

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Blida 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : génie des polymères

Intitulé du mémoire

**Synthèse et caractérisation d'un silicone.
L'effet de silicone sur la composition d'un
sérum Andrea Dottie**

Présenté par :

El ahouel abir

Encadré par :

Dr :Bensacia

Promotion : 2019 /2020

ملخص

وتستند الدراسة أساسا على تأثير البوليسيلوكسان في تركيبات مختلفة من مستحضرات التجميل. وهو جزء من سياق تقييم منتجات البوليسيلوكسان للاستخدام في صناعة مستحضرات التجميل. وأدلى توليفة ببلوغرافية على مختلف مجالات تطبيق البوليسيلوكسان وعلى أساليبها في التوليف. وقد اقترح أن يتم الحصول على البوليسيلوكسان عن طريق التحلل المائي من المركبات الكلورة بحيث يتم عادة البلمرة بهم عن طريق تعدد التكون.

الكلمات الرئيسية: البوليسيلوكسان - السيليكون - مستحضرات التجميل المنتج - تعدد التكتيف - التوليف - صياغة.

Résumé

L'étude repose principalement sur l'effet des polysiloxanes dans les différentes formulations des produits cosmétiques, et rentre dans le cadre de valorisation des produits à base de polysiloxane afin de les utiliser dans l'industrie des cosmétiques. Une synthèse bibliographique a été faite sur les différents domaines d'application des polysiloxanes et sur leurs méthodes de synthèse. Il s'est avéré que les polysiloxanes sont obtenues par hydrolyse de composés chlorés ainsi leur polymérisation se fait en général par polycondensation .

Mot clés : polysiloxane – silicones – produit cosmétique – polycondensation – synthèse – formulation .

Abstract

The study is based mainly on the effect of polysiloxanes in the different formulations of cosmetic products. And is part of the context of valuing polysiloxane products for use in the cosmetics industry. A bibliographical synthesis was made on the different fields of application of polysiloxanes and on their methods of synthesis. It has been suggested that polysiloxanes are obtained by hydrolysis of chlorinated compounds so their polymerization is usually done by polycondensation.

Keywords: polysiloxane - silicones - cosmetic product - polycondensation - synthesis - formulation .

LISTE DES ABREVIATION

AP-DBD : décharges de barrières diélectriques à pression atmosphérique
AROP : Anionic Ring-Opening Polymerization
CPG : chromatographie en phase gazeuse
DRX : la diffraction des rayons X
D3 : Hexamethylcyclotrisiloxane
D4 : Octamethylcyclotetrasiloxane
D5 : Decamethylcyclopentasiloxane
D6 : Dodecamethylcyclohexasiloxane
FTIR : l'infrarouge à transformée de Fourier
HLB :Hydrophilic-Lipophilic Balance
HMDSO : hexamethyldisiloxane
INCI : La nomenclature internationale des ingrédients cosmétiques
MEB : le microscope électronique à balayage
OMCTS : octamethylotetrasiloxane
OCDE : un ensemble de Lignes Directrices pour les essais de produits chimiques
OLED : diodes électroluminescentes organiques
PDMS : polydiméthylsiloxanes
pH : Potentiel hydrogène
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
ROP : Ring Opening Polymerization
SPEs : électrolytes de polymère solide
TMCTS : tetrathylcyclotetrasiloxane
TMDSO : tétramethyldisiloxane
WCA : water contact angle

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Figure I-1- formule chimique de PDMS	13
Figure I-2 - Exemple de chlorosilanes.....	17
Figure I-3 - Mécanisme réactionnel de l'AROP.....	20

Chapitre II :

Figure II-1-Emulsion : phase dispersée et phase dispersante.....	31
FigureII-2- Représentation schématique d'émulsions simple.....	33
Figure II-3- Représentation schématique d'émulsions multiples.....	33
Figure II-4- Représentation schématique des microémulsions.....	34
Figure II-5- Mécanismes principaux de déstabilisation d'une émulsion.....	35
Figure II-6- Principales étapes pour la fabrication des émulsions.....	38

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I-1- Types des silicones les plus courants12-13

Tableau I-2 - Propriétés des silicones D4 et D523

Chapitre II

Tableau II-1-Place des émulsions au sein des systèmes dispersés.....31

Tableau II-2- Exemples d'ingrédients de la phase huileuse.....32

SOMMAIRE

Résumé

Remerciements

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATION

INTRODUCTION GENERALE 10-11

CHAPITRE I LES SILICONES

I. les Silicones12

I.1. Définition 12

I.2. Les différents types de silicones12

I.3. Synthèse et propriétés physico-chimiques des silicones17

I.3.1.Synthèse17

I.3.1.1. Polymérisation par ROP anionique ou cationique19

I.3.2. Propriétés physico-chimique des composés D3et D421

I.3.2.1. Propriétés usuelles des émoullients.....21

I.4. Identification et Dosage des composés à base de silicones.....23

I.4.1.Extraction et dosage par CPG24

I.4.1.1.Extraction à partir de lotions et crèmes.....24

I.4.1.2.Conditions de dosage par CPG.....24

CHAPITRE II FORMULATIONS

II. Produits cosmétiques à base de silicone26

II.1.Histoire de produit cosmétique.....26

II.2 Familles des cosmétiques..... 26

II-2-1- Caractérisations d'un cosmétique27

II-2-2-la formulation des cosmétiques.....28

II-2-3- Des exemples sur la formulation des cosmétiques29

II-3-Emulsions31

II-3-1-. Définition31

II-3-2- Composition32

II-3-2-1 Phase lipophile32

II-3-2-2- Phase hydrophile	32
II-3-3-Les types d'émulsions	32
II-3-3-1- Emulsions simples	32
II-3-3-2- Emulsions multiples	33
II-3-3-3- Microémulsions ou émulsioïdes	34
II-3-4- Déstabilisation des Emulsions	35
II-4- Formulation des émulsions	36
II-4-1- Définition.....	36
II-4-2- Types de formules	36
II-4-3- Procédés d'émulsification	37
 CHAPITRE III	
Synthèse bibliographique	39
CONCLUSION GENERALE	44
BIBLIOGRAPHIE	46

Introduction

Les silicones, ou polysiloxanes, sont des composés inorganiques formés d'une chaîne silicium-oxygène dans laquelle des groupes se fixent sur les atomes de silicium. Certains groupes organiques peuvent être utilisés pour relier entre elles plusieurs de ces chaînes. Le type le plus courant est le polydiméthylsiloxane linéaire (PDMS). Le second groupe en importance de matériaux en silicone est celui des résines silicone, formées par des oligosiloxanes ramifiés ou en forme de cage.

Les silicones ont rapidement été considérées pour de multiples applications, notamment en cosmétique avec de premières utilisations dans des crèmes pour les mains pour des bénéfices de protection [1]. Leur usage n'a ensuite cessé de se développer, parallèlement à la variété croissante de produits disponibles. Dans les années 60, les silicones volatiles ont ainsi permis d'améliorer sensiblement les caractéristiques sensorielles des roll-on anti transpirants. Grâce à leur toucher et leur comportement spécifique, les silicones ont progressivement conquis les segments solaires, soins et maquillage à partir de 1980 [1].

Une dizaine d'années plus tard, des sérums capillaires basés sur des gommes silicones sont apparus sur le marché et des émulsions de silicone furent incorporées dans les shampooings 2-en-1, permettant d'apporter un effet conditionneur du cheveu à une formule nettoyante de shampooing. Les résines silicones ont permis d'obtenir des films secs appréciés dans des formulations de maquillage longue tenue [1].

Dans les années 2000, les élastomères silicones ont apporté une nouvelle dimension sensorielle et leurs propriétés optiques ont également été mises à profit plus récemment dans les "primer" et les "BB Cream" [2-3]. Aujourd'hui, ces matières sont utilisées dans pratiquement tous les segments cosmétiques pour répondre à un nombre croissant de besoins [3- 4].

La présente étude porte sur la synthèse d'un polysiloxane et son caractérisation à travers les différentes techniques telles que : la spectroscopie de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage (MEB). Ensuite, nous avons envisagé une application de ce polymère dans le domaine cosmétique à savoir un sérum à cheveux. L'étude a été programmée pour la variation de plusieurs paramètres influençant la préparation du sérum.

Ce travail sera structuré en trois parties :

La première partie de ce mémoire présente la recherche bibliographique qui porte plusieurs parties à savoir : des généralités les silicones, différents méthodes de synthèse ainsi leurs propriétés physico-chimiques

La deuxième partie sera dédiée aux généralités sur les formulations en passant par les émulsions et leurs propriétés.

Le troisième partie sera consacrée pour une synthèse bibliographique sur l'utilisation des polysiloxanes dans les différentes préparations pharmaceutiques surtout celles consacrées pour le domaine cosmétique.

Enfin on termine par une conclusion ou elle regroupe l'essentiel des résultats envisagés au cours de ce travail ainsi des perspectives et recommandation.

Chapitre I

Généralités sur les silicones

I- Silicones

I-1-Définition

Les silicones sont des composés inorganiques constituées d'un mélange de silicium et d'oxygène. Il s'agit de matières « plastiques » présentes aussi bien sous la forme liquide que solide. Ces substances composent les implants mammaires mais aussi des mastics, des colles, des joints, certains meubles et cosmétiques. C'est leur présence dans cette dernière catégorie de produits qui nous intéresse[5].

I-2- Les différents types de silicones

À partir du squelette polydiméthylsiloxane, il est possible de créer de nouvelles structures qui présentent des caractéristiques parfois radicalement différentes et apportent en conséquence aux produits de beauté des bénéfices distincts. Le changement de degré de polymérisation, la création d'un réseau tridimensionnel ou bien l'ajout de groupements organiques sont les principaux leviers utilisés pour générer les catégories de silicones décrites dans le tableau ci-après

Tableau I-1 : Types des silicones les plus courants [6].

Types de silicones	Description	Dénomination (INCI)
Volatiles	Siloxanes cycliques ou linéaires de faible poids moléculaire	Cyclomethicone Cyclopentasiloxane Cyclohexasiloxane Trisiloxane Dimethicone
Fluides	Siloxanes linéaires (avec ou sans fonctionnalités)	Dimethicone Dimethicone copolyol Aminodimethicone
Gommes	Siloxanes de haut poids moléculaire	Dimethicone Dimethiconol
Élastomères	Réseau siloxane légèrement réticulé	Dimethicone crosspolymer Vinyl dimethicone crosspolymer

Résines	Réseau siloxane tridimensionnel	Trimethylsiloxysilicate Polymethylsilsesquioxane Polypropylsilsesquioxane
---------	---------------------------------	---

- **Fluides polydiméthylsiloxanes et gommes :**

Les PDMS ou "diméthicone" $—[O-Si(CH_3)_2]_n—$ représentent la classe de silicones la plus ancienne et la plus souvent rencontrée en cosmétique. Le profil sensoriel de ces polymères, décrit comme doux et non gras, a très largement contribué à leur succès. Les PDMS de faible masse moléculaire ont une viscosité plus basse et leurs propriétés d'étalement aident à favoriser l'application des formulations auxquelles elles sont intégrées. Leurs équivalents de haute masse moléculaire confèrent aux produits cosmétiques un toucher plus velouté . Ils sont en conséquence souvent utilisés dans des crèmes et lotions pour la peau, mais également des shampooings 2-en-1 ou bien des démêlants dans lesquels ils apportent un effet conditionneur. Des techniques de polymérisation en émulsion permettent d'avoir accès à des silicones de masse moléculaire encore plus élevée [6] . La figure suivante représente la formule chimique de PDMS.



Figure I-1- formule chimique de PDMS [6].

- **Silicones volatils**

Les silicones de faible degré de polymérisation deviennent volatils et se caractérisent par un toucher plus léger ainsi que des effets transitoires. Leur volatilité varie en fonction de leur structure (linéaire -Trisiloxane, Diméthicone- ou cyclique -Cyclométhicone, Cyclopentasiloxane, Cyclohexasiloxane) et de leur degré de polymérisation, permettant ainsi

de moduler leurs effets. Leur faible chaleur latente de vaporisation résulte en une évaporation sans effet frais, contrairement à l'éthanol ou l'eau. Ce sont les silicones parmi les plus compatibles avec les matières premières organiques et leur très faible tension de surface. L'ensemble de ces caractéristiques explique la large utilisation de ces produits en tant que véhicules dans la plupart des segments cosmétiques [7-8].

- **Silicones branchés**

L'ajout de chaînes silicones latérales au squelette principal permet d'obtenir des produits branchés à la rhéologie particulière, illustrée par l'effet Weissenberger . Ce nouveau type de silicone se démarque donc par un potentiel d'effets texture innovants, mais également un profil sensoriel "satiné", distinct de celui des PDMS et pouvant par ailleurs apporter une perception immédiate d'hydratation sur la peau [8-9-10] .

- **Élastomères silicones**

Les élastomères de silicone sont des matériaux amorphes composés de longues chaînes macromoléculaires caractérisées par l'alternance d'atomes de silicium et d'oxygène. Les liaisons entre le silicium et l'oxygène forment un squelette inorganique très flexible aux propriétés physico-chimiques remarquables : stabilité thermique, inertie chimique... Le processus de prise par condensation ou par addition, que conditionne la nature des groupements organiques pendants, est à l'origine de leur classification en dentisterie [11].

- **Résines silicones**

En continuant à augmenter la densité du réseau, on obtient les résines silicones. Celles-ci sont préparées par hydrolyse de silanes tri-fonctionnels (résines T) ou tétra-fonctionnels (résines Q), par opposition aux polydiméthylsiloxanes linéaires obtenus avec des silanes di-fonctionnels [12]. Les résines Q ont en conséquence un réseau plus dense par rapport aux résines T [13], ce qui se traduit par des températures de transition vitreuse plus élevées.

Les résines silicones aident à former sur la peau, les lèvres ou le cheveu des films ayant des propriétés de résistance à l'eau, au sébum et à la friction mécanique, notamment en association avec des silicones volatils. Elles sont en conséquence fréquemment utilisées dans le domaine du maquillage, par exemple dans la formulation de rouges à lèvres sans transfert. Elles sont aussi appréciées dans d'autres formes de produits ou applications pour lesquels des bénéfices de durabilité sont recherchés. Dans les applications capillaires, l'aptitude à former un film peut également être mise à profit pour obtenir des bénéfices de facilité de coiffage et de volume [14]

- **Polyéthers silicones**

Les polyéthers silicones sont obtenus par incorporation de motifs polyéthoxylénés ou polypropoxylénés dans la structure polydiméthylsiloxane. À l'instar d'autres groupements fonctionnels, celle-ci peut se faire soit par copolymérisation, soit par greffage, générant ainsi une variété importante de structures. Ces groupements confèrent au polymère un caractère plus polaire, permettant à l'extrême d'obtenir des silicones dispersibles dans les milieux aqueux. En modulant la quantité de groupes incorporés, des émulsionnants sont obtenus, permettant par exemple de disperser des phases aqueuses dans des silicones ou huiles hydrophobes. Par rapport à une émulsion huile-dans-eau, ce type de système maximise les bénéfices sensoriels des silicones, qui se retrouvent alors en phase externe et forme des films ayant typiquement une meilleure résistance à l'eau [15].

Ces émulsionnants étant généralement sous forme liquide, il est possible de formuler à température ambiante, en l'absence de composés à haut point de fusion dans la formulation [7].

Certains de ces polymères permettent en outre de faciliter la dispersion de pigments ou de formuler des systèmes anhydres polyol-dans-silicone et des émulsions multiples, pouvant ainsi répondre à des besoins spécifiques, par exemple en cas de formulation avec des actifs à la stabilité limitée. Il existe également des silicones modifiés avec d'autres types de groupements polaires tels que des dérivés de glycérine (Cetyl Diglyceryl Tris(Triméthylsiloxyl)éthyl Diméthicone), qui représentent des options additionnelles pour le formateur [16-17].

- **Cires silicones**

L'incorporation de motifs alkyles au sein d'une chaîne polydiméthylsiloxane tend à augmenter le point de fusion et la compatibilité avec des huiles organiques de faible polarité. Il est ainsi possible d'obtenir des silicones (Stearyl diméthicone, C30-45 Alkyl méthicone) se présentant sous forme de cires, utilisés en tant qu'agent de consistance dans des formes sticks ou crèmes. Ceux-ci présentent également des propriétés de substantivité et de résistance à l'eau, bénéfiques souvent recherchés dans le domaine des produits solaires, dans lesquels leur meilleure compatibilité avec les filtres organiques est un atout supplémentaire. Enfin, la présence de ces groupes alkyles résulte en un caractère occlusif, permettant d'apporter des propriétés hydratantes [18-19].

- **Silicone phényles**

La présence de substituants phényles confère à ces silicones des indices de réfraction plus élevés (1,46 à 1,58 en fonction du degré de substitution) et mène donc à des bénéfices de brillance dans les formulations capillaires ou de maquillage. Ils sont ainsi appréciés dans les glosss, mais aussi les rouges à lèvres dans lesquels leur compatibilité accrue avec des certains produits organiques et leur aide à la dispersion de pigments sont des atouts supplémentaires. Dans les produits anti transpirants, ils permettent de masquer les effets blanchissants pouvant être provoqués par certains sels utilisés [20].

- **Silicones aminés**

L'insertion de motifs aminés au sein d'un polysiloxane vise à augmenter l'affinité avec le cheveu. La présence d'atomes d'azote permet en effet d'améliorer la déposition de ces polymères sur la fibre capillaire lorsque cette dernière est abîmée. Cela s'explique par l'interaction électrostatique entre les charges positives portées par les groupements aminés qui se quaternisent en milieu aqueux et la charge globalement négative alors portée par le cheveu. Afin de maximiser cette interaction et apporter ainsi un effet plus intense, il est possible d'utiliser des silicones quaternisés. Les formules capillaires étant généralement sur base aqueuse, ces produits sont souvent proposés sous forme d'émulsions silicone-dans-eau, afin de faciliter leur incorporation. Dans ce cas, outre la masse moléculaire et la densité de groupements aminés du polymère en phase interne, la taille de particules et le système émulsionnant utilisé sont des paramètres clés qui influent sur la déposition sur le cheveu et donc l'effet obtenu. Cette déposition est nécessaire afin d'apporter les bénéfices conditionneurs attendus et dépend de nombreux paramètres comme le type de silicone, la formulation, les polymères cationiques éventuellement utilisés ou encore l'étape de rinçage [21]. Il a été montré que le niveau de déposition d'un silicone aminé formulé en shampooing n'augmentait pas avec le nombre d'utilisations et que celui-ci pouvait être facilement éliminé à l'aide d'un shampooing clarifiant sans silicone [22].

Les silicones aminés sont utilisés depuis de nombreuses années dans les applications capillaires (shampooing 2-en-1, après-shampooing) afin d'apporter un effet "conditionneur", ce qui comprend des notions de démêlage, douceur, brillance, volume ainsi que de réduction des effets électrostatiques entre les fibres capillaires. Les propriétés des films formés par ces silicones sur le cheveu les rendent également pertinents pour répondre à d'autres besoins tels qu'améliorer la durabilité des effets des colorations [23-24]. Le contrôle des frisottis ou la

protection contre les dégradations occasionnées par les traitements thermiques comme le séchage ou le lissage et mécaniques [25-26-27].

- **Silicones acrylates**

Contrairement à la majorité des silicones, cette catégorie de produits est construite sur un squelette acrylique sur lequel des groupements silicones sont incorporés (Acrylates/Polytrimethylsiloxymethacrylate Copolymer) [27].

La fonction acrylate a pour but d'améliorer l'affinité avec la peau et permet d'obtenir des agents filmogènes ayant d'excellentes propriétés de résistance à la friction.

Les groupements silicones dendrométriques permettent de moduler la flexibilité des films obtenus et augmentent en outre la résistance au sébum, améliorant par ailleurs le potentiel de résistance aux huiles organiques et à l'épreuve du repas pour des produits lèvres. Grâce à ces caractéristiques, les silicones acrylates sont appréciées dans les domaines du maquillage ou des produits solaires, pour lesquels des effets de durabilité particulièrement élevés sont recherchés [28].

I-3-Synthèse et propriétés physico-chimiques des silicones

I-3-1-Synthèse

Les silicones sont obtenues par hydrolyse de composés chlorés : les chlorosilanes (figure I-2). Ces composés sont eux même synthétisés à partir d'un élément naturel, la silice.

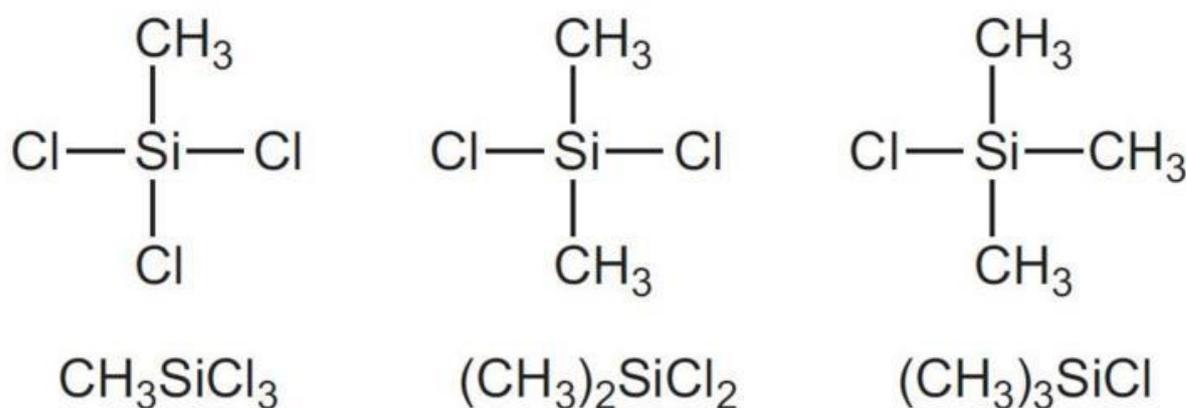
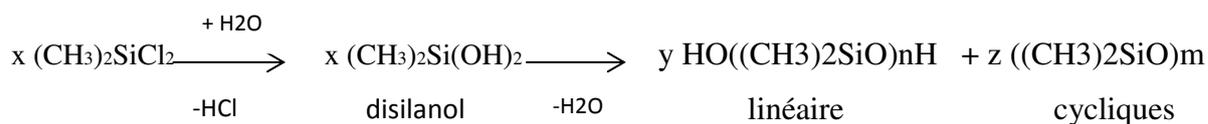


Figure I-2 - Exemple de chlorosilanes [29].

Ces composés chlorés de formules générales **R4-X-Si-ClX** sont à la base de la synthèse des silicones. Ils réagissent en présence d'eau pour former des silanols. Instables chimiquement, les silanols se condensent et forment une chaîne macromoléculaire : les silicones. La polymérisation se fait par polycondensation schématisée par la réaction suivantes [29].



avec :

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$: Dimethyldichlorosilane

$(\text{CH}_3)_2\text{Si(OH)}_2$: dimethyl dihydroxy silane

$\text{HO((CH}_3\text{)}_2\text{SiO)}_n\text{H}$: polydimethylsiloxane

$((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_m$: siloxane

En fonction du nombre de fonctionnalité, 4 catégories de silanes se distinguent : Monochloro- (M), Dichloro- (D), Trichloro- (T) et Tétrachlorure de silicium (Q)-. Les silicones qui en découlent sont elles aussi classées suivant ces 4 catégories. Pour exemple, la cyclotétrasiloxane D4 est une silicone Difonctionnelle composée de 4 motifs [29-30].

En général, elles ne sont jamais obtenues pures à 100 %. Les silicones volatiles D4 et D5 sont en général un mélange dans lequel l'une des deux prédomine. Les silicones formées sont ensuite séparées par distillation. Les silicones volatiles sont également des précurseurs de la synthèse de silicones linéaires à longue chaîne par un mécanisme d'ouverture de cycle. La réaction doit être catalysée en présence d'une base ou d'un acide. La plus connue est le polydiméthylsiloxane (PDMS). Il est donc possible de retrouver des silicones volatiles à l'état de trace lorsque de telles silicones sont présentes dans des produits [29].

I-3-1-1- Polymérisation par ouverture de cycle avec catalyse anionique ou cationique

(Ring Opening Polymerization: ROP)

La polymérisation par ouverture de cyclosiloxanes (ROP, Ring Opening Polymerization) est une autre méthode courante de synthèse des polysiloxanes. Elle requiert un catalyseur acide ou basique et permet d'obtenir des polymères bien définis et de masse molaire contrôlée. Les réactifs de départ sont des « monomères » cycliques disponibles commercialement (notamment le D3 et le D4) et généralement synthétisés suivant la voie d'hydrolyse décrite ci-dessus. Le D4 octa-substitué possédant une tension de cycle faible, subit une polymérisation en présence de catalyseurs acides ou basiques forts. La fin de la réaction est marquée par un équilibre qui s'établit entre polymères linéaires de grandes masses molaires et un mélange d'oligomères cycliques de faibles masses molaires (D4, D5, D6 sont les espèces majoritaires >95%). La position de l'équilibre dépend de plusieurs facteurs, comme la concentration en motifs siloxane et la nature des substituants sur l'atome de silicium. Ainsi, plus le milieu réactionnel est dilué –ajout de solvants et/ou groupements latéraux R plus volumineux et/ou polaires sur l'atome de silicium – plus l'équilibre se déplace vers la formation d'espèces cycliques, (e.g. 6% d'espèces cycliques pour R=H, 78% pour R=CF₃CH₂CH₂). Il n'est donc pas pratique d'obtenir avec ce procédé des polymères de grande masse molaire portant des substituants volumineux tels que les groupements hexyle ou phényle etc. Du point de vue thermodynamique, dans le cas de la ROP du D4, il n'y a pas de changement enthalpique entre les deux côtés de l'équilibre, le nombre de liaisons Si-O de part et d'autre de l'équilibre étant relativement indépendant de la position de ce dernier.

Concernant l'entropie, la formation de petits cycles -donc de plus de molécules- est favorisée. Cependant, il y a plus de mobilité conformationnelle le long des chaînes linéaires générées que dans les petits cycles. La position de l'équilibre est donc régie par ces deux effets. Le mécanisme de la ROP, que ce soit selon la voie anionique ou cationique se distingue par des étapes clefs que sont l'amorçage suivi de la propagation, la rétro scission et la redistribution ou transfert de chaîne.

Ce procédé permet d'obtenir des polymères de masses molaires variables pouvant atteindre de très grandes valeurs. La masse est généralement contrôlée via l'utilisation de terminateurs de chaîne (comme le trialkylchlorosilane M ou l'hexaméthylidisiloxane MM) [29-30].

- **La réaction de polymérisation anionique par ouverture de cycle**

La réaction de polymérisation anionique par ouverture de cycle (AROP ou Anionic Ring-Opening Polymerization) se sert généralement d'une variété de catalyseurs basiques forts. Les

plus couramment utilisés sont les hydroxydes (la soude, la potasse, l'hydroxyde de césium etc.), les alcoolates et les silanolates (notamment le silanolate de potassium) de métaux alcalins ou encore les hydroxydes ou silanolates de tétraalkylammonium (R_4NOH) ou de tétraalkylphosphonium (R_4POH). Ces derniers se dégradent thermiquement et les sous-produits générés par leur dégradation sont volatiles et faciles à éliminer. Le polymère résultant est neutre et stable. Les phosphazènes (comme le $[(NMe_2)_3P=N-]_3P=NtBu]$) sont des superbases neutres et font partie des catalyseurs efficaces, ainsi que les alcools/ylures de phosphore et les carbènes N-hétérocycliques notamment utilisés pour la ROP du D3. Lors de l'amorçage de l'AROP par une base, des anions silanolates se forment et constituent les centres actifs de la propagation, en s'ajoutant aux monomères cycliques. Le centre actif peut réagir d'une façon intramoléculaire. C'est la rétroscission ou « back-biting » qui entraîne la formation réversible de cycles de tailles diverses. Un transfert inter-chaîne peut également se produire quand le silanolate attaque la liaison Si-O d'une autre chaîne (Figure I-4).

La cinétique de la réaction peut être considérablement ralentie à cause de l'agrégation de paires d'ions formées par les silanolates et les cations associés. La viscosité du polymère et la nature des bouts de chaînes peuvent être contrôlés par le taux d'eau rajouté et les groupements triorganosilyls terminateurs de chaîne [29-30].

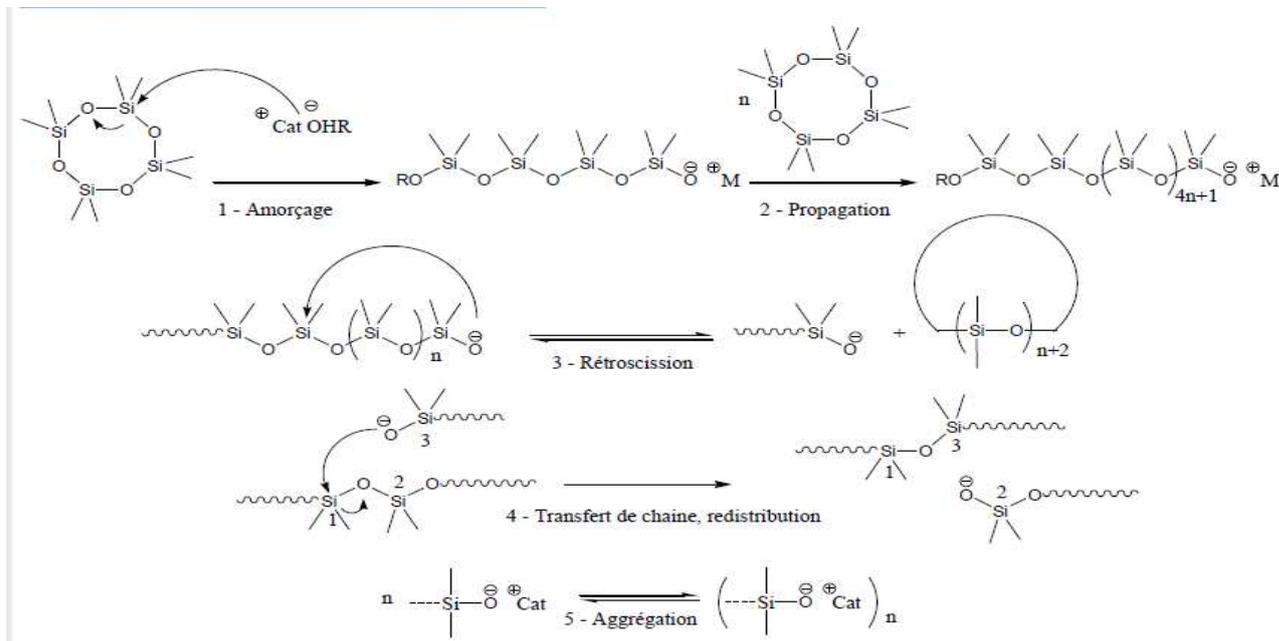


Figure I-3 : Mécanisme réactionnel de l'AROP [30]

L'AROP de l'hexaméthylcyclorosiloxane D3 dont la tension de cycle est plus forte que celle de D4, permet de minimiser les réactions secondaires (notamment la rétrocession) et d'obtenir des masses molaires plus étroites. Les amorceurs les plus couramment utilisés pour cette réaction sont les silanolates de lithium.

- **La polymérisation par ouverture de cycle (CROP)**

L'ouverture de cycle peut également se faire dans des conditions cationiques, cette méthode de polymérisation est courante et souvent préférée. Elle se fait à des températures relativement basses, et le procédé est relativement insensible aux groupements fonctionnels acides substituant de l'atome de silicium comme par exemple le $\equiv\text{Si-H}$ (hydrogénosiloxane) qui est sensible aux bases.

En outre, le catalyseur peut être facilement désactivé. Le premier polymère de grande masse molaire, a été préparé par CROP (Ring Opening Polymerization Cationic) en 1946 en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur. Depuis, plusieurs systèmes catalytiques ont été décrits dans les brevets et dans la littérature, en catalyse homogène, comme l'acide triflique (trifluorométhane sulfonique) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, d'autres acides aryl/alkylsulfoniques, l'acide perchlorique HClO_4 ... ou en catalyse hétérogène comme les résines échangeuses d'ions (par exemple : Amberlyst®, Sphérosil®), le graphite et les argiles (bentonite) (Tonsil®...) acidifiées. Ces derniers sont les catalyseurs les plus pratiques, puisqu'ils sont facilement éliminés du mélange par simple filtration en fin de réaction. La CROP a été largement étudiée, cependant le mécanisme et la cinétique de la réaction restent compliqués et moins bien définis que dans le cas de l'AROP [29-30].

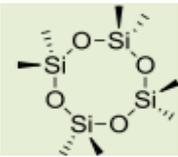
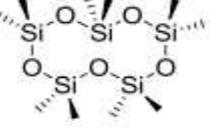
I-3-2- Propriétés physico-chimique des composés D3et D4 dans les formulations cosmétiques

I-3-2-1- Propriétés usuelles des émoullients

Selon la base européenne des ingrédients cosmétiques, la cyclotetrasiloxane et la cyclopentasiloxane sont des agents émoullients (assouplissent et adoucissent la peau), des agents d'entretien de la peau, des solvants (dissolvent ou diluent d'autres substances dans la formule) et des conditionneurs capillaires (laissent les cheveux souples, doux, brillants, faciles à coiffer). Les propriétés physico-chimiques usuelles citées dans la littérature peuvent être regroupées selon différentes catégories :

- **Les propriétés de surface :** la tension superficielle γ , pouvant être définie comme la force à la surface d'un liquide issue des interactions entre les molécules et s'opposant à la rupture de la surface ; l'angle de contact (θ) défini comme étant l'angle formé entre l'interface solide/liquide d'une goutte de liquide, et l'interface liquide/gaz. Il rend compte de la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface solide et permet de définir la mouillabilité de la surface. Différents cas de figure sont possibles, si $\theta > 90^\circ$ le liquide est peu mouillant, si $\theta < 90^\circ$ le liquide est plutôt mouillant, et si l'angle de contact est nul le mouillage est dit total.
- **Les propriétés physiques « de masse » :** la viscosité (η), définie comme la force tangentielle s'opposant au glissement relatif des couches de fluide voisines lorsque celui-ci est soumis à une contrainte de cisaillement ; la densité d , définie comme étant le rapport entre la masse volumique du liquide et la masse volumique de l'eau.
- **Les propriétés optiques :** l'indice de réfraction (n_d), définissant le comportement de la lumière dans un liquide.
- **Les propriétés thermodynamiques:** la température d'ébullition ($T_{éb}$), correspondant à la température de changement d'état de liquide à gazeux d'un fluide. Lorsque cela est possible, il est préférable de se rapprocher autant que possible des conditions expérimentales rencontrées lors des tests sensoriels. C'est particulièrement le cas pour les mesures des propriétés de surface, et plus spécifiquement pour l'angle de contact puisque le choix du substrat va fortement influencer les mesures. Bien que les mesures sur la peau en tant que substrat semblent les plus cohérentes pour reproduire des tests sensoriels, il n'est pas toujours possible de l'utiliser. C'est pourquoi il est nécessaire de trouver une surface dont les propriétés soient les plus proches possibles de celles de la peau, en notant que celles-ci sont fortement dépendantes de l'état de la surface. Les propriétés sont récapitulées dans le tableau ci-dessous [31-32].

Tableau I-2 : Propriétés des silicones D4 et D5 [31-32].

Structure	Aspect	Point de fusion	Point d'ébullition	Tension superficielle à 25 C° (γ)	Pression de vapeur saturant à 25C°	Solubilité à 25 C° Dans l'eau	densité
D4 :C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ M= 296,2 g.mol ⁻¹ 	Liquide peu coloré	17.5°C	175°C	18.80 dyne.cm-2 (ou 1.88 Pa)	132 Pa	20 µg.l-1	0.95
D5 :C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅ M=370,8 g.mol ⁻¹ 	Liquide peu coloré	44.2°C	211°C	18.5 dyne.cm-2 (ou 1.85 Pa)	33.2 Pa	17-20 µg.l-1	0,96

I-4-Identification et Dosage des composés à base de silicones

Les silicones D4 et D5 sont des composés volatils, elles sont donc analysables par chromatographie en phase gazeuse (CPG) [29, 33]. Il est également possible de déterminer leur structure par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) car ce sont des composés organiques. L'analyse peut être faite à la fois en RMN du proton, du carbone et du silicium (1H, 13C ou 29Si)[29, 34]. Une étape préliminaire d'extraction est nécessaire pour pouvoir doser les D4 et D5 dans des produits cosmétiques. Elle peut se faire en utilisant comme solvant l'hexane [33].

I-4-1-Extraction et dosage par CPG

I-4-1-1-Extraction à partir de lotions et crèmes

L'extraction se fait en utilisant du méthanol et du n-Hexane de grade analytique et environ 1 gramme de produit à analyser. La première étape consiste en l'addition de 3 ml de méthanol et de n-Hexane. La solution est homogénéisée 15 minutes aux ultrasons puis la séparation se fait à la centrifugeuse 15 minutes à 3000 tours/min. Le surnageant est récupéré et les échantillons sont extraits deux fois de plus avec du n-Hexane.

Afin de s'assurer que l'extraction est totale, les échantillons sont ensuite laissés une nuit en présence de 5 ml de n-Hexane et le même protocole d'extraction est ensuite appliqué.

Les fractions récupérées sont concentrées sous un léger courant d'azote jusqu'à avoir un volume d'environ 1-2 ml puis purifiées par chromatographie colonne sur gel de silice (haut degré de pureté, taille des pores 60 Å, maille de 230-400 µm) pré conditionnée avec du n-Hexane. L'éluant utilisé est un mélange n-Hexane/dichlorométhane (1 :9 V/V). Les fractions purifiées sont ensuite concentrées sous un léger courant d'azote jusqu'à avoir un volume d'environ 0.2 -0.3 ml. Les fractions concentrées sont transférées dans des vials où un étalon interne est ajouté (45 µl de solution de Biphényl) et analysées par CPG [35].

I-4-1-2-Conditions de dosage par CPG

Les silicones volatiles sont identifiées et quantifiées par CPG avec détection par spectrométrie de masse (détecteur FID). La colonne utilisée est une HP-5MS (Agilent 19091J-133, longueur 30 m, diamètre 250 µm, épaisseur du film 0.50 µm). Un volume de 1 µl est injecté dans les conditions suivantes :

- Température injecteur : 250°C
- Température initiale du four : 80°C pendant 3 minutes
- Rampe de température initiale : 20°C/min jusqu'à 250°C
- Rampe de température finale : 5°C/min jusqu'à 295°C
- Température finale : 295°C pendant 10 minutes

Le détecteur FID est quant à lui réglé de la sorte :

- Température : 300 °C
- Hydrogène, Gaz combustible : 40.0 ml/min
- Azote, gaz d'appoint : 43.2 ml/min
- Hélium, gaz porteur : 1.0 ml/min

Les débits de gaz sont constants.

Ces réglages permettent également de détecter les silicones D6.

L'identification des différentes silicones se fait par une injection préalable d'un mélange standard des différents composés dans les mêmes conditions. Les temps de rétention sont comparés à ± 0.3 min [13].

Les D4 sont les premiers à sortir de la colonne suivis des D5 et D6.

Chapitre II

Formulations cosmétiques

II-Produits cosmétiques à base de silicone

II-1-Histoire de produit cosmétique

Le mot cosmétique vient du grec kosmêtikos, de kosmos qui désigne la beauté, l'ordre, l'ornement, la parure, la belle apparence. Un mot qui, dans l'Antiquité grecque, ne s'appliquait pas qu'au ciel, mais servait à évoquer la beauté et l'ordre d'une armée prête à la bataille, et qui pouvait donc impressionner l'ennemi [36].

L'utilisation des cosmétiques remonte à plus de 10 000 ans lorsque les hommes préhistoriques se peignaient le corps à partir de matières végétales, minérales et animales afin de se différencier des autres individus ou au contraire, marquer une appartenance. A partir du début du XXIe siècle. En effet, 3000 ans avant J.-C., les égyptiens utilisaient des produits toxiques (oxyde de plomb, cinabre, khôl, etc.) mais aussi naturels pour éclaircir leur peau, souligner leurs yeux ou mettre du rouge sur leurs lèvres. Dans les années 1920 naissaient les premiers cosmétiques naturels en Allemagne avec Weleda en 1922 et Dr Hauschka (Wala) en 1929. Ce n'est que dans les années 70 que les premiers français sont arrivés avec Phyt's en 1972 et Paltz en 1976. Jusqu'aux années 2000, ces produits n'étant destinés qu'au marché restreint des circuits Bio, aucune réglementation spécifique n'avait alors été définie. Depuis, les choses ont changé. De 2000 à 2005 pour garantir aux consommateurs une véritable qualité de fabrication et défendre leurs intérêts, les acteurs européens du cosmétique naturel et biologique se sont regroupés. De leurs alliances et de leurs histoires sont nés plusieurs cahiers des charges et labels. Depuis 2005, marqués par différents événements médiatiques, les cosmétiques Bio sont sortis de leur circuit élitiste pour conquérir les autres marchés. Point sur ce secteur en pleine évolution... [37].

II-2 Familles des cosmétiques

- **Les produits d'hygiène** : démaquillant, dentifrice, déodorant, gel douche, gel nettoyant intime, savon, shampoing, bain de bouche
- **Les produits de soin visage** : crème antirides, crème de jour, crème de nuit, crème hydratante, eau florale, gommage, lait, masque de beauté, baume pour les lèvres, tonique, sérums...
- **Les produits capillaires** : après-shampooing, défrisant, gel, huile, laque, masque, teinture,

- **Les produits de maquillage** : anticerne, autobronzant, ligneur (eyeliner), fard paupière, fond de teint, khôl, mascara, poudre, produit pour blanchir la peau, rouge à lèvres, vernis à ongles
- **Les parfums** : eau de Cologne, eau de toilette, parfum, eau de parfum
- **Les produits solaires** : crèmes, huiles ou lotions après-soleil et solaires
- **Les produits pour le rasage et les produits dépilatoires** : après-rasage, crème dépilatoire, mousse à raser
- **Les préparations pour bains et douches** : bain moussant, huile de bain, sels de bain
- **Les produits de soin corps** : huile, lait, gommage, crème pour les mains [38] .

II-2-1- Caractérisations d'un cosmétique

Quelles que soient leurs formes (crèmes, gels, émulsion, etc.), les cosmétiques ont généralement tous la même structure :

- Un ou plusieurs principes actifs : substances actives qui assurent l'efficacité du produit. Le terme « principe actif » est couramment utilisé même si l'expression « principe actif » est normalement réservée aux médicaments.
- Un excipient chargé de transporter les principes actifs.
- Des additifs : adjuvants (pour parfumer, faire mousser, etc.), conservateurs notamment parabènes, colorants, antioxydants, émulsifiants, stabilisateurs de pH, tensioactifs, agents de contrôle de la viscosité, etc. Au final, un cosmétique peut facilement contenir une vingtaine d'ingrédients, choisis parmi les 8000 ingrédients cosmétiques référencés.

Les différents ingrédients peuvent être d'origine végétale (lavande, amande douce, etc.), animale (suif, etc.), minérale (paraffine, argile, silicium organique, etc.) ou encore de synthèse (silicone, parfum synthétique, etc.). Les fabricants de produits cosmétiques ont l'obligation de documenter, par les essais et études appropriés, les revendications figurant sur leurs notices ou emballages et dans la publicité concernant l'activité du produit (antiride, hydratant, amincissant, etc.) [39].

II-2-2-la formulation des cosmétiques

La formulation consiste à associer un ou plusieurs principes actifs avec divers constituants en vue de répondre à un cahier des charges. Dans la pratique, la formulation consiste à mieux cerner les attentes et la perception de consommateurs pour adapter les produits à la demande. En effet, la formulation permet soit de concevoir un nouveau produit, soit d'améliorer une formule déjà existante. Un cosmétique est constitué d'un excipient (supérieur à 90%), d'adjuvants et éventuellement de principes actifs (dont l'efficacité est quelquefois difficile à prouver – exemple anti-âge...).

- L'excipient : pour la forme, le transport, la stabilité, l'efficacité ; eau, huiles, tensioactifs.
- Les adjuvants :
 - Conservateurs : dérivés de l'acide benzoïque (parabens), ammoniums quaternaires
 - Agents viscosants (gélifiants ou épaississants) : chlorure de sodium, dérivés celluloses, diéthanolamine, gomme xanthane, polymères de l'acide acrylique (carbopol®),
- Opacifiants et colorants : TiO_2 (titanium dioxide) pigment blanc, colorants identifiables par le préfixe Color Index (CI)
- Abrasifs (peeling, dentifrices) : carbonates...
- Parfums
- Ajusteurs de pH : acide lactique, acide phosphorique, acide tartrique, acide citrique, acide malique, acide sorbique,
- Stabilisateurs de mousse : diéthanolamine, lécithines
- Séquestrant : EDTA (Acide éthylène diamine tétraacétique)
- Humectant : retiennent l'eau, maintiennent l'hydratation : glycérol, constituants du NMF(N-méthylformamide : HCONHCH_3) ...
- Filmogènes...diméthicone, polyquaternium...polymères
- Bactéricides, agents tannants...
- Les actifs : ce sont des substances qui agiraient en profondeur (anti-âge, antirides...) [40]

II-2-3- Des exemples sur la formulation des cosmétiques

Les savons de toilette :

Constitués essentiellement (85 %) par des sels d'acides gras (tensioactifs détergents) issus de la saponification de suif (bovins, ovins) et d'huiles de coprah ou de palme.

Agent séquestrant : EDTA 0,03 %

Opacifiant : oxyde de titane(TiO_2) : 0,5%

Colorants, parfums

Eau : qsp 100%

Inconvénients : alcalinité des solutions qui augmente la séborrhée et déséquilibre la peau, sensibilité au calcium (suppression de mousse par précipitation), très détergents (dessèchement cutané). Pour éviter ce dessèchement, on utilise des savons sur graissés (on ajoute des acides gras libres, glycérine, lanoline, huile d'amande douce).

Les crèmes hydratantes pour le visage et le corps

Pour constituer les crèmes hydratantes les fabricants s'inspirent du film hydrolipidique. C'est une émulsion (dispersion, sous forme de gouttelettes, de deux liquides non miscibles entre eux, homogène macroscopiquement, hétérogène microscopiquement) composé de deux phases : une phase grasse (comme l'huile) et une phase aqueuse (comme l'eau). C'est deux phases sont mélangés grâce à des émulsifiants (qui favorise une émulsion, la stabilise).

Emulsions Eau dans Huile : crème du soir et émulsion Huile dans Eau : crème de jour

- Phase grasse : Huile de vaseline + huile de maïs et d'amande douce Lanoline (épaississant)...

- Phase aqueuse: NMF reconstitué (anti déshydratant), propylène glycol (humectant), parahydroxybenzoate de méthyle + chlorobutanol(bactériostatique) parahydroxybenzoate de propyle + acide sorbique(fongistatique), tampon citrique (acidifiant),parfums

- Emulsifiants : alcool gras polyoxyéthyléné + PEG (Polyéthylène glycol : C_2H_4O) (HLB élevé) stéarate de Triéthylèneglycol (HLB faible) [40].

Les déodorants et antiperspirants

Les déodorants éliminent les odeurs corporelles dues à la décomposition de la sueur par les bactéries. Les antiperspirants empêchent la sudation par obturation des pores. Déodorants sont composés de : bactéricide + parfum (en stick avec des PEG et savon dur genre stéarate de sodium).

Antiperspirant est composé de : sel d'aluminium comme le chlorhydrol ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$), $n\text{H}_2\text{O}$ + allantoiné (composé astringent) + bactéricide [40].

Les shampooings

Les shampooings sont, avec les bains moussants et les gels douche, les produits cosmétiques les plus consommés. Ils résultent du mélange de plusieurs substances.

Les contraintes : procurer une mousse abondante, ne pas irriter les yeux, ne pas endommager les cheveux, éliminer les pellicules, laisser les cheveux doux, souples, faciles à démêler, assainir le cuir chevelu, pH 6 environ.

Base lavante

tensioactifs : alkyléthersulfate de sodium (lauryl éther sulfate de sodium: anionique, détergent, moussant), monoisopropanolamide d'acide gras de coprah (nonionique doux); Cocoylamidopropylbétaine (forme une couche sur le cheveu, facilite le démêlage), sels d'ammonium quaternaires.

- Adjuvants :

- Epaississant : chlorure de sodium .

- Stabilisateur de mousse : dihydroxyéthanolamide d'acide gras de coprah.

- Agent sur graissant : Distéarate d'éthylène glycol.

- Agents filmogènes : polymères qui se déposent sur les cheveux lors du rinçage (meilleur drainage donc meilleur séchage : shampooing 2 en 1 ; cheveux plus souples) hydroxyéthylcellulose réticulé à l'épichlorhydrine et quaternisé par la triméthylamine (antistatique) ; diméthicone (silicone : polydiméthylsiloxane PDMS : $(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n$; polyvinylpyrrolidone PVP : $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ /acétate de vinyle PVAC : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$).

- Antipelliculaire : pyrithione de zinc, sulfure de sélénium

- Conservateur : parabens (esters de l'acide parahydroxybenzoïque), acide sorbique Parfum [40].

II-3-Emulsions

II-3-1-. Définition

Une émulsion est, selon la définition courante, une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles :

- le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de phase dispersée.
- l'autre liquide est appelé phase dispersante (figure II-1). Les émulsions appartiennent donc aux systèmes dispersés (tableau II-1).[41]

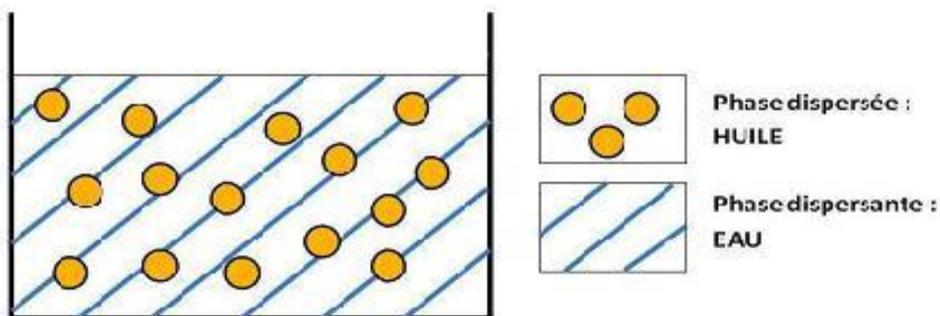


Figure II-1 : Emulsion : phase dispersée et phase dispersante [41]

Les deux phases non miscibles de l'émulsion n'ont pas la même solubilité. L'une est Hydrophobe ou lipophile et l'autre est hydrophile.

Tableau II-1 : Les émulsions au sein des systèmes dispersés [42]

Etat physique de la phase dispersée	Etat physique de la phase dispersante	Résultat de la dispersion
Liquide	Liquide	Emulsion (Crèmes)
Solide /Liquide	Liquide	Suspension (rouge à lèvres)
Liquide	Gaz	Aérosol (déodorants)
solide	Gaz	
Gaz	Liquide	Mousse (mousse coiffante)

II-3-2- Composition

II-3-2-1 Phase lipophile

La phase huileuse ou phase grasse, comporte des huiles, des cires et des graisses (Respectivement liquides, solides ou semi-solides à température ambiante) d'origine végétale, Animale ou minérale. Le (tableau II-2) donne quelques exemples d'ingrédients de la phase Huileuse [43].

Tableau II-2 : Exemples d'ingrédients de la phase huileuse [43]

Origine	Cires	Graisses	Huiles
Animale	Cire d'abeille	Lanoline	Huile de baleine
Végétale	Cire de Carnauba	Beurre de cacao	H. Arachide, soja, olive
Minérale	Paraffine	Vaseline	Vaseline, paraffine
Synthétique	Esters gras	Esters gras	Huiles de silicone

II-3-2-2- Phase hydrophile

La phase aqueuse ou phase hydrophile contient l'eau et divers composants hydrosolubles. Les solutés de la phase aqueuse sont de nature diverse : ions minéraux, acides, bases, vitamines, glucides, protéines, etc. En fonction du type d'émulsion (alimentaire, cosmétique, pharmaceutique) les substances peuvent être ajoutées à l'une ou l'autre phase pour conférer au produit diverses propriétés :

Augmentation de la durée de conservation, modification du goût, de la texture, de l'aspect, maintien de l'humidité, etc. Les additifs utilisés sont très variés. Ils se distribuent entre la phase aqueuse et la phase grasse suivant leur solubilité. Les principes actifs également se trouvent dans l'une ou l'autre phase de l'émulsion [43].

II-3-3-Les types d'émulsions

II-3-3-1- Emulsions simples

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant. Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions (H/E, E/H). Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier. Les émulsions de type huileux étant les moins courantes, elles sont parfois appelées émulsions inverses. La figure II-2 donne une représentation schématique des deux types d'émulsions.

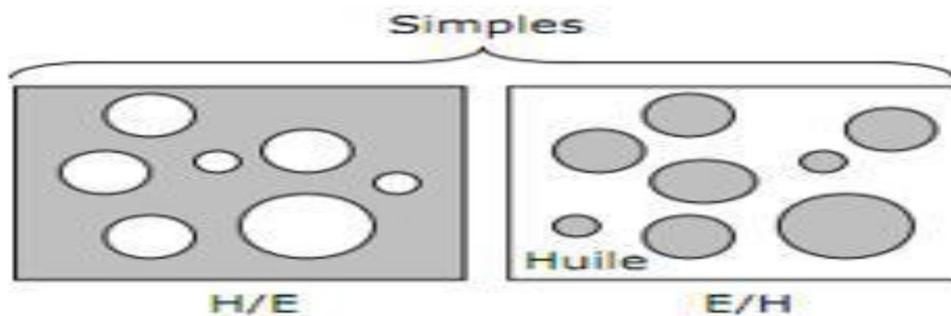


Figure II-2 : Représentation schématique d'émulsions simple[43]

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes on distingue des émulsions plutôt grossières, appelées émulsions ou microémulsions (1 à 10 μm) et des émulsions plus fines, submicroniques, appelées mini ou nano émulsions (0,1 à 1 μm). Les émulsions conventionnelles ont donc une granulométrie de l'ordre de 1 μm [44].

II-3-3-2- Emulsions multiples

Consistent en une émulsion simple dispersée à son tour dans une phase continue externe. Elles sont de type **E/H/E** ou **H/E/H**.

Il s'agit d'émulsions :

- la dispersion d'une émulsion E/H dans une phase aqueuse (E) donne une émulsion E/H/E.
- à l'inverse, la dispersion d'une émulsion H/E dans une phase huileuse (H) donne une émulsion H/E/H.

Ces deux exemples correspondent au cas le plus simple d'émulsions multiples à savoir : les émulsions doubles (figure II-3). Ce type d'émulsion permet aussi de protéger les principes actifs contenus dans l'eau interne ou l'huile interne ou, plus généralement, de séparer des ingrédients solubles qui ne doivent pas être en contact directe dans la même phase.

Les émulsions multiples sont fréquemment utilisées par les industries pharmaceutiques et cosmétiques. Leur formulation est plus complexe que celle des émulsions simples.[44]

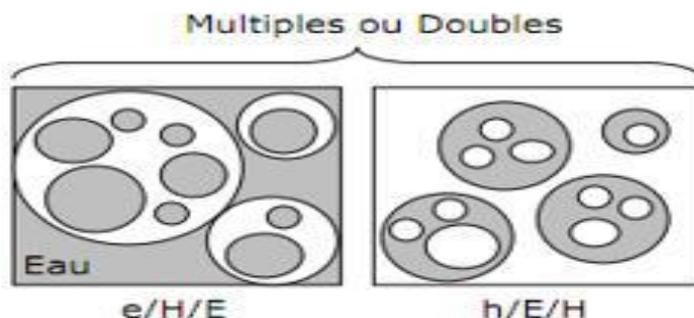


Figure II-3 : Représentation schématique d'émulsions multiples[44]

II-3-3-3- Microémulsions ou émulsioïdes

Les microémulsions sont des systèmes bi-phasiques composés de gouttelettes très fines (5-20nm). Ils sont obtenus en mettant en contact des quantités de lipides et d'eau en présence d'un tensioactif (TA) et d'un Co-tensioactif (coTA). Contrairement aux émulsions conventionnelles, les microémulsions sont thermodynamiquement stables. La préparation d'une microémulsion nécessite une quantité de tensioactifs beaucoup plus importante que les émulsions conventionnelles. D'autre part l'utilisation de deux types de tensioactifs est nécessaire, l'un étant appelé Co-tensioactif (figure II-4). Les microémulsions restent un outil intéressant pour la cosmétique du fait de leur transparence et de leur fluidité.[44]

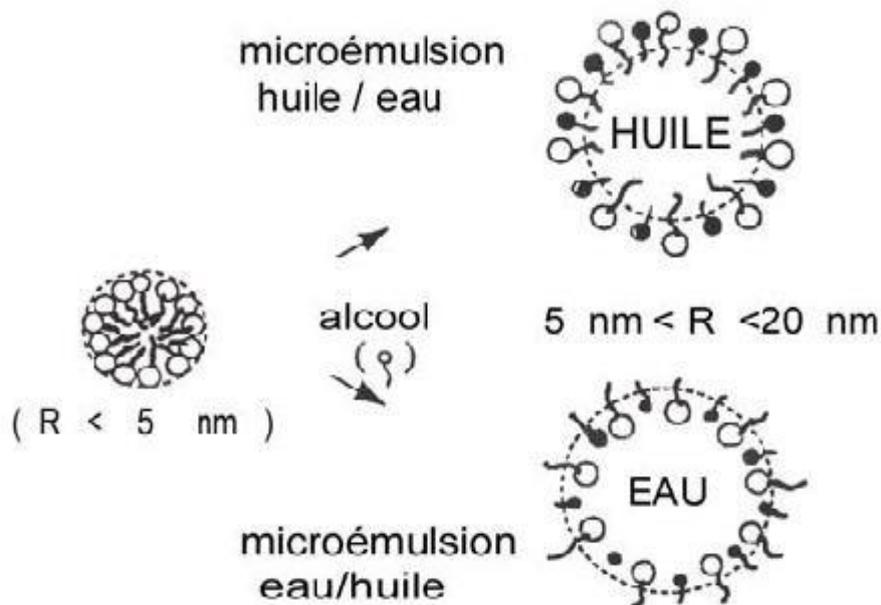


Figure II-4 : Représentation schématique des microémulsions[44]

II-3-4- Déstabilisation des Emulsions

Au cours du temps, une émulsion évolue invariablement vers la séparation des deux phases qui la constituent ; les mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être répartis en deux catégories, schématisées sur la (figure II-5).[45]

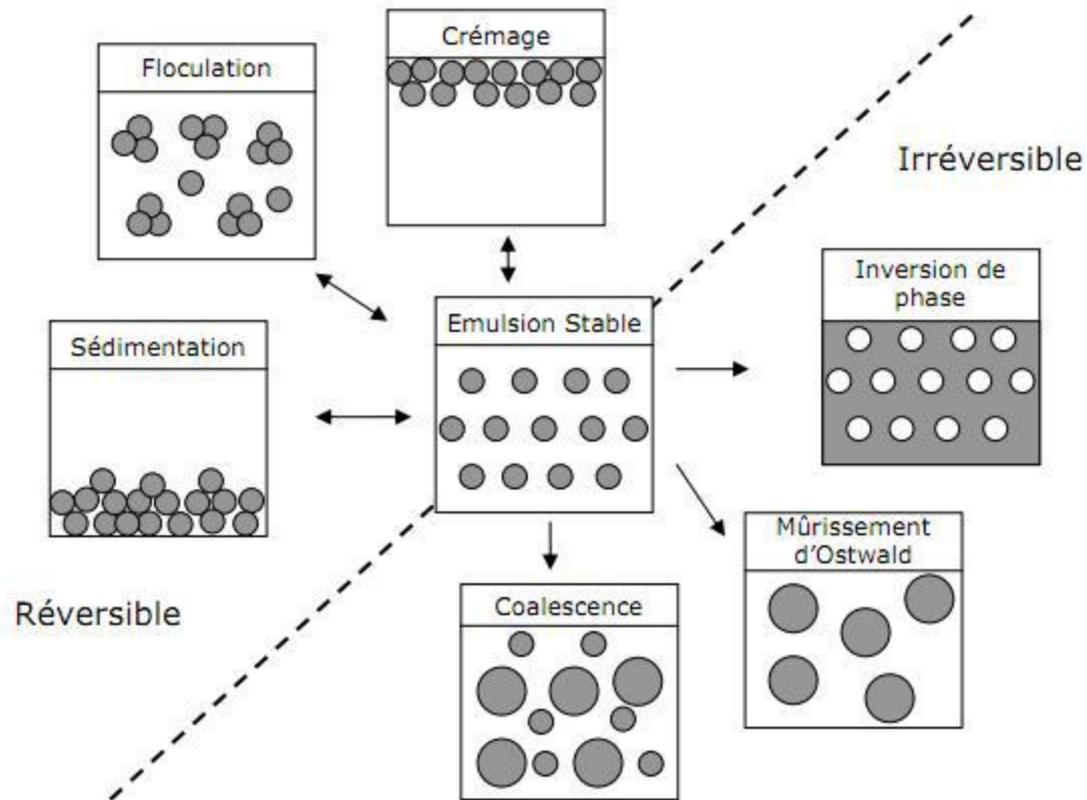


Figure II-5 : Mécanismes principaux de déstabilisation d'une émulsion[45]

1) Crémage et sédimentation

Ces phénomènes résultent de la différence de densité entre les phases. Sous l'influence de la pesanteur, la phase la plus dense se dirige vers le bas et la plus légère vers le haut. Ces processus sont réversibles, une simple agitation permet de redistribuer les gouttelettes dans la phase continue.

Le crémage : c'est la remontée à la surface d'un peu d'huile provenant de la phase dispersée.

La sédimentation : c'est la chute au fond du récipient des particules dispersées. Ce sont des ruptures réversibles ; une simple agitation permet de retrouver l'émulsion de départ.

2) Floculation

C'est un phénomène de formation d'agglomérats, génère par les forces d'attraction entre les

gouttes. En fonction de la distance entre les gouttes et de la profondeur du puits de potentiel, la floculation peut être réversible ou irréversible.

3) Coalescence

C'est le mécanisme de dégradation ultime d'une émulsion. Au cours de ce phénomène, deux ou plusieurs gouttes vont se fusionner pour former une goutte plus grosse réduisant ainsi l'aire interfaciale entre les deux phases. C'est la formation d'un amas dur au sein de l'émulsion. C'est une rupture irréversible car elle est due à une prolifération microbienne provoquée le plus souvent par une mauvaise conservation du produit.

4) Murissement d'Ostwald

C'est un processus irréversible. Les gouttes les plus petites disparaissent au profit des plus grosses par transfert de matière à travers la phase continue.

5) Inversion de phase

Ce phénomène est observé uniquement lorsqu'on rajoute trop d'huile dans l'eau, on obtient alors non plus des micelles d'huile dans l'eau, mais des micelles d'eau dans l'huile.[45]

II-4- Formulation des émulsions

II-4-1- Définition

Le choix des matières premières entrant dans la préparation des émulsions est conditionné par l'aspect sensoriel du produit fini. La stabilité est optimisée par le mélange de tensioactifs et/ou par le choix des polymères gélifiants ou épaississants.

La formule d'un cosmétique est la liste quantitative des ingrédients, exprimée en pourcentage en masse de chaque ingrédient. Quelquefois les formules sont exprimées en pourcentage volumique [46].

II-4-2- Types de formules

Trois types de formules sont souvent utilisés à savoir : la formule décroissante, la formule alphabétique et la formule technologique [46].

a) La formule quantitative décroissante

Dans cette formule, l'eau est souvent le premier ingrédient de la liste car le plus abondant. La formule est donnée de l'ingrédient le plus important en quantité, jusqu'au plus faible (> 1%). Lorsque les quantités sont égales, la catégorie chimique ou l'ordre alphabétique INCI (La nomenclature internationale des ingrédients cosmétiques), est utilisé pour différencier les ingrédients. Pour les ingrédients dont la quantité est inférieure à 1 %, l'ordre est indifférent. La formule qualitative doit figurer obligatoirement sur l'étiquetage.

b) La formule alphabétique

Les ingrédients contenus dans cette formule sont énoncés suivant l'ordre alphabétique.

c) La formule technologique

Les ingrédients sont énumérés selon leur ordre d'introduction dans le produit. Par exemple, dans une émulsion où l'on commence par la phase huile, on indique les corps gras, émulsionnants et additifs solides, dans l'ordre croissant des quantités en regroupant les espèces chimiques ou les ingrédients ayant des fonctions identiques, comme les cires puis les pâteux et enfin les liquides. Puis on mentionne la phase eau avec les émulsionnants, les gélifiants, les humectant, les additifs et l'eau (dans laquelle sont dissous les conservateurs) généralement introduite en dernier. Il peut y avoir une phase poudre à introduire dans l'émulsion finie, les actifs et le parfum sont introduits en dernier.[45]

Exemple : Pour une émulsion, on donne la formule décroissante suivante :

- Eau : 60 %
- Huile minérale : 15 %
- Huile végétale : 10 %
- Ester gras synthétique : Glycéryl monostéarate : 5 %
- Glycérol : 5 %
- Monostéarate de Sorbitanne polyéthoxylé 20 x (Montanox 60R) : 3 %
- Monostéarate de Sorbitanne (Montane 60R) : 2 %
- Conservateur : 0,2 %[45]

II-4-3- Procédés d'émulsification

Pour fabriquer les différents types d'émulsions, divers procédés sont utilisés. Les émulsifiassions peuvent s'effectuer par agitation mécanique (hélice, turbine,...) en cuve. Des homogénéiseurs hautes pressions sont parfois utilisés dans certains types de formulations. Néanmoins en cosmétique, certaines matières premières (parfums, molécules actives,...) exigent quelques précautions au moment de leurs introduction dans la formule en raison par exemple de leurs sensibilité à la température.

Au cours de la préparation d'une crème, de nombreuses phases doivent être préparées : phase grasse, la phase aqueuse et les conservateurs, les polymères hydrophiles (concentrés dans l'eau), les produits plus sensibles à la température comme les actifs ou les parfums (figure II-6). Ces phases doivent être introduites suivant un ordre et selon un protocole expérimental parfaitement optimisé afin de créer les microstructures recherchées dans le produit fini [45].

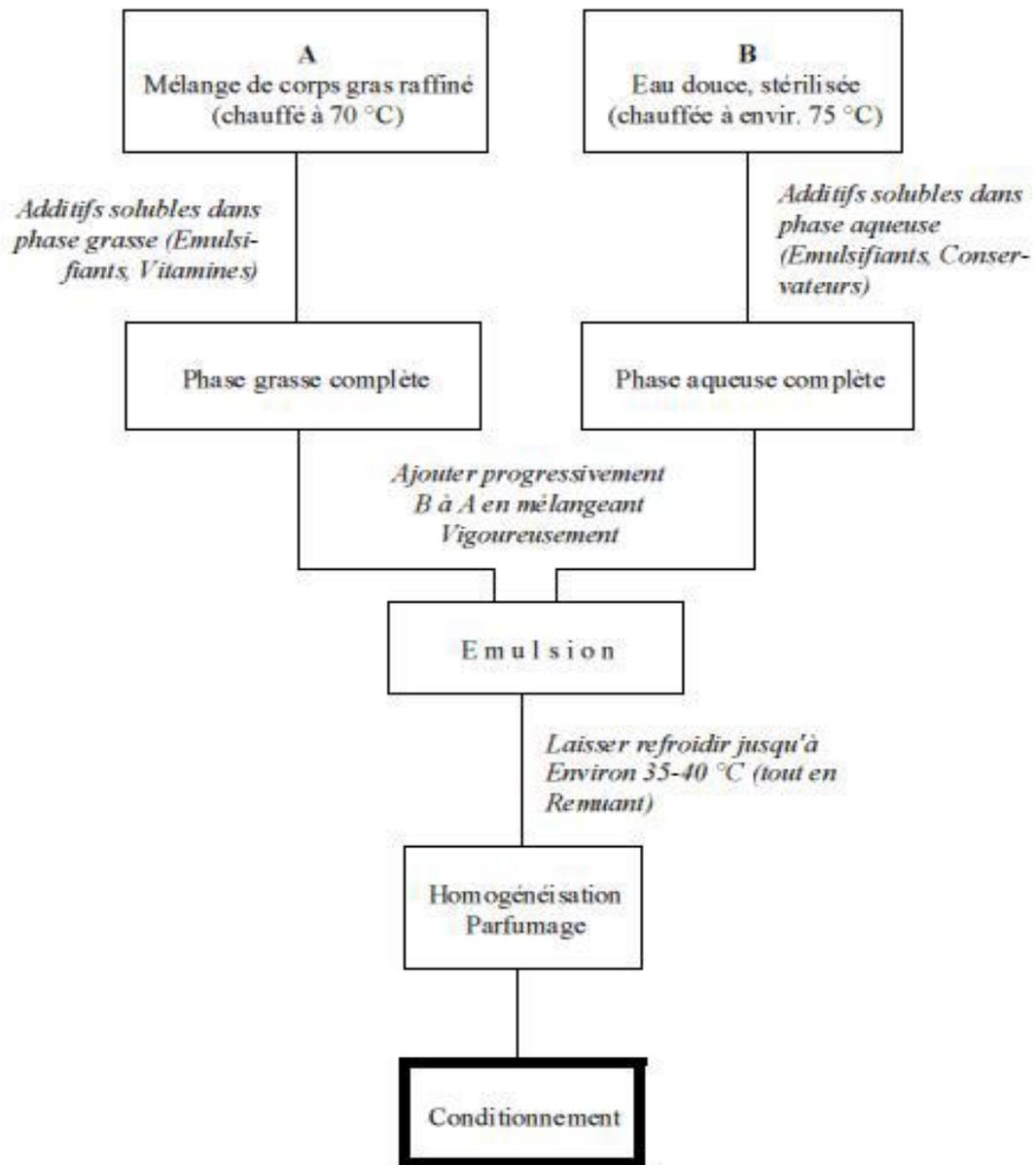


Figure II-6 : Principales étapes pour la fabrication des émulsions [45].

Chapitre III

Synthèse bibliographique

III-1-Synthèse bibliographique

Suite aux conséquences de la pandémie (covid 19) et durant notre période de confinement, nous nous sommes intéressées par la rédaction de cette partie nommée la synthèse bibliographique et cela dans le cadre de la réalisation de notre projet de fin d'étude. Notre synthèse repose sur les différentes applications des polysiloxanes dans les différents domaines en se basant essentiellement sur le domaine cosmétique.

Les silicones sont de superbes émoullients offrant un excellent glissement et peuvent se sentir comme de la soie sur la peau. Les silicones agissent également comme protecteur de la peau, conditionneur, film-ancien, hydratant, épaississant et émulsifiant. Une grande variété de siloxanes linéaires et cycliques peuvent maintenant être trouvés dans la plupart des produits de soins personnels. On estime que plus de 50 % de tous les nouveaux cosmétiques lancés au cours des 10 dernières années contiennent au moins un type de silicone [46].

En 2019, I Rodriguez et ses collaborateurs [47] ont été intéressés par l'étude de l'application de revêtements (super)hydrophiles dans les secteurs d'activité concernés par la buée, comme l'industrie alimentaire, l'utilisation de décharges de barrières diélectriques à pression atmosphérique (AP-DBD) exploitées sous une atmosphère contrôlée N_2/N_2O offre une alternative prometteuse aux techniques de dépôt conventionnelles pour la fabrication de revêtements anti-buile. À l'aide de cette approche de revêtement en une étape, quatre précurseurs de siloxane avec des structures différentes et un nombre différent de groupes Si-H et Si-CH₃; à savoir, 1,3,5,7-tétrathylcyclotetrasiloxane (TMCTS), octaméthylotetrasiloxane (OMCTS), 1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxane (TMDSO), et l'hexaméthyl-disiloxane (HMDSO) ont été déposés sur des échantillons de verre. En raison de leur comportement de mouillage extrême ($WCA < 5^\circ$), les lunettes enduites de TMCTS présentaient une excellente performance anti-buée, contrairement aux verres enduits OMCTS, TMDSO et HMDSO qui n'étaient pas résistants à la buée ($WCA \approx 80^\circ$). Associée à des fonctionnalités hydrophiles, telles que les groupes C single bond O, O double bond C single bond O et Si single bond OH, la rugosité de surface relativement élevée du verre recouvert de TMCTS, par rapport à celle du verre enduit OMCTS, TMDSO ou HMDSO, explique ses caractéristiques visuelles supérieures lorsqu'elle est exposée à la vapeur d'eau à 80 °C. Ces résultats ont montré que la structure cyclique de TMCTS en conjonction avec la réactivité élevée des liaisons Si-H est responsable de l'effet anti-buile observé.

En 2019, J. Rani Dekaa et ses collaborateurs [48] ont été intéressés par l'étude de la Conception, synthèse et caractérisation des électrolytes hybrides en forme de peigne et de polyéthermique pour les applications dans les dispositifs électrochimiques. Dans cette étude, des électrolytes de polymère solide (SPEs) en forme de polysiloxane et de polyéthédiamine sont mis au point par hydrosilylation et réactions sol-gel de polyméthylhydrosiloxane, allyltriéthoxysilane, bis(2-aminopropyl) polypropylène glycol-bloc-polyéthylène glycol-bloc-polypropylène glycol et (3-glycidoxypropyl) triméthoxysilane suivi du dopage LiClO₄. L'absence de fonctionnalité Si-H résiduelle dans FTIR et ²⁹Si CPMAS Les spectres de RMN confirment l'achèvement de la réaction d'hydrosilylation. La formation d'EPS en forme de peigne avec des épines dorsales de silicate est confirmée par la spectroscopie RMN à l'état solide ¹³C et ²⁹Si. La valeur de conductivité ionique maximale de 5,8×10⁻⁴ S cm⁻¹ est obtenue pour le SPE avec un rapport [O]/[Li] de 16 à 80 °C avec fenêtre de stabilité électrochimique atteignant jusqu'à 4,8 V. Le dispositif électrochromique fabriqué avec le SPE hybride de [O]/[Li]=16 démontre de bonnes valeurs de contraste électrochromique et de changement de densité optique de 49,3% et 0,39, respectivement, à une longueur d'onde de 550 nm. Les résultats montrent que les EPS en forme de peignes actuels ont le potentiel d'être utilisés dans divers dispositifs électrochimiques.

En 2018, T. Petrya et ses collaborateurs [49] ont évalué l'évaluation du risque de sensibilisation de la peau des polysiloxanes fonctionnels et des silanes dans le test SENS-IS dans le cadre d'un programme d'essai plus vaste, cette étude complète avec les données in vitro et in vivo disponibles avec des données dans le test SENS-IS, un modèle humain in vitro à base de peau 3D. L'essai SENS-IS a permis l'essai de tous les polysiloxanes fonctionnels et de silanes sans problèmes de solubilité ni limitations liés à la nature multi constituante des substances d'essai de qualité commerciale. Il semblait englober le métabolisme de la peau, un facteur qui ont été considérés important pour l'évaluation des risques de sensibilisation de la peau en particulier des siloxanes et silanes aminofonctionnalisés. Ces trois aspects techniques ont posé d'importants défis dans la première partie du programme in vitro ; Tests in vitro validés par l'OCDE. L'essai SENS-IS a donné des résultats prometteurs pour ce groupe de substances. À elle seule, c'était le modèle le plus performant, car il ne posait aucun problème technique avec l'essai et il correspondait à tous les résultats in vivo. Compte tenu de sa performance et de l'évitement de toute limitation due à l'absence de solubilité ou d'aspects de composition chimique. Les résultats ont montré que l'essai SENS-IS était un point de départ

approprié pour une stratégie intégrée de dépistage de la peau pour le groupe de polysiloxanes fonctionnels et de silanes.

En 2017, N Riehlea et ses collaborateurs[50] ont été intéressés par l'étude de l'influence du poids moléculaire de PDMS sur la transparence et les propriétés mécaniques des polysiloxane-élastomères mous pour l'application de lentille intraoculaire. Pour remplacer la lentille naturelle humaine après la chirurgie de la cataracte. Les PSU ont été synthétisés à partir de polydiméthylsiloxanes aminés (PDMS), 4,4' Méthylènebis(cyclohexylisocyanate) (H12MDI) et 1,3-Bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tétraméthylsiloxane (APTMS) par une voie de polyaddition en deux étapes. Un tel matériau doit être très transparent et doit présenter un module de Young faible et une excellente stabilité dimensionnelle. Polydiméthylsiloxanes dans la gamme de 3000–33.000 g·mol⁻¹ ont donc été préparés par anneau-chaîne-équilibre des octaméthylotétrasiloxane (D4) et APTMS afin d'étudier l'influence du poids moléculaire du segment doux sur les propriétés mécaniques et la transparence des élastomères PSU. 2,4,6,8-Tétraméthyl-2,4,6,8-tétraphénylootétrasiloxane(D4 Me, Ph) a été Co-polymérisé avec D4 afin d'ajuster l'indice de réfraction des polydiméthyl-méthyl-phényl-siloxane-copolymères à une valeur équivalente à une lentille naturelle humaine jeune. Des PSU très élastiques avec des valeurs d'élongation à rupture supérieures à 700% ont été préparés. PSU-élastomères, synthétisés à partir de Le PDMS des poids moléculaires jusqu'à 18 000 g·mol⁻¹ a montré des valeurs de transmission de plus de 90 % dans la plage du spectre visible. L'indice de réfraction du segment mou a été augmenté par l'incorporation de 14 mol % de méthyl-phényle-siloxane de 1,4011 à 1,4346 (37 °C). Le Module de Young des PSU-élastomères était d'environ 1 MPa et inférieur à 15 000 g·mol⁻¹. Des mesures d'hystérèses à 10 cycles ont été évaluées pour la stabilité mécanique des UFP à stress répété. Les valeurs d'hystérèses à 100% souche ont diminué de 32 à 2% (10ème cycle) avec l'augmentation du poids moléculaire de PDMS. En outre, l'hystérèse à 5% souche n'a été détectée que dans PSU-élastomères avec de faibles poids moléculaires PDMS. Enfin, les résultats préliminaires des tests in vitro de cytotoxicité sur un PSU-élastomère n'ont montré aucun effet toxique sur les cellules HaCat.

En 2017, K Mojsiewicz et ses collaborateurs [51] ont fait valoir d'examiner la littérature scientifique de 1944 à 2017 comme source d'information sur les raisons de l'intérêt accru pour les siloxanes (silicones). Non seulement le domaine de la recherche, mais d'abord, les changements dans la tendance des objectifs de recherche sont des questions importantes dans

l'évaluation. D'une part, les auteurs soulignent les propriétés uniques des siloxanes linéaires et cycliques, fournissant de nombreux exemples d'applications bénéfiques, et d'autre part, il y a quelques avertissements de surmonter la barrière de sécurité de leur présence dans l'environnement humain. L'analyse des résultats de la base de données SCOPUS, on peut soutenir que l'intérêt accru des scientifiques et des organismes gouvernementaux est particulièrement lié à l'analyse des siloxanes dans les échantillons biologiques et environnementaux. Cela est causé non seulement par l'utilisation généralisée de divers siloxanes dans les industries pharmaceutiques, médicales, cosmétiques et alimentaires, mais aussi par le contact direct de ces composés avec les tissus, ainsi qu'un accès accru aux connaissances et aux outils de recherche modernes qui ont développé la sensibilisation aux dangers. Le développement de méthodes de recherche permet non seulement une surveillance constante des concentrations de siloxanes progressivement plus faibles dans divers échantillons, mais aussi en raison de la spécificité de ces méthodes, il permet également d'identifier des composés de siloxane et l'évaluation de leurs effets sur l'homme et l'environnement. Cet article traite des questions de l'évolution de la conscience de l'exposition aux siloxanes en raison de leur synthèse accrue et de leur utilisation généralisée dans de nombreux domaines de la vie humaine, ce qui contribue à la pollution de l'environnement.

En 2016, Z Ren et ses collaborateurs [52] ont synthétisé les polysiloxanes pour les applications optoélectroniques. Les polysiloxanes ont fait l'objet de recherches approfondies sur l'optimisation des propriétés physiques et électroniques des semi-conducteurs de polymères organiques. Les polysiloxanes affichent leurs avantages, notamment une bonne solubilité dans les solvants organiques communs, une bonne capacité de formation de films, une juste adhérence à divers substrats et une excellente résistance aux dégradations thermiques, chimiques et irradiations. Dans cette revue, ont été concentrés sur les stratégies fondamentales de conception et de synthèse de la liaison des polysiloxanes avec des groupes organoélectroniques. La caractérisation des polysiloxanes sera brièvement introduite. Plus précisément, ont été résumés les progrès récents de l'utilisation des polysiloxanes comme diodes électroluminescentes organiques (OLED), cellules solaires, souvenirs électriques et matériaux cristallins liquides. Enfin, plusieurs perspectives relatives aux matériaux polysiloxanes pour les applications organoélectroniques sont proposées sur la base des progrès rapportés et de notre propre opinion.

En 2010, M Narisawa et ses collaborateurs [53] ont été intéressés par les applications des résines de silicone comme précurseurs en céramique, la dégradation thermique des silicones est classée en fonction de la structure de la chaîne principale et du processus d'expulsion d'oligomère, qui déterminent le rendement céramique résultant et la composition chimique. La décomposition à haute température de Si-O-C au-delà de 1400 °C dans une atmosphère inerte et la formation d'une couche protectrice de silice sur des surfaces matérielles supérieures à 1200 °C dans une atmosphère oxydative sont discutées du point de vue de la composition des matériaux Si-O-C. Des applications des résines pour les agents de liaison, comme matériaux de départ pour la céramique poreuse, sources matricielles avec imprégnation, filature de fibre et adhésions en céramique sont introduites. Le développement récent du processus d'addition d'agent de remplissage ou de liaison croisée aux composés de résine est également introduit. Ces composés de résine sont utiles pour obtenir des revêtements épais, des pièces MEMS et des céramiques en vrac, qui sont difficiles à obtenir par pyrolyse de précurseurs organométalliques simples sans additifs.

Conclusion

Les silicones sont très largement mises en œuvre dans les produits cosmétique. Elles sont en effet capables de plastifier une résine de laque, gainer la fibre capillaire, fixer efficacement la coiffure, apporter de la douceur, faciliter le démêlage ou conférer soyeux et brillance à la chevelure.

L'objectif de cette étude est la valorisation des produits à base de polysiloxane afin de les utiliser dans l'industrie des cosmétiques. Cette étude nous a permis de préciser l'effet des silicones dans les différentes formulations principalement celles des produits cosmétiques.

Suite aux conséquences de la pandémie (Covid 19), notre travail expérimental a été annulé par conséquent, il a été remplacé par une synthèse bibliographique, cette dernière a porté sur des travaux de recherches essentiellement basés sur l'application des polysiloxane dans différents domaines. En passant par les différentes méthodes de synthèse de polysiloxane qui sont obtenues par hydrolyse de composés chlorés ainsi leur polymérisation qui se fait en général par polycondensation. A l'aide de cette synthèse bibliographique, il a été constaté que :

- À l'aide d'une approche de revêtement en une étape, quatre précurseurs de siloxane avec des structures différentes ont été utilisées afin d'obtenir des lunettes, ces dernières basées sur les polysiloxane présentaient une excellente performance anti-buée, contrairement aux celles construites à base de verres,
- Des électrolytes hybrides en forme de peigne à base de polysiloxane ont été utilisés pour des dispositifs électrochimiques. Les résultats montrent que ces derniers actuellement ont le potentiel d'être utilisés dans divers dispositifs électrochimiques,
- l'étude de Influence du poids moléculaire de PDMS sur la transparence et les propriétés mécaniques des polysiloxane-élastomères mous pour l'application de lentille intraoculaire.

En perspective de cette étude, on peut citer :

- Réaliser la synthèse de polysiloxane à travers une polycondensation ensuite faire une caractérisation du polymère synthétisé à l'aide de différentes techniques telles que

l'infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) , analyse thermique (ATG) , diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB)etc,

- Réaliser l'étude de l'effet de polysiloxane sur la formulation d'un sérum en variant plusieurs paramètres afin d'obtenir les conditions optimales de formulation avec des bonnes propriétés sur la chevelure (comme c'était prévu pour cette étude), a l'entreprise ANDREA DOTTI (DRIOUCHE COSMETIQUES) Bou Ismail Tipaza.
- La présente étude a été programmée pour la formulation d'un serum, il est important de tester la présence de polysiloxane dans un autre produit cosmétique.

Reference bibliographiques

[1] Silicone hand cream from Revlon, Revlon Inc. 1956

[2] Soft Focus Anti-Aging Optical Effects. *Dow Corning*. [Online] [Cited: August 09, 2016.] <http://www.dowcorning.com/content/personal/personalskin/soft-focus.aspx>.

[3] Van Reeth, I. The Beauty of Silicone in Skin Care Applications. 2016. form 27-1624-01.

[4] Zhu, J., Van Reeth, I., Johnson, B. The Beauty of Silicone in Hair Care Application. 2015. form 27-1550-01.

[5] <https://cosmetiques.ooreka.fr>

[6] Dow Corning(r) HMW 2220 Non-Ionic Emulsion. *Dow Corning*. [Online] [Cited: August 09, 2016.] <http://www.dowcorning.com/content/personal/hmw-2220.aspx>

[7] Ghirardi, D., De Backer, G. Goodbye to Grease. *Soap, Perfumes & Cosmetics*. June 1993.

[8] Dow Corning(r) 3901 Liquid Satin Blend. *Dow Corning*. [Online] [Cited: August 09, 2016.] <https://www.dowcorning.com/content/personal/liquid-satin-blend.aspx>

[9] Dow Corning(r) 9506 Powder, Dow Corning(r) 9701 Cosmetic Powder, Dow Corning(r) EP-9801 Hydro Cosmetic Powder,. [Online] [Cited: August 09, 2016.] http://www.dowcorning.com/content/personal/ep_9801.aspx

[10] Dow Corning(r) 9509 Silicone Elastomer Suspension. [Online] [Cited: August 09, 2016.] <http://www.dowcorning.com/applications/search/default.aspx?R=1325EN>

[11] M Braden et JC Elliott : Characterization of the setting process of silicone dental rubbers. *J Dent Res* 1966 ; 45 : 1016-1023.

[12] Dow Corning(r) MQ-1600 Solid Resin, Dow Corning(r) 749 Fluid, Dow Corning(r) 593 Fluid

[13] Dow Corning(r) 680 ID Fluid, Dow Corning(r) 670 Fluid

[14] *Use of aqueous silsesquioxanes for providing body and volume effects from hair conditioners*. Thompson, B., Halloran, D., Vincent J. Yokohama : s.n., 1992.

[15] Van Reeth, I., More, M., Hickerson, R. *New Formulating Options with Silicone Emulsifiers*. Dow Corning paper. form 27-1082-01

[16] Dow Corning(r) ES-5600 Silicone Glycerol Emulsifier. *Dow Corning*. [Online] [Cited: August 09, 2016.] <https://www.dowcorning.com/content/personal/personalskin/ES-5600.aspx>.

[17] Delvalle, C., Scavuzzo, T., Delaunay, A., Sawayama, A., Tamura, S., Souda, T., Hori, S. *New formulations possibilities with a water-in-silicone emulsifier suitable for PEG-free systems*. 2014. form 27-1463A-01

[18] *Alkylmethylsiloxanes: a novel family of silicone organic hybrid polymers for the cosmetic industry*. LeGrow, G., Wilson, A., Harashima, A. Yokohama : s.n., 1992

[19] *Understanding the factors that influence the permeability of silicones and their derivatives*. Van Reeth, I., Wilson, A. 109, July 1994, *Cosmetics & Toiletries*, pp. 87-92.

[20] Dow Corning(r) 556 Cosmetic Fluid, Dow Corning(r) PH-1555 HRI Cosmetic Fluid.

[21] Dow Corning(r) CE-8411 Smooth Plus Emulsion; INCI: Bis-Diisopropanolamino-PG-propyl Dimethicone/Bis-Isobutyl PEG-14 Copolymer (and) Polysorbate 20 (and) Butyloctanol)

[22] Zhu, J., Johnson, J., Van Reeth, I. *The Beauty of Silicone in Hair Care Applications*. 2015. 27-1550-01

[23] *Color Lock in Hair Care*. Brewster, B. 3, March 2006, *Cosmetic & Toiletries*, Vol. 121, pp. 28-36

- [24] Gomes, A., Dias, T., Donolato, C. The use of silicones in hair colorant formulations. *Dow Corning publication*. 2000. form 27-055-01
- [25] Dow Corning(r) CB-3046 Fluid. *Dow Corning*. [Online] [Cited: August 09, 2016.] <http://www.dowcorning.com/content/personal/cb-3046.aspx>
- [26] ProtectTress. *Dow Corning*. [Online] [Cited: August 09, 2016.] http://www.dowcorning.com/content/personal/personalhair/heat_protection.aspx.
- [27] *Silicones for Hair Strenghtening*. Johnson, B., Swanton, B., Quackenbush, K. 3, 2007, *Cosmetics & Toiletries*, Vol. 122, pp. 59-66
- [28] *High Performance Silicones Offer New Solutions for Color Cosmetics*. Van Reeth, I. *Euro Cosmetics*, pp. 18-24
- [29] Colas, A., *Silicones: Preparation, Properties and Performance*. Dow Corning Life Sciences.
- [30] Cancouët, P. *Synthèses des silicones et polysiloxanes*. 2 novembre 2015, Extrait de thèse. Available from: http://www.atomer.fr/1/1_silicone.html.
- [31] Marina L. Jovanovic, et Al. , In vitro and In vivo percutaneous absorption of 14Coctamethylcyclotetrasiloxane (14C-D4) and 14C-decamethylcyclopentasiloxane (14C-D5). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2008. 50: p. 239–248.
- [32] Sante Canada, E.C., Évaluation préalable pour le Défi concernant l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4). 2008.
- [33] California Environmental Contaminant Biomonitoring Program, *Cyclosiloxanes* 2008.
- [34] Ambati, J., *Studies on silicon NMR characterization and kinetic modeling of the structural evolution of siloxane-based materials and their applications in drug delivery and adsorption*. 2011, University of Kentucky UKnowledge: Kentucky. p. 213.

[35] Tatsiana Dudzina, et Al., *Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in European cosmetics and personal care products: Prerequisite for human and environmental exposure assessment*. Environmental International, 2014. 62: p. 86-94.

[36] « Baures C ; Bedda S ; Garderes E ; Moreau L ; Raulot M » Les cosmétiques biologiques à la loupe, Mastère Management des Industries de Santé, Ecole Supérieure de Commerce de Toulouse, Juin 2009 ; P 6-7.

[37]« Le marché des cosmétiques » article sur : <http://www.rehn-asso.superdoc.com/Documents/pdf>

[38] « Faites vous-mêmes vos produits de beauté » article sur : http://www.asefasso.fr/attachments/1197_Recettes%20cosm%C3%A9tique%20bd.pdf

[39] article sur : <http://site.iugaza.edu.ps/mlaqqan/files/2012/04/Api20E1.pdf>

[40] « J. L Avril, H. Dabernat, F. Denis, H. Monteil » Bactériologie clinique ; édition ellipses 2eme édition ; P 27.

[41] Allouche J., 2003. Développement de nouvelles méthodes pour l'élaboration d'émulsions multiples Eau/Huile/Eau. Thèse doctorat en Sciences de l'institut national polytechnique de Lorraine, France, 175p.

[42] Mahieu V. et Moucheron C., 2003. La chimie des produits cosmétiques. Atelier de chimie. CUDEC, les Cahiers du CeDoP, 29p.

[43] Bognolo G.,2013. Tensioactifs non ioniques : Mise en oeuvre industrielle. In Techniques de l'ingénieur. Genie des procedes J2265, 1-9.

[44] Guery J., 2006. Emulsions doubles cristallisables : Stabilité, encapsulation et relargage. Thèse doctorat de l'université Paris VI. France, 178p.

[45] Salager J.I. et Anton R., 2006. Formulation des émulsions par la méthode du HLD. In

Techniques de l'ingénieur. Genie des procedes J2, Chapitre 158, 1-16.

[46] Nazir, H., Zhang, W., Liu, Y., Chen, X., Wang, L., Naseer, M.M., et al., 2014. Silicone oil emulsions: strategies to improve their stability and applications in hair care products. *Int. J. Cosmet. Sci.* 36, 124e133. <https://doi.org/10.1111/ics.12104>.

[47] Global Silicones Council, 2016. Socio-economic Evaluation of the Global Silicones Industry Final Report. Available at: <https://sehsc.americanchemistry.com/Socio-Economic-Evaluation-of-the-Global-Silicones-Industry-Final-Report.pdf>. Glover, D., 1997. Alkylmethylsiloxanes: a family of functional siloxanes for color cosmetics and personal care. *Soap Cosmet.* 73, 54e57.

[48] Center for Devices and Radiological Health, U.S. Food and Drug Administration, 2011. FDAupdate on the safety of silicone gel-filled breast implants. Available at: <https://www.fda.gov/downloads/MedicalDevices/ProductsandMedicalProcedures/ImplantsandProsthetics/BreastImplants/UCM260090.pdf>.

[49] Lampert, F.M., Schwarz, M., Grabin, S., Stark, G.B., 2012. The “PIP scandal” – complications in breast implants of inferior quality: state of knowledge, official recommendations and case report. *Geburtshilfe Frauenheilkd.* 72, 243e246. <https://doi.org/10.1055/s-0031-1298323>.

[50] Leckenby, J., Chana, J., Harrison, D., Grobbelaar, A., 2016. Poly Implant Prothèse™ (PIP) experience in the United Kingdom: a prospective cohort study into the accuracy of diagnostic imaging findings in comparison to operative findings of 1029 implants. *J. Plast. Reconstr. Esthet. Surg.* 69, 446e451. <https://doi.org/10.1016/j.bjps.2016.01.015>.

[51] Beretta, G., Malacco, M., 2013. Chemical and physicochemical properties of the high cohesive silicone gel from Poly Implant Prothèse (PIP) breast prostheses after explantation: a preliminary, comparative analytical investigation. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 78e79, 75e82. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.01.040>.

[52] Beretta, G., Panseri, S., Manzo, A., Hamid, R., Richards, A., Malacco, M., 2014. Analytical investigations on elastomeric shells of new Poly Implant Proth_ese (PIP) breast and from sixteen cases of surgical explantation. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 98, 144e152. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.05.017>.

[53] Beretta, G., Richards, A., Malacco, M., 2013. Chemical and biochemical composition of late periprosthetic fluids from women after explantation of ruptured Poly Implant Proth_ese (PIP) breast prostheses. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 84, 159e167. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.06.003>.

[54] Starch MS. Personal-care emulsions comprising a siloxane-oxyalkylene copolymer; 1982.

[55] Bajaj P. Finishing of textile materials. *J App Polym Sci* 2000;83(3):631–59.

[56] Seiji I, Yoshihiro K. Color deepening agent for fibers, color deepening method and fibers. 2004-10-28.

[57] Anthony J, O'Lenick J, Terminal substituted silicone fatty esters September 16, 1991, 1993.

[58] Purohit Parag, Somasundaran P, Kulkarni R. Study of properties of modified silicones at solid–liquid interface: Fabric-silicone interactions. *J Colloid Interface Sci* 2006;298(2):987–90 (15 June).

[59] Morita Y, Kobayashi K, Tachibana R. Silicone oil emulsion of silicone oilcontaining crosslinked particles, compositions, and their manufacture.(1999).

[60] J.Natti J, Schroeder WT. Silicones as lubricants for pea-seed protectants. *Plant Dis Rep* 1955;39:909–13.

[61] T.K. Law, AT . Florence and TL. Whateley, *Colloid Polym . Sci*, 264(1986)167.

[62] J .A. Omotosho, T.K . Law, T.L. Whateley and AT. p . Florence, Colloids Surfaces, 20 (1986) 123 .

[63] J.A. Omotosho, Int. J. Pharm, 62 (1990) 81 .

[64] S. Zheng, R.L. Beissinger and D .T. Wasan, J. Colloid Interface Sci, 122 (1991) 72 .

[65] AT. Florence and D . Whitehill, J . Colloid Interface Sci, Amsterdam, 1987 . 79 (1981) 243 .

[66] Y. Sela, S . Magdassi and N. Garti, Colloid Polym . Sci. in press .

[67] H. Finkelmann, B. Luhmann and G. Rehage, Colloid Polym . Sci., 260 (1982) 56 .

[68] H. Finkelmann, B. Luhmann and G . Rehage, Angew . Makromol. Chem., 123 (1984) 217.