et des propriétés optiques sur la peau est extrêmement compliquée, et la corrélation avec les modèles *in vitro* proposés dans ce travail serait intéressante.

D'autre part, dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à deux effets optiques : la matité et la couleur. Ces effets ont pu être étudiés car leur quantification et les protocoles de mesure étaient déjà connus. Nous pouvons envisager de réaliser un travail de compréhension similaire pour d'autres notions cosmétiques telles que la couvrance, le naturel ou la radiance. Pour ce faire, il faudrait d'abord définir ces notions d'un point de vue physique, notamment identifier quelle partie du bilan optique intervient.

Par ailleurs, les solutions concrètes qui ont été proposées ne sont pas encore cosmétiques, au sens large du terme. En effet, les formules proposées contiennent tous les ingrédients de base d'un fond de teint mais ne répondent pas nécessairement aux critères sensoriels et réglementaires. La formulation d'émulsions non adhésives cosmétiques nécessite un réel travail. En effet, pour atteindre des effets sensoriels et une bonne tenue dans le temps, des huiles non volatiles visqueuses sont nécessaires. Or, ces huiles sont souvent de mauvais solvants pour les surfactants. Il sera donc nécessaire d'envisager une association complexe d'ingrédients pour rendre cette solution entièrement cosmétique.

Concernant l'encapsulation de pigments, la matrice polymère servant à encapsuler les pigments n'est actuellement pas cosmétique. Le choix de ce polymère parmi les polymères cosmétiques doit également être en accord avec les propriétés de mouillage, de viscosité et de réticulation nécessaires à la formulation des capsules. Cette transformation nécessite donc également un long travail. En outre, l'encapsulation de pigments ouvre la voie vers l'étude d'un nouveau matériau. Il serait intéressant d'étudier les propriétés optiques intrinsèques de tels matériaux. Peuvent-ils apporter des effets optiques spécifiques, en plus de ceux induits par l'organisation des pigments dans le film ? Il serait en particulier intéressant de tester l'influence de différents paramètres sur les propriétés optiques tels que la taille des billes, la concentration de pigments dans les billes, l'indice de la matrice polymère, ... Un travail conjoint avec l'industriel est poursuivi dans ce sens.





# Annexe A

## Systeme colorimétrique Lab

La couleur est un attribut perceptif, elle n'a pas de réalité physique. Il existe cependant des outils pour quantifier la couleur des objets. Cette annexe s'appuie sur la référence [82] pour rappeler les origines du système colorimétrique *Lab*.

La couleur perçue dépend de trois facteurs :

- la source lumineuse et son spectre
- l'objet et ses propriétés de rayonnement
- l'observateur

La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a permis de définir des normes pour ces trois facteurs, afin de quantifier la couleur. La source est modélisée par des illuminants normalisés, avec des distributions spectrales d'énergie  $S(\lambda)$  définies. Par exemple, l'illuminant D65 simule la lumière du jour. L'objet est caractérisé par sa réflexion diffuse  $R(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde. L'observateur est un sujet avec une vision normale avec un champ de vision de  $2^\circ$ . Dans l'œil humain, ce sont les cônes de la rétine qui permettent de voir la couleur. Il existe trois types de cônes qui ont des sensibilités spectrales  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  et  $\bar{z}$  différentes représentées sur la figure A.1.

Un espace colorimétrique de dimension 3 peut alors être défini dans la base suivante :

$$X = \int S(\lambda)\bar{x}(\lambda)R(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \int S(\lambda)\bar{y}(\lambda)R(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \int S(\lambda)\bar{z}(\lambda)R(\lambda) d\lambda$$

avec

$$K = \frac{100}{\int S(\lambda)\bar{y}(\lambda) d\lambda}$$

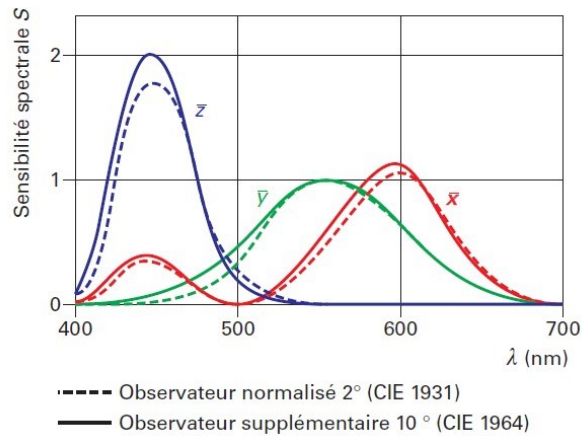


FIGURE A.1 – Sensibilité spectrale des cônes de l’œil humain [82]

Cette base peut être normalisée :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Cet espace permet de décrire entièrement une couleur par un système de trois coordonnées. Le système CIE Lab par exemple décrit l’espace colorimétrique selon des coordonnées cartésiennes.

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 \left[ \frac{X^{1/3}}{X_n} - \frac{Y^{1/3}}{Y_n} \right]$$

$$b^* = 500 \left[ \frac{Y^{1/3}}{Y_n} - \frac{Z^{1/3}}{Z_n} \right]$$

avec  $X_n$ ,  $Y_n$  et  $Z_n$  les coefficients d’un diffuseur parfait (où  $R = 1$  sur tout le spectre)

# Annexe B

## Déformulation

### Formule 2 - Sans eau

Phase	Fonction	Fraction massique (%)
Phase grasse	Emollient	10-15
	Huiles volatiles	13-18
	Surfactant	7-12
	Filmogène	2-6
	Epaississant	1-2,5
Phase pigmentaire	Pigments blancs	12-17
	Pigments jaunes	
	Pigments rouges	
	Pigments noirs	
	Agent mouillant	10-15
Charges	Charge majoritaire	10-15
	Filtre solaire	4-8
	Charge	5-8

**Formule 3 - Pigments seuls**

<b>Phase</b>	<b>Fonction</b>	<b>Fraction massique (%)</b>
Phase grasse	Emollient	15-20
	Huiles volatiles	20-25
	Surfactant	10-15
	Filmogène	2-8
	Epaississant	1-4
Phase pigmentaire	Pigments blancs	15-22
	Pigments jaunes	
	Pigments rouges	
	Pigments noirs	
	Agent mouillant	16-20

**Formule 4 - Charges seules**

<b>Phase</b>	<b>Fonction</b>	<b>Fraction massique (%)</b>
Phase grasse	Emollient	12-18
	Huiles volatiles	18-22
	Surfactant	10-13
	Filmogène	2-7
	Epaississant	1-3
	Agent mouillant	16-20
Charges	Charge majoritaire	12-16
	Filtre solaire	4-8
	Charge	3-8

---

## Formule 5 - Emulsion avec pigments

Phase	Fonction	Fraction massique (%)
Phase grasse	Emollient	7-12
	Huiles volatiles	12-18
	Surfactant	6-11
	Filmogène	2-6
	Epaississant	1-2
Phase pigmentaire	Pigments blancs	8-12
	Pigments jaunes	
	Pigments rouges	
	Pigments noirs	
	Agent mouillant	10-13
Phase aqueuse	Eau	30-42
	Sel	0,2-0,7
	Conservateurs	2-6



# Annexe C

## Sédimentation

L'observation macroscopique de la sédimentation de l'émulsion permet de différencier des émulsions adhésives et non adhésives. En effet, si l'émulsion n'est pas adhésive, les gouttes vont sédimenter séparément. A l'inverse, si l'émulsion est adhésive, les gouttes forment des agrégats et la vitesse de sédimentation est plus rapide [83].

Pour observer la sédimentation des gouttes, il faut que l'émulsion soit diluée. Sinon elle forme un gel visco-élastique [70] et elle sera stable. Les émulsions de la gamme d'adhésion sont diluées jusqu'à une concentration de gouttes d'environ 10%*m*. Les émulsions diluées sont centrifugées à 500*g* afin d'accélérer la sédimentation. Les échantillons sont observés régulièrement afin de déterminer le temps de sédimentation  $T_{sed}$ . Cette durée est considérée lorsque l'émulsion a complètement sédimenter sur la distance  $d_{sed} = 2cm$  du récipient (voir figure C.1). La vitesse de sédimentation expérimentale est calculée par  $V_{exp} = d_{sed}/T_{sed}$ . Sur la figure C.1, les émulsions à 5% et 20% de PDMS ont sédimenter entièrement après 5 minutes de centrifugation et forment un culot de sédimentation, tandis que les autres émulsions, contenant moins de PDMS, n'ont pas encore sédimenter. Les vitesses de sédimentation calculées à partir des résultats expérimentaux sont résumées sur le tableau C.1.

	$T_{sed}$	$V_{exp}$
0% PDMS	40min	8 $\mu$ m/s
0,5% PDMS	40min	8 $\mu$ m/s
1% PDMS	40min	8 $\mu$ m/s
5% PDMS	2min	170 $\mu$ m/s
20% PDMS	2min	170 $\mu$ m/s

TABLE C.1 – Récapitulatif des vitesses de sédimentation obtenues expérimentalement

La vitesse de sédimentation dépend fortement de la viscosité de la phase externe. Si



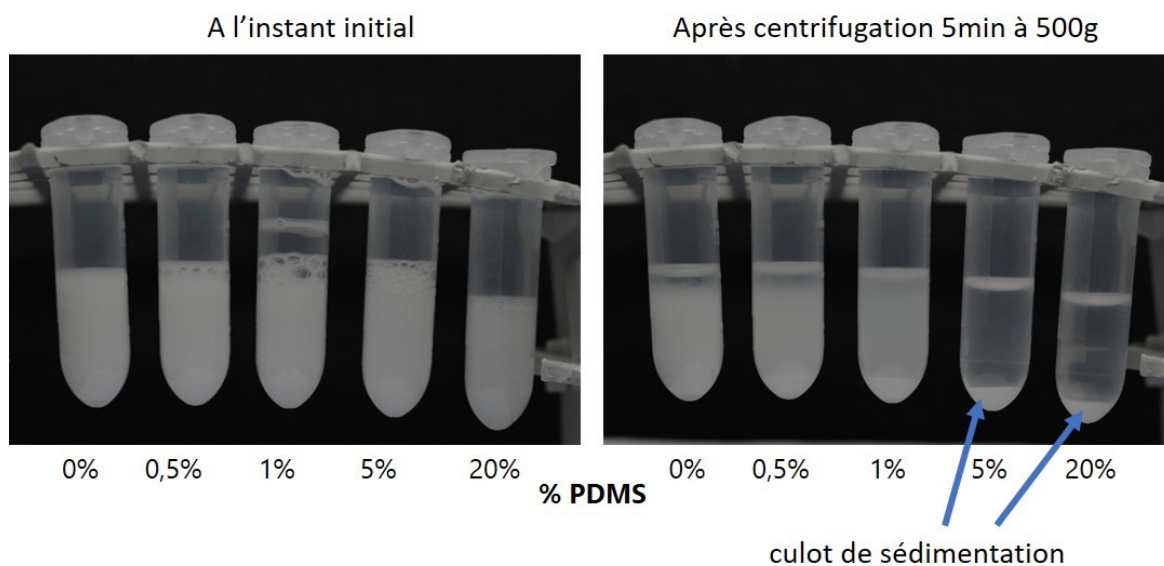


FIGURE C.1 – Photographies de la sédimentation de la gamme d'émulsion à l'instant initial (à gauche) et après 5 minutes de sédimentation à 500g (à droite)

les phases continues ont des viscosités différentes, comparer simplement les vitesses de sédimentation entre les émulsions n'est pas pertinent. Le critère quantitatif proposé ici est le rapport entre la vitesse de sédimentation obtenue expérimentalement et la vitesse de sédimentation théorique d'une goutte isolée. Ce critère permettra de discriminer une émulsion adhésive d'une émulsion non adhésive.

Les théories hydrodynamiques existantes permettent de calculer la vitesse de sédimentation d'une goutte sphérique isolée [?]. Dans un premier temps, le nombre de Reynolds est calculé :

$$Re = \frac{Ua}{\nu}$$

avec  $U$  la vitesse d'écoulement

$a$  la dimension caractéristique

$\nu$  la viscosité cinématique du milieu

Il correspond au rapport entre les effets inertiels et les effets visqueux. Il permet de savoir dans quel régime hydrodynamique se situer, et ainsi faire des approximations raisonnables. Dans les conditions de l'expérience, la vitesse de sédimentation est de l'ordre de  $10^{-6}m/s$ . La dimension caractéristique correspond ici à la taille de la goutte qui sédimente, soit de l'ordre de  $10^{-7}m$ . Enfin la viscosité de la phase externe est de

---

l'ordre de  $1mPa.s$ . Alors

$$Re \approx \frac{10^{-6} \cdot 10^{-7}}{10^{-3}} \approx 10^{-10} \ll 1$$

Cela signifie que les effets visqueux sont dominants par rapport aux effets inertiels. La vitesse de l'écoulement sera donc considérée uniforme.

Une goutte sphérique isolée est soumise d'une part aux forces de frottements visqueux et d'autre part à la gravité et à la poussée d'Archimède. La force de gravité s'écrit

$$F_g = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{goutte} g$$

avec  $R$  le rayon de la goutte

$\rho_{goutte}$  la masse volumique des gouttes

$g$  la gravité

La poussée d'Archimède s'écrit

$$F_{Arch} = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{ext} g$$

avec  $\rho_{ext}$  la masse volumique de la phase externe

D'après la formule de Stokes [?], la force de frottements visqueux pour une sphère isolée s'écrit

$$F_v = 6\pi\eta r^* V$$

avec  $\eta$  la viscosité dynamique le phase continue

$r^*$  le rayon hydrodynamique de la goutte

$V$  la vitesse d'écoulement

Lors de la sédimentation, en l'absence de forces extérieures, le bilan des forces qui s'appliquent sur la goutte s'écrit donc

$$F_g - F_{Arch} - F_{frott} = 0$$

soit

$$\frac{4}{3}\pi R^3 (\rho_{goutte} - \rho_{ext}) g = 6\pi\eta r^* V_{sed}$$

Pour une sphère le rayon hydrodynamique  $r^*$  correspond au rayon  $R$ . D'où

$$V_{sed} = \frac{2}{9\eta} R^2 (\rho_{goutte} - \rho_{ext}) g$$

C'est la vitesse théorique de sédimentation d'une goutte sphérique dans un fluide newtonien. Pour la calculer, il est nécessaire de connaître le rayon des gouttes, la

viscosité et la densité de la phase continue pour chaque émulsion. D'après le paragraphe 3.3.3, le rayon des gouttes est estimé à 300nm.

La viscosité de la phase grasse de chaque émulsion est mesurée au rhéomètre à contrainte imposée (Discovery AR-G2, TA-Instruments). A l'aide d'une géométrie cône-plan (N910138, TA-Instruments), le taux de cisaillement varie de 0,1 à 1000s<sup>-1</sup>, à 20°C. La phase continue étant un fluide newtonien, la viscosité est constante en fonction du taux de cisaillement. Les résultats donnés sur le tableau C.2 sont obtenus à un taux de cisaillement de 455s<sup>-1</sup>.

Les densités du dodécane et du PDMS sont données par les fournisseurs, respectivement à 0,75g/cm<sup>3</sup> et 0,96g/cm<sup>3</sup>. Grâce à ces données et aux fractions massiques dans la phase continue, la masse volumique de chaque phase grasse peut être calculée par

$$\rho_{ext} = \frac{m_{dodédane} + m_{PDMS}}{V_{dodédane} + V_{PDMS}}$$

où les masses  $m_i$  sont connues et les volumes  $V_i = \frac{m_i}{\rho_i}$  sont calculés pour les deux huiles.

Grâce à ces éléments, la vitesse de sédimentation théorique d'une goutte sphérique isolée  $V_{sed}$  peut être calculée pour chaque émulsion (voir tableau C.2). Le tableau C.2 présente également le rapport  $V_{exp}/V_{sed}$ .

	<b>v(mPa.s)</b>	<b><math>\rho_{ext}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Centrifugation</b>	<b><math>V_{sed}</math></b>	<b><math>V_{exp}/V_{sed}</math></b>
<b>0% PDMS</b>	2,9	0,75	500g	8µm/s	1
<b>0,5% PDMS</b>	3	0,751	500g	8µm/s	1
<b>1% PDMS</b>	3,1	0,752	500g	8µm/s	1
<b>5% PDMS</b>	3,7	0,759	500g	6µm/s	28
<b>20% PDMS</b>	9	0,786	500g	2µm/s	85

TABLE C.2 – Récapitulatif des rapports des vitesses de sédimentation obtenues expérimentalement et théoriques pour une goutte isolée

En comparant ce rapport aux observations au microscope, un critère quantitatif peut définir une limite d'adhésion. Si le rapport  $V_{exp}/V_{sed}$  est proche de 1, l'émulsion n'est pas adhésive. Les gouttes sédimentent séparément à une vitesse proche de celle de gouttes isolées. Si le rapport  $V_{exp}/V_{sed}$  est supérieur à 10, l'émulsion est adhésive. La sédimentation est beaucoup plus rapide que celle prédite par la théorie pour des gouttes isolées. Les gouttes sont agrégées, ce qui accélère la sédimentation.

Ce protocole est appliqué aux deux émulsions cosmétiques formulés au chapitre 4. De la même façon, les émulsions sont diluées à 10%<sub>m</sub> d'eau et centrifugées à 5000g.

---

Pour l'émulsion basée sur l'huile émollissante, qui n'est pas adhésive, on obtient

$$\frac{V_{exp}}{V_{sed}} \approx 5$$

Pour l'émulsion formulée à partir du polymère réticulé, qui est adhésive, on calcule

$$\frac{V_{exp}}{V_{sed}} \approx 52$$

Ces résultats sont en accord avec les observations microscopiques. Le critère d'adhésion par la vitesse de sédimentation semble donc valide.



# Annexe D

## Systemes reformulés

Phase	Ingrédients	Fraction massique (%)
Phase grasse continue	Dodécane	17,9
	PDMS	4,4
Surfactant	Span 80	0,2
Phase aqueuse	Sulfate de magnésium	1,35
	Eau	66,15
Pigments	Pigments noirs	10

TABLE D.1 – Formule n°6 : Emulsion adhésive avec 10%<sub>m</sub> de pigments noirs

Phase	Ingrédients	Fraction massique (%)
Phase grasse continue	Dodécane	22,2
	PDMS	0,1
Surfactant	Span 80	0,2
Phase aqueuse	Sulfate de magnésium	1,35
	Eau	66,15
Pigments	Pigments noirs	10

TABLE D.2 – Formule n°7 : Emulsion non adhésive avec 10%<sub>m</sub> de pigments noirs

## ANNEXE D. SYSTÈMES REFORMULÉS

Phase	Ingrédients	Fraction massique (%)
Phase grasse continue	Dodécane	15,9
	PDMS	3,9
Surfactant	Span 80	0,2
Phase aqueuse	Sulfate de magnésium	1,2
	Eau	58,8
Pigments	Pigments noirs	10
Charges	Charges majoritaires	10

TABLE D.3 – Formule n°8 : Emulsion adhésive avec 10%*m* de pigments noirs et 10%*m* de charges

Phase	Ingrédients	Fraction massique (%)
Phase grasse continue	Dodécane	32,9
	PDMS	7,6
Surfactant	Span 80	0,2
Phase aqueuse	Sulfate de magnésium	0,7
	Eau	33,3
Pigments	Pigments blancs	10
	Pigments jaunes	
	Pigments rouges	
	Pigments noirs	
Charges	Charge majoritaire	8,3
	Filtre solaire	4
	Autres charges	3

TABLE D.4 – Formule n°9 : Emulsion adhésive avec toutes les particules

Phase	Ingrédients	Fraction massique (%)
Phase grasse continue	Dodécane	18,9
	PDMS	4,66
Surfactant	Span 80	0,19
Phase aqueuse	Sulfate de magnésium	1,42
	Eau	69,83
Pigments	Pigments noirs	5

TABLE D.5 – Formule d'une émulsion adhésive contenant 5%*m* de pigments noirs

<b>Phase</b>	<b>Ingrédients</b>	<b>Fraction massique (%)</b>
Phase grasse continue	Dodécane	15,92
	PDMS	3,92
Surfactant	Span 80	0,16
Phase aqueuse	Sulfate de magnésium	1,2
	Eau	58,8
Pigments	Pigments noirs	20

TABLE D.6 – Formule d’une émulsion adhésive contenant 20%<sub>m</sub> de pigments noirs

<b>Phase</b>	<b>Ingrédients</b>	<b>Fraction massique (%)</b>
Phase grasse continue	Dodécane	13,93
	PDMS	3,43
Surfactant	Span 80	0,14
Phase aqueuse	Sulfate de magnésium	1,05
	Eau	51,45
Pigments	Pigments noirs	30

TABLE D.7 – Formule d’une émulsion adhésive contenant 30%<sub>m</sub> de pigments noirs

<b>Phase</b>	<b>Ingrédients</b>	<b>Fraction massique (%)</b>
Phase grasse continue	Dodécane	11,94
	PDMS	2,94
Surfactant	Span 80	0,12
Phase aqueuse	Sulfate de magnésium	0,9
	Eau	44,1
Pigments	Pigments noirs	40

TABLE D.8 – Formule d’une émulsion adhésive contenant 40%<sub>m</sub> de pigments noirs

<b>Phase</b>	<b>Ingrédients</b>	<b>Fraction massique (%)</b>
Phase grasse continue	Dodécane	17,27
	PDMS	0,09
Surfactant	Span 80	0,14
Phase aqueuse	Sulfate de magnésium	1,05
	Eau	51,45
Pigments	Pigments noirs	30

TABLE D.9 – Formule d’une émulsion non adhésive contenant 30%<sub>m</sub> de pigments noirs



## ANNEXE D. SYSTÈMES REFORMULÉS

---

Phase	Ingrédients	Fraction massique (%)
Phase grasse continue	Dodécane	14,8
	PDMS	0,08
Surfactant	Span 80	0,12
Phase aqueuse	Sulfate de magnésium	0,9
	Eau	44,1
Pigments	Pigments noirs	30
Charges	Charge majoritaire	10

TABLE D.10 – Formule d’une émulsion non adhésive contenant 30%<sub>m</sub> de pigments noirs et 10%<sub>m</sub> de charges

Phase	Fonction	Fraction massique (%)
Phase grasse	Emollient	8-13
	Huiles volatiles	12-17
	Filmogène	1,5-5
	Epaississant	0,5-2
	Agent mouillant	9-14
Surfactant	Surfactant	6-11
Phase aqueuse	Eau	30-50
	Sel	0,3-0,7
	Conservateurs	3-7
Pigments	Pigments noirs	10

TABLE D.11 – Formule n°11 : Emulsion de fond de teint avec pigments noirs

# Annexe E

## Effets capillaires

Les effets capillaires sont observés sur les charges majoritaires dispersées dans une huile peu volatile en présence de surfactant. La dispersion est appliquée sur une lamelle de verre à une épaisseur suffisamment fine et observée au microscope en transmission. Sur la figure E.1, les particules apparaissent en noir car elles dépassent à la surface et diffusent la lumière, limitant ainsi la transmission.

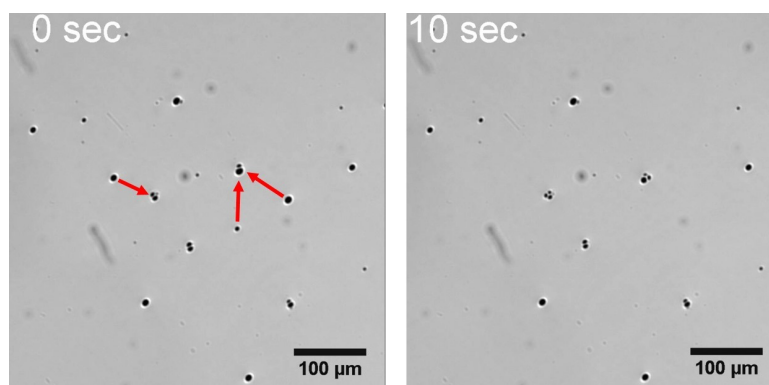


FIGURE E.1 – Images au microscope optique d’un film mince (épaisseur non contrôlée) d’une dispersion de charges appliquée sur lamelle de verre

Au cours du temps, certaines particules se déplacent vers d’autres qui restent immobiles. D’autres particules restent immobiles. Le mouvement a lieu sur une échelle d’environ  $100\mu\text{m}$ . La vitesse de déplacement des particules est comparée à l’expression théorique de la force capillaire.

Pour expliciter le mouvement due aux forces capillaires, le nombre de Reynolds est d’abord calculé par

$$Re = \frac{Ua}{\nu}$$

avec  $U$  la vitesse d’écoulement

$a$  la dimension caractéristique

$\nu$  la viscosité cinématique du milieu

Dans les conditions de l'expérience, les particules se déplacent sur une distance d'environ  $100\mu\text{m}$  sur une durée d'environ 10 secondes. La vitesse caractéristique de l'écoulement est donc d'environ  $10^{-5}\text{m/s}$ . La dimension caractéristique correspond ici à la taille des particules, soit de l'ordre de  $10^{-5}\text{m}$ . Enfin la viscosité de l'huile est de l'ordre de  $1\text{mPa.s}$ . Alors

$$Re \approx \frac{10^{-5} \cdot 10^{-5}}{10^{-3}} \approx 10^{-7} \ll 1$$

Cela signifie que les effets visqueux sont dominants par rapport aux effets inertiels. La vitesse de l'écoulement sera donc considérée uniforme.

Le bilan des forces qui s'exercent sur les charges prend donc en compte les forces capillaires et la force visqueuse de Stokes. Dans la limite où  $r_i \ll L \ll L_c$ , les forces capillaires s'écrivent :

$$F_{cap} = 2\pi\gamma \frac{Q_1 Q_2}{L}$$

avec  $Q_i = r_i \sin \psi_i$

$L_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  la longueur capillaire

$\gamma$  la tension de surface

$r_i$  le rayon de la particule  $i$

$\psi_i$  l'angle de contact de la particule  $i$ , défini comme sur la figure 3.5

$L$  la distance entre les particules

$\rho$  la masse volumique de la phase continue

D'après la formule de Stokes [?], la force de frottements visqueux pour une sphère isolée s'écrit

$$F_v = 6\pi\eta r^* V$$

avec  $\eta$  la viscosité dynamique le phase continue

$r^*$  le rayon hydrodynamique de la goutte

$V$  la vitesse d'écoulement

Puisque le mouvement est uniforme, le principe fondamental de la dynamique s'écrit

$$2\pi\gamma \frac{Q_1 Q_2}{L} + 6\pi\eta r^* V = 0$$

soit

$$2\pi\gamma \frac{Q_1 Q_2}{L} + 6\pi\eta r^* \frac{\partial L(t)}{\partial t} = 0$$

La résolution de cette équation différentielle indique que la distance entre deux parti-

---

cules prise au carré varie linéairement avec le temps

$$L^2 \propto t$$

Pour différentes particules d'un film donné, la distance entre deux particules est mesurée au cours du temps. La figure montre l'évolution de la distance au carré en fonction du temps pour différents couples de particules. Pour chaque couple étudié,

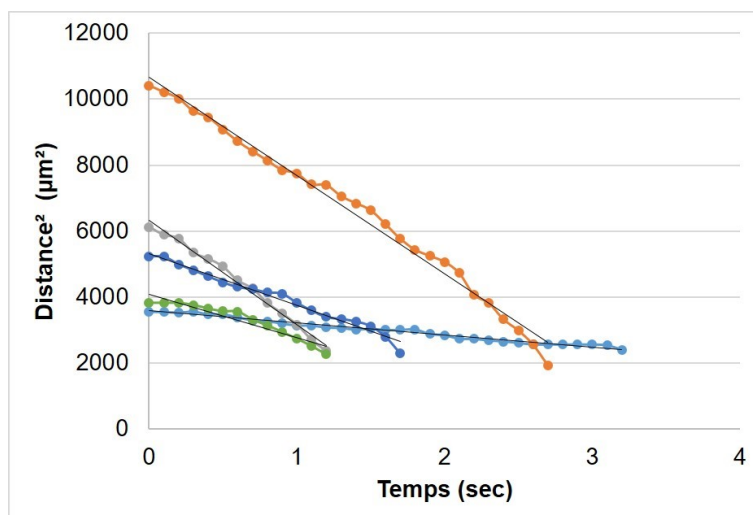


FIGURE E.2 – Evolution temporelle de la distance au carré entre deux particules dans un film mince (épaisseur non contrôlée) d'une dispersion de charges

l'évolution est effectivement linéaire. Cependant, la pente varie jusqu'à un facteur 10 d'un couple à l'autre. La pente dépend du rayon des particules, qui ne sont pas parfaitement monodisperses. Par ailleurs, si les particules adhèrent au substrat, la force capillaire est contrariée. Le mouvement peut être ralenti voire empêché. Une quantification plus précise du rayon et de l'angle de contact pour des particules isolée a été envisagée mais n'a pas abouti.

Cette expérience nous permet simplement de conclure que le mouvement observé sur les charges dans l'huile semble correspondre à des effets capillaires.



## Annexe F

### Solution 1 : émulsion non adhésive

#### Emulsion non adhésive

Phase	Fonction	Fraction massique (%)
Phase grasse	Surfactant	8
	<b>Emollient</b>	32,5
	Agent mouillant	12,7
Phase aqueuse	Eau	45,9
	Sel	0,9

TABLE F.1 – Formule de l'émulsion cosmétique non adhésive

#### Emulsion adhésive

Phase	Fonction	Fraction massique (%)
Phase grasse	Surfactant	8
	<b>Filmogène</b>	32,5
	Agent mouillant	12,7
Phase aqueuse	Eau	45,9
	Sel	0,9

TABLE F.2 – Formule de l'émulsion cosmétique adhésive



# Bibliographie

- [1] L. Rigano, “Color Foundations and Bases,” *Cosmetics & Toiletries*, vol. 127, Mar. 2012.
- [2] “Site Internet - CHANEL Eau de teint Les Beiges,” Apr. 2019.
- [3] A.-M. Pensé-Lhéritier, *Conception des produits cosmétiques : La formulation*. Lavoisier, 2016.
- [4] P. Tsolis and J. Castro, “Stability, Uniformity in Foundations,” *Cosmetics & Toiletries*, vol. 127, Mar. 2012.
- [5] H. Dawsey, “Find Your Foundation Match!,” *www.health.com*, Feb. 2015.
- [6] L. Gilbert, *Caractérisation physico-chimique et sensorielle d’ingrédients cosmétiques : une approche méthodologique*. Thèse, Université du Havre, 2014.
- [7] V. A. Wortel, C. C. Verboom, J. Wiechers, M. Taelman, S. Leonard, and T. Tadros, “Linking Sensory and Rheology Characteristics,” *Cosmetics & Toiletries*, vol. 120, Apr. 2005.
- [8] “Site Internet – BYK-Gardner Applicateurs de film.”
- [9] “Site Internet - Yves Saint Laurent | Touche Éclat Le Teint Fond de teint fluide naturel et lumineux - BD10 Beige Doré - Beige.”
- [10] “Site Internet - Estée Lauder Double Wear.”
- [11] R. S. Hunter, “Methods of determining gloss,” p. 23.
- [12] D. Dupont and D. Steen, “Colorimétrie - Elements théoriques,” *Techniques de l’ingénieur*, no. R6440 V2, 2015.
- [13] [www.profil-couleur.com](http://www.profil-couleur.com), “Modèle CIELAB.”
- [14] J. H. Nobbs, “Kubelka—Munk Theory and the Prediction of Reflectance,” June 1985.
- [15] “Labsphere - Integrating Sphere Theory and Applications,” 2017.
- [16] K. Grandin and A. Roos, “Evaluation of correction factors for transmittance measurements in single-beam integrating spheres,” *Applied Optics*, vol. 33, pp. 6098–6104, Sept. 1994.



- [17] A. C. Hardy and O. W. Pineo, "The Errors Due to The Finite Size of Holes and Sample in Integrating Spheres," *JOSA*, vol. 21, pp. 502–506, Aug. 1931.
- [18] M. Hébert, "Formation "Couleur, brillant, texture : comprendre, mesurer et prédire l'apparence des matériaux", June 2018.
- [19] W. Benjamin Rogers, M. Corbett, S. Magkiriadou, P. Guarillof, and V. N. Manoharan, "Breaking trade-offs between translucency and diffusion in particle-doped films," *Optical Materials Express*, vol. 4, p. 2621, Dec. 2014.
- [20] D. J. Durian, "Influence of boundary reflection and refraction on diffusive photon transport," *Physical Review E*, vol. 50, pp. 857–866, Aug. 1994.
- [21] J. W. Gooch, *Analysis and Deformulation of Polymeric Materials : Paints, Plastics, Adhesives, and Inks*. Springer Science & Business Media, 1997.
- [22] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Professional Paperback, 1998.
- [23] T. Siefke, S. Kroker, K. Pfeiffer, O. Puffky, K. Dietrich, D. Franta, I. Ohlídal, A. Szeghalmi, E.-B. Kley, and A. Tünnermann, "Materials Pushing the Application Limits of Wire Grid Polarizers further into the Deep Ultraviolet Spectral Range," *Advanced Optical Materials*, vol. 4, pp. 1780–1786, Nov. 2016.
- [24] M. R. Querry, "Optical Constants," tech. rep., University of Missouri - Kansas City, 1985.
- [25] R. Carminati, "Cours - Ondes en Milieux Complexes," 2014.
- [26] S. Durant, O. Calvo-Perez, N. Vukadinovic, and J.-J. Greffet, "Light scattering by a random distribution of particles embedded in absorbing media : diagrammatic expansion of the extinction coefficient," *JOSA A*, vol. 24, pp. 2943–2952, Sept. 2007.
- [27] S. K. Nayar, K. Ikeuchi, and T. Kanade, "Surface reflection : Physical and Geometrical Perspectives," tech. rep., Carnegie Mellon University, 1989.
- [28] K. E. Torrance and E. M. Sparrow, "Theory for Off-Specular Reflection From Roughened Surfaces\*," *JOSA*, vol. 57, pp. 1105–1114, Sept. 1967.
- [29] B. Dollet and F. Boulogne, "Natural convection above circular disks of evaporating liquids," *Physical Review Fluids*, vol. 2, May 2017.
- [30] L. Kornum and H. R. Nielsen, "Surface Defects in Drying Paint Films," *Progress in Organic Coatings*, vol. 8, no. 3, pp. 275–324, 1980.
- [31] L. W. Schwartz, R. V. Roy, R. R. Eley, and S. Petrash, "Dewetting Patterns in a Drying Liquid Film," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 234, pp. 363–374, Feb. 2001.

- 
- [32] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Echelles, Belin, 2005.
- [33] C. Redon, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez, “Dynamics of dewetting,” *Physical Review Letters*, vol. 66, pp. 715–718, Feb. 1991.
- [34] N. Saranjam, *Transport Phenomena in Drying Paint Films*. PhD thesis, University of Toronto, 2016.
- [35] S. Le Roux, *Effet Marangoni aux interfaces fluides*. Thèse, Université de Rennes 1, 2015.
- [36] M. Arangalage, X. Li, F. Lequeux, and L. Talini, “Dual Marangoni effects and detection of traces of surfactants,” *Soft Matter*, vol. 14, no. 17, pp. 3378–3386, 2018.
- [37] E. Sultan, A. Boudaoud, and M. B. Amar, “Evaporation of a thin film : diffusion of the vapour and Marangoni instabilities,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 543, pp. 183–202, Nov. 2005.
- [38] P. de Gennes, “Instabilities during the evaporation of a film : Non-glassy polymer + volatile solvent,” *The European Physical Journal E*, vol. 6, pp. 421–424, Dec. 2001.
- [39] K. Schwarzenberger, T. Köllner, H. Linde, T. Boeck, S. Odenbach, and K. Eckert, “Pattern formation and mass transfer under stationary solutal Marangoni instability,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 206, pp. 344–371, Apr. 2014.
- [40] N. Bassou and Y. Rharbi, “Role of Bénard-Marangoni Instabilities during Solvent Evaporation in Polymer Surface Corrugations,” *Langmuir*, vol. 25, pp. 624–632, Jan. 2009.
- [41] S. G. Yiantsios and B. G. Higgins, “Marangoni flows during drying of colloidal films,” *Physics of Fluids*, vol. 18, p. 082103, Aug. 2006.
- [42] T. Köllner, K. Schwarzenberger, K. Eckert, and T. Boeck, “Multiscale structures in solutal Marangoni convection : Three-dimensional simulations and supporting experiments,” *Physics of Fluids*, vol. 25, p. 092109, Sept. 2013.
- [43] P. A. Kralchevsky and K. Nagayama, “Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 85, pp. 145–192, Mar. 2000.
- [44] P. A. Kralchevsky and K. Nagayama, “Capillary forces between colloidal particles,” *Langmuir*, vol. 10, pp. 23–36, Jan. 1994.

- [45] A. Groisman and E. Kaplan, “An Experimental Study of Cracking Induced by Desiccation,” *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 25, pp. 415–420, Feb. 1994.
- [46] C. J. Brinker and G. Scherer, “Sol-gel sciences,” *The Processing and the Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1990.
- [47] K. B. Singh and M. S. Tirumkudulu, “Cracking in Drying Colloidal Films,” *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 218302, May 2007.
- [48] F. Giorgiutti-Dauphiné and L. Pauchard, “Painting cracks : A way to investigate the pictorial matter,” *Journal of Applied Physics*, vol. 120, p. 065107, Aug. 2016.
- [49] D. M. Holmes, R. V. Kumar, and W. J. Clegg, “Cracking During Lateral Drying of Alumina Suspensions,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 6, pp. 1908–1913, 2006.
- [50] Griffith Alan Arnold and Taylor Geoffrey Ingram, “VI. The phenomena of rupture and flow in solids,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 221, pp. 163–198, Jan. 1921.
- [51] M. I. Smith and J. S. Sharp, “Effects of Substrate Constraint on Crack Pattern Formation in Thin Films of Colloidal Polystyrene Particles,” *Langmuir*, vol. 27, pp. 8009–8017, July 2011.
- [52] A. Atkinson and R. M. Guppy, “Mechanical stability of sol-gel films,” *Journal of Materials Science*, vol. 26, pp. 3869–3873, July 1991.
- [53] F. Boulogne, L. Pauchard, and F. Giorgiutti-Dauphiné, “Effect of a non-volatile cosolvent on crack patterns induced by desiccation of a colloidal gel,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 32, pp. 8505–8510, 2012.
- [54] M. Kim, D.-J. Kim, D. Ha, and T. Kim, “Cracking-assisted fabrication of nanoscale patterns for micro/nanotechnological applications,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 18, pp. 9461–9479, 2016.
- [55] A. M. Higgins and R. a. L. Jones, “Anisotropic spinodal dewetting as a route to self-assembly of patterned surfaces,” *Nature*, vol. 404, p. 476, Mar. 2000.
- [56] B. Sobac, P. Colinet, and L. Pauchard, “Influence of Bénard–Marangoni instability on the morphology of drying colloidal films,” *Soft Matter*, vol. 15, no. 11, pp. 2381–2390, 2019.
- [57] J. Bibette, T. G. Mason, H. Gang, D. A. Weitz, and P. Poulin, “Structure of adhesive emulsions,” *Langmuir*, vol. 9, pp. 3352–3356, Dec. 1993.
- [58] C. Bretz, *Auto-assembly of colloidal spheres through periodically reversed sedimentation*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2017.

- 
- [59] T. Fujita and M. W. Chen, “Characteristic Length Scale of Bicontinuous Nanoporous Structure by Fast Fourier Transform,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, p. 1161, Feb. 2008.
- [60] M. T. Valentine, A. K. Popp, D. A. Weitz, and P. D. Kaplan, “Microscope-based static light-scattering instrument,” *Optics Letters*, vol. 26, pp. 890–892, June 2001.
- [61] H. M. Princen, “Rheology of foams and highly concentrated emulsions : I. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 91, pp. 160–175, Jan. 1983.
- [62] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, and J. Bibette, *Emulsion Science - Basic Principles (Second Edition)*. Springer.
- [63] A. R. Thiam, N. Bremond, and J. Bibette, “From Stability to Permeability of Adhesive Emulsion Bilayers,” *Langmuir*, vol. 28, pp. 6291–6298, Apr. 2012.
- [64] P. Poulin and J. Bibette, “Wetting of Emulsions Droplets : From Macroscopic to Colloidal Scale,” *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 3290–3293, Oct. 1997.
- [65] P. Poulin, *Adhésion d’interfaces fluides et agrégation colloïdale dans les émulsions*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 1995.
- [66] P. Poulin and J. Bibette, “Adhesion of Water Droplets in Organic Solvent,” *Langmuir*, vol. 14, pp. 6341–6343, Oct. 1998.
- [67] M. P. Aronson and H. M. Princen, “Contact angles associated with thin liquid films in emulsions,” *Nature*, vol. 286, p. 370, July 1980.
- [68] J. Bibette, D. Roux, and F. Nallet, “Depletion interactions and fluid-solid equilibrium in emulsions,” *Physical Review Letters*, vol. 65, pp. 2470–2473, Nov. 1990.
- [69] J. Bibette, T. G. Mason, Hu Gang, and D. A. Weitz, “Kinetically induced ordering in gelation of emulsions,” *Physical Review Letters*, vol. 69, pp. 981–984, Aug. 1992.
- [70] H. A. Barnes, “Rheology of emulsions — a review,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 91, pp. 89–95, Nov. 1994.
- [71] S. S. Datta, D. D. Gerrard, T. S. Rhodes, T. G. Mason, and D. A. Weitz, “Rheology of attractive emulsions,” *Physical Review E*, vol. 84, p. 041404, Oct. 2011.
- [72] A. S. Kabalnov, A. V. Pertzov, and E. D. Shchukin, “Ostwald ripening in emulsions : I. Direct observations of Ostwald ripening in emulsions,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 118, pp. 590–597, Aug. 1987.
- [73] J. Bibette, D. C. Morse, T. A. Witten, and D. A. Weitz, “Stability criteria for emulsions,” *Physical Review Letters*, vol. 69, pp. 2439–2442, Oct. 1992.

- [74] J. Philip, L. Bonakdar, P. Poulin, J. Bibette, and F. Leal-Calderon, “Viscous Sintering Phenomena in Liquid-Liquid Dispersions,” *Physical Review Letters*, vol. 84, pp. 2018–2021, Feb. 2000.
- [75] A. A. e. Kader and J. C. Earnshaw, “Stability of two-dimensional foam,” *Philosophical Magazine A*, vol. 76, pp. 1251–1260, Dec. 1997.
- [76] S. Asakura and F. Oosawa, “Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules,” vol. 33, no. 126, pp. 183–192, 1958.
- [77] I. Aranberri, K. J. Beverley, B. P. Binks, J. H. Clint, and P. D. I. Fletcher, “How Do Emulsions Evaporate?,” *Langmuir*, vol. 18, pp. 3471–3475, Apr. 2002.
- [78] E. L. Cussler, *Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Jan. 2009. Google-Books-ID : dq6LdJyN8ScC.
- [79] Cook J., Gordon J. E., Evans C. C., Gordon J. E., Marsh D. M., and Bowden Frank Philip, “A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 282, pp. 508–520, Dec. 1964.
- [80] M. Mooney, “The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles,” p. 9.
- [81] J. Walters, D. Demoulin, and J. Bibette, “Method for preparing microcapsules by double emulsion,” Mar. 2017.
- [82] D. Dupont and D. Steen, “Colorimétrie - Mesure des couleurs de surface,” *Techniques de l'ingénieur*, no. R6442, 2004.
- [83] E. Guazzelli and J. Morris, *A Physical Introduction to Suspension Dynamics*. Cambridge.



## RÉSUMÉ

---

Le fond de teint est un produit complet et complexe, dont la fonction principale est de sublimer la peau en masquant les imperfections et en amenant de la luminosité. Le savoir-faire formulatoire permet d'assembler une vingtaine d'ingrédients pour répondre à un cahier des charges exigeant. Certains défis persistent cependant, comme par exemple la stabilité de la couleur au cours du temps. L'objectif de cette thèse est de contrôler au mieux les effets optiques grâce à la compréhension des phénomènes physiques et physico-chimiques. Nous nous intéressons tout particulièrement à l'évolution temporelle de ces propriétés dans un fond de teint appliqué en film mince. Dans un premier temps, le rôle optique de chaque ingrédient est mis en évidence grâce à une démarche de déformulation. Par la suite, l'étude de l'organisation microscopique des systèmes déformulés permet d'observer et d'étudier une nouvelle forme d'instabilité : des craquelures apparaissent dans un film mince d'émulsion adhésive à l'évaporation de la phase interne. Grâce à la reformulation du fond de teint, l'évolution de cette organisation est reliée aux effets visuels macroscopiques. Ce travail a finalement mené à l'identification de solutions pour stabiliser les propriétés optiques du fond de teint dans le temps.

## MOTS CLÉS

---

formulation, cosmétique, propriétés optiques

## ABSTRACT

---

Make-up foundation is a complete and complex product. Its main function is to sublimate skin by masking imperfections and adding luminosity. Formulatory expertise enables to assemble some twenty ingredients to answer very strict specification. However, some challenges remain, like for instance the stability of color over time. The objective of this thesis is to better master optical effects thanks to comprehension of physical and physico-chemical phenomena. Temporal evolution of these properties is particularly investigated in a foundation thin film. As a first step, the optical role of each ingredient has been brought to light thanks to a deformulation approach. Thereafter, the study of microscopic organization of the deformulated systems has provided a description of a new kind of instability: cracks appear in an adhesive emulsion thin film during the evaporation of internal phase. Thanks to reformulation of the foundation, the evolution of this organization has been linked to macroscopic visual effects. This work has finally led to the identification of solutions to stabilize the optical properties of make-up foundation over time.

## KEYWORDS

---

formulation, cosmetics, optical properties