

# Contribution à la lubrification des couches de p(MPC) greffées ou adsorbées sur UHMWPE

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence des conditions de greffage de la couche de p(MPC) sur substrat de UHMWPE afin de mieux comprendre sa contribution dans les différents mécanismes de lubrification supposés dans le chapitre antérieur. En particulier, nous avons :

- préparé des échantillons greffés de p(MPC) sous différentes conditions de traitements physico-chimiques de surface (en utilisant ou non le photosensibilisateur Bp introduit par trempage à l'acétone)
- préparé des échantillons greffés de p(MPC) sous différentes conditions de température afin de contrôler la polymérisation du p(MPC) en solution et par conséquent mieux contrôler la viscosité de la partie adsorbée du p(MPC) ;
- utilisé un lavage poussé des échantillons après greffage en utilisant un extracteur de Soxhlet (comme décrit dans le chapitre 3) afin d'enlever la partie p(MPC) adsorbée de la couche greffée.
- analysé le comportement tribologique des substrats UHMWPE modifiés par le p(MPC) avant et après extraction au Soxhlet, mais aussi en rajoutant des lubrifiants à base de gel p(MPC) (surnageant de la réaction de polymérisation) pour voir si le comportement d'avant extraction pouvait être retrouvé.

Tous ces essais ont été réalisés sur des substrats de UHMWPE polis par le polissage de type C tel que décrit au chapitre 5. En parallèle, comme il a été montré que dans un modèle de contact sain verre/pHEMA [Trunfio-Sfarghiu'08] [Mirea'13], l'incorporation de bicouches lipidiques ou de gel synovial reconstitué à base de vésicules lipidiques incorporant de l'acide hyaluronique (HA) réduit énormément le coefficient de frottement : nous avons donc également testé le rôle d'un tel fluide synovial (FS) reconstitué sur notre contact modèle à base de UHMWPE greffé avec du p(MPC) (polissage de type A).

La principale conclusion de ce chapitre est qu'il existe deux types de couche p(MPC) : la première de faible épaisseur (150~200 nm) est ancrée de façon covalente au substrat mais ne recouvre pas les rugosités caractéristiques de ce dernier, elle n'a qu'un faible rôle lubrifiant; la seconde est plus épaisse (1~2  $\mu\text{m}$ ), elle est adsorbée et fortement liée à la première et peut avoir, tant qu'elle résiste au frottement, un fort caractère lubrifiant.

## **6.1. Multi-Analyse des couches de p(MPC) en fonction des conditions de greffage avant Soxhlet**

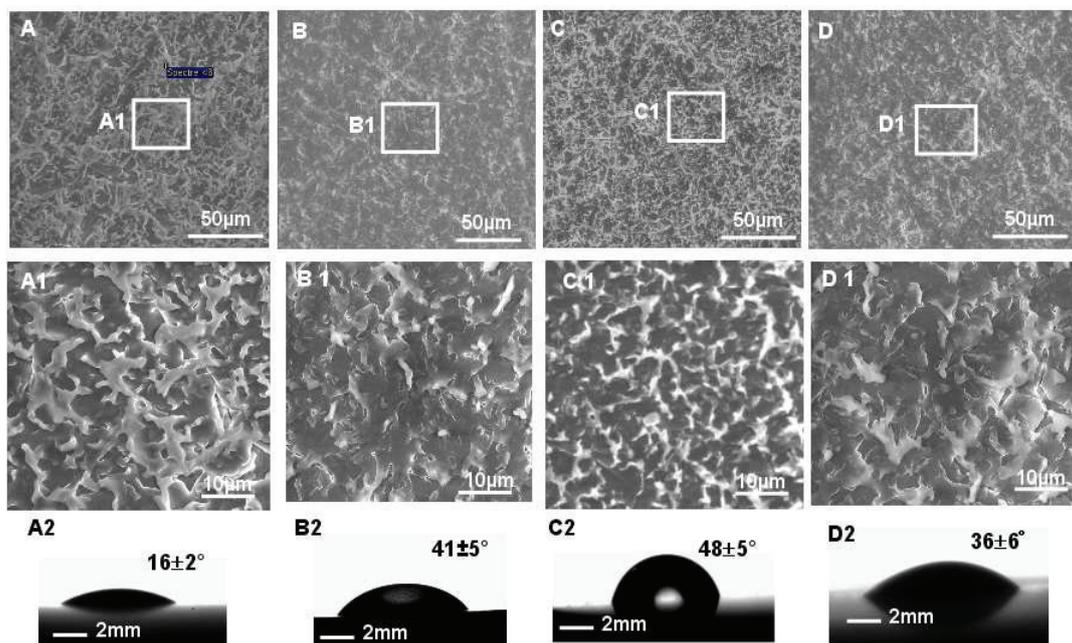
Nous avons réalisé une analyse de la qualité structurale, mécanique et tribologique (multi-analyse) en fonction des conditions de greffage. Plus exactement, nous avons étudié l'influence du traitement acétone/Bp et de la température sur les propriétés morphologiques, mécaniques et tribologiques des couches de p(MPC) formées sur le substrat UHMWPE avant extraction Soxhlet. Dans la section suivante 6.2, nous étudierons les quatre mêmes échantillons après extraction Soxhlet. Ces quatre échantillons sont notés : (A) UHMWPEab-p(MPC) 25°C préparé en utilisant le traitement **ab** et avec contrôle de la température (à 25°C) ; (B) UHMWPEab-p(MPC) 60°C préparé en utilisant le traitement **ab** et sans contrôle de la température (mesurée autour de 60°C) ; (C) UHMWPE-g-p(MPC) 25°C préparé sans traitement **ab** et avec contrôle de la température et (D) UHMWPE-g-p(MPC) 60°C préparé sans traitement **ab** et sans contrôle de la température.

### **6.1.1. Morphologie des échantillons greffés**

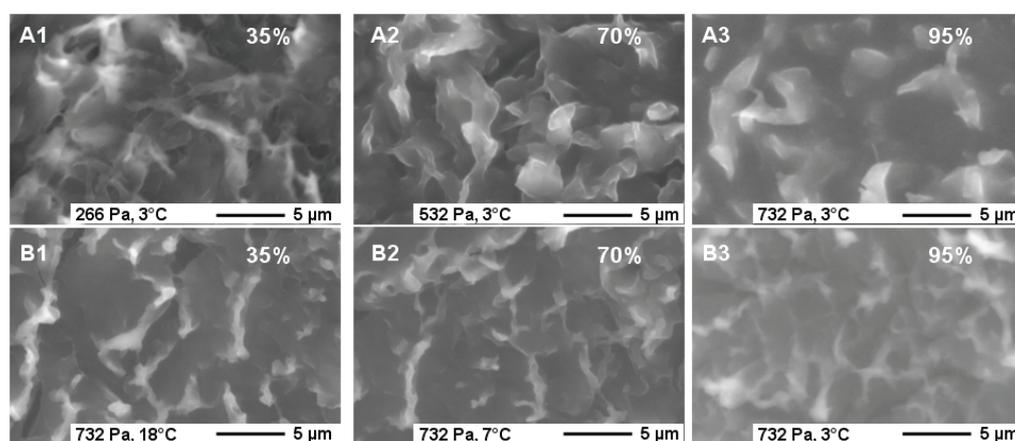
**La micro-morphologie** des quatre types de greffage p(MPC) sur UHMWPE et les mesures de mouillabilité, présentées sur la figure 6.1, montrent que malgré un aspect morphologique similaire, on observe des caractéristiques de mouillabilité légèrement différentes. L'échantillon le plus hydrophile est le UHMWPEab-p(MPC) 25°C, suivis des échantillons UHMWPEab-p(MPC) 60°C, UHMWPE-g-p(MPC) 60°C, UHMWPE-g-p(MPC) 25°C; mais ces trois derniers échantillons présentent des valeurs d'angle de contact comparables à la vue de leurs écart-types. Si on compare les deux échantillons préparés alors que la température était contrôlée (25°C), on remarque que l'échantillon ayant subi un traitement **ab** présente des îlots clairs et plus grands (Fig. 6.1 A1) que celui n'ayant pas subi le traitement **ab** (Fig. 6.1 C1). Ceci pourrait être dû à un greffage plus dense sur l'échantillon ayant eu un traitement **ab** ce qui est en accord avec la chimie du greffage qui prévoit sur ce type d'échantillon plus de radicaux libres, issus de l'action sur le substrat du photosensibilisateur, susceptibles d'amorcer le greffage. D'autre part, ce constat pourrait expliquer la baisse de l'angle de contact dans le cas où les grands îlots sont présents (avec traitement **ab**) car il a été montré comme dans le cas de la super-hydrophobie qu'une grande rugosité de surface combinée à une forte hydrophilie peut induire un caractère super-hydrophile.

Par contre, ces analyses ont été faites en atmosphère sèche (5% d'humidité durant l'imagerie ESEM). Etant donné que les couches p(MPC) ont une très grande affinité pour l'eau, la morphologie de ces couches peut changer en fonction de l'humidité ambiante. Pour cela, nous avons regardé l'influence de l'humidité par ESEM en utilisant une platine Peltier permettant le contrôle de la température lors de l'observation. En faisant varier la pression dans la chambre ESEM, le taux d'humidité autour des échantillons varie. Malheureusement, par manque de temps tous les échantillons n'ont pu être observés, ainsi seulement les échantillons greffés à température non contrôlée ont pu être étudiés (Fig 6.2) avec une variation de l'humidité entre 35% et 95%. On remarque un gonflement des zones plus claires avec l'augmentation de l'humidité ce qui donne l'impression d'avoir un film épousant les rugosités du substrat UHMWPE à l'état plus sec (Fig. 6.2 A1, B1). A l'état plus hydraté (A3, B3), on a l'impression de voir des "amas flottants". On remarque aussi une différence entre l'échantillon obtenu avec traitement **ab** (Fig. 6.2 A1-A3) pour lequel le gonflement des amas

semble plus important avec le taux d'humidité, par rapport à l'échantillon obtenu sans traitement *ab* (Fig. 6.2 B1-B3).



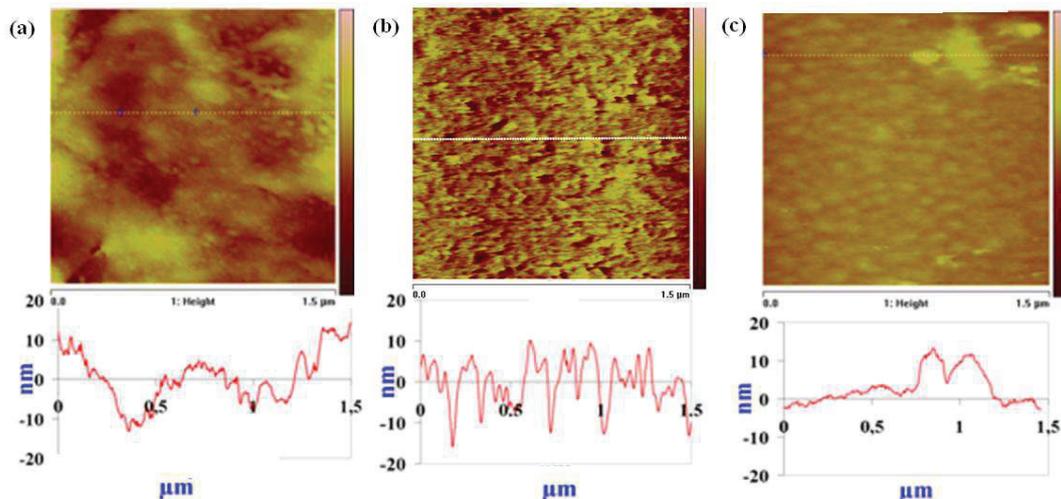
**Figure 6.1.** Morphologie par microscopie ESEM en atmosphère sèche (5% d'humidité) de quatre types de greffage p(MPC) sur polyéthylène avant extraction Soxhlet: (A) UHMWPEab-p(MPC) 25° (B) UHMWPEab-p(MPC) 60°; (C) UHMWPE-g-p(MPC) 25° (D) UHMWPE-g-p(MPC) 60° ; (A1-D1) Agrandissement des régions encadrées en (A-D) ; (A2-D2) Mesures d'angle de contact statique avec de l'eau ultra pure (valeurs indiquées : moyenne  $\pm$  écart-type).



**Figure 6.2.** Imagerie ESEM avant extraction Soxhlet des échantillons UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C (A1-A3) et UHMWPE-g-p(MPC) 60°C (B1-B3) en fonction du taux d'humidité (indiqué sur chaque image).

Comme on l'a fait remarquer au chapitre 4, l'imagerie AFM en mode liquide de ces couches très molles, même en mode tapping, est délicate. On peut malgré tout s'apercevoir que la morphologie des substrats greffés (Fig. 6.3) est beaucoup plus lisse que le substrat UHMWPE de référence (Fig. 4.2a-b). Les valeurs des rugosités RMS sont autour d'une dizaine de nanomètres. L'échantillon *ab* greffé avec contrôle de température (25°C, Fig. 6.3b)

semble comme le suggéraient les images ESEM posséder des rugosités à plus petites longueurs d'onde que l'échantillon greffé sans contrôle (Fig. 6.3a).

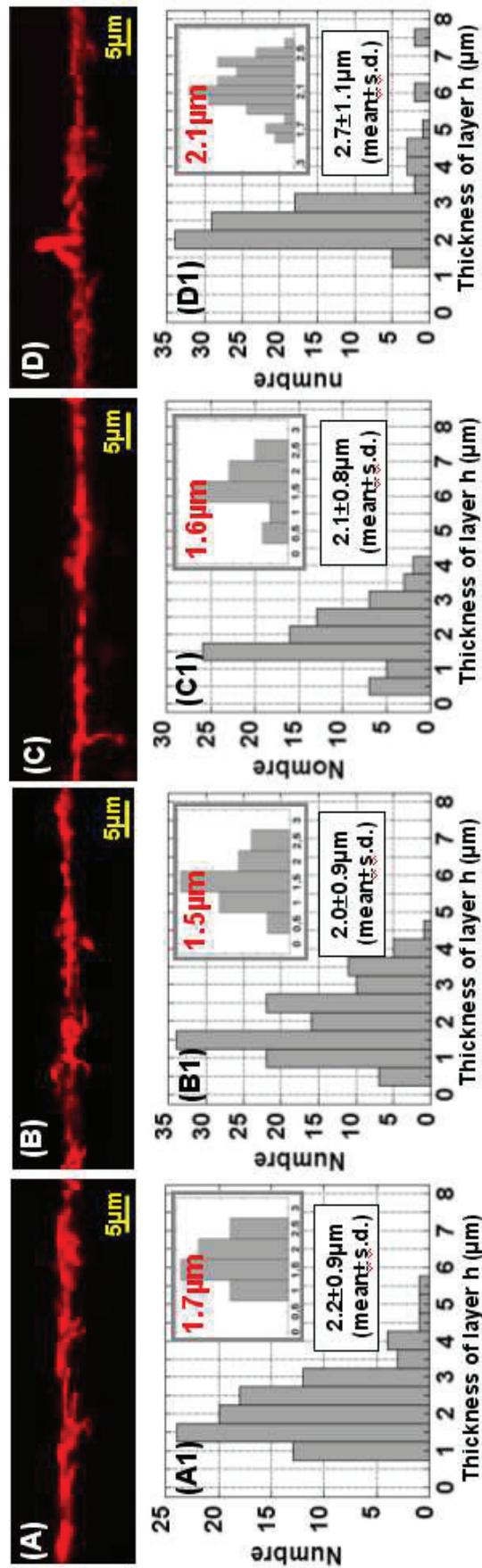


**Figure 6.3.** Imagerie AFM de trois types d'échantillons greffés et profils correspondants avant extraction Soxhlet: (a) UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C; (b) UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C; (c) UHMWPE-g-p(MPC) 60°C.

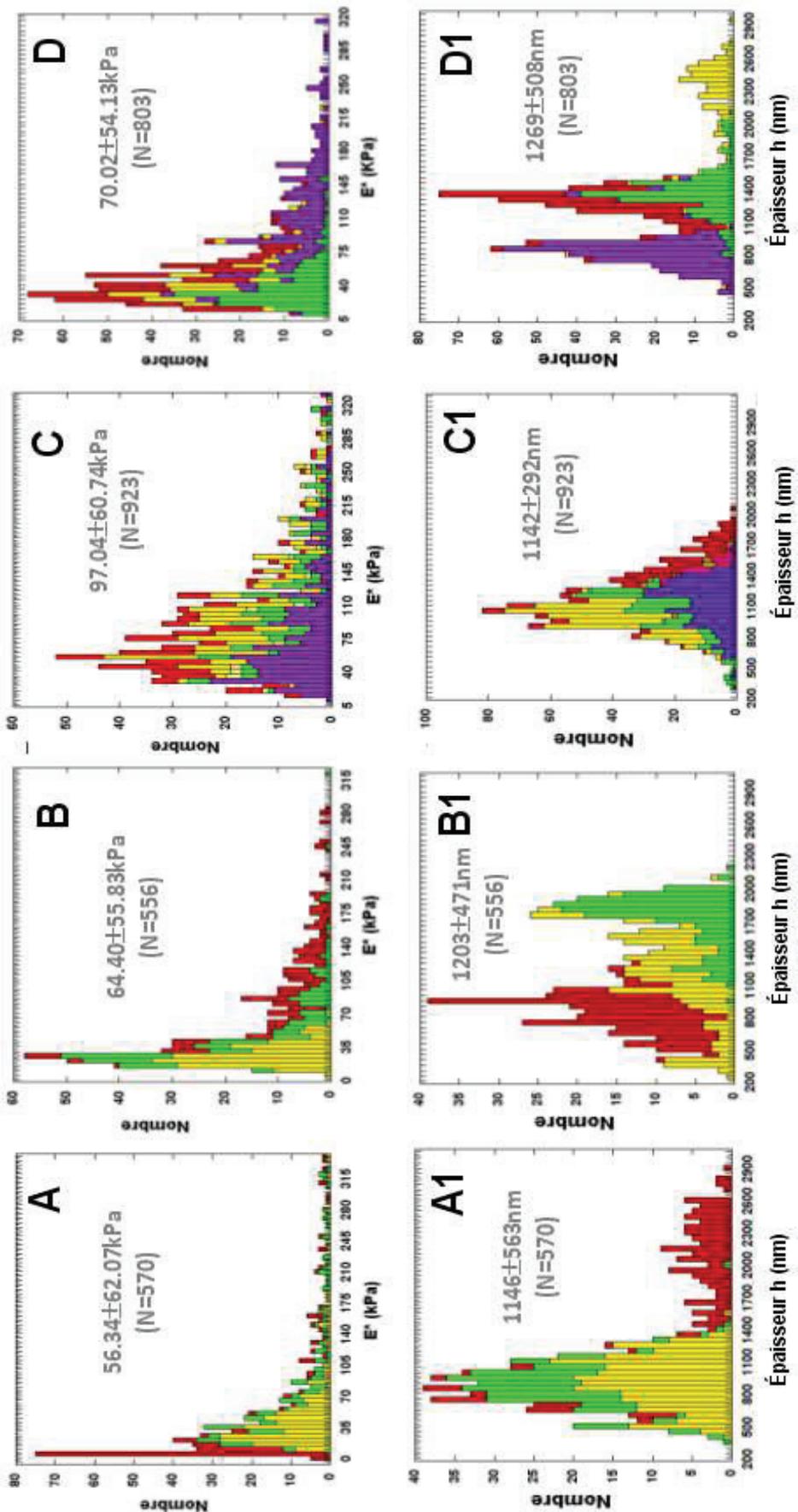
### 6.1.2. Mesure de l'épaisseur et de la rigidité des échantillons greffés

Afin d'analyser les variations des **épaisseurs des couches p(MPC)** obtenues avec ou sans contrôle de température et avec ou sans traitement *ab*, des cryocoupes et des observations en microscopie confocale ont été effectuées en respectant le protocole décrit dans les chapitres 3 et 4. Les résultats synthétisés sur la figure 6.4 (A-D) montrent que les morphologies typiques des coupes sont assez similaires ainsi que les valeurs des épaisseurs mesurées (moyenne  $\pm$  écart-type) (A1-D1). L'épaisseur moyenne, mesurée par cette méthode, est d'environ 2  $\mu\text{m}$  pour ces quatre échantillons sans effet notable ni du traitement *ab* ni de la température. Les grandes valeurs de l'écart-type indiquent une hétérogénéité importante de l'épaisseur de la couche. Etant donné que la course du piézo-électrique AFM utilisé pour les mesures de nano-indentation est de 2.6  $\mu\text{m}$ , nous avons aussi recalculé les valeurs moyennes issues des images confocales sur l'intervalle 0-2.6  $\mu\text{m}$ . Les valeurs moyennes sont alors autour de 1.7  $\mu\text{m}$ .

L'épaisseur et la rigidité de ces couches ont été sondées par des mesures de nano-indentation par AFM avec le protocole décrit dans les chapitres 3 et 4. La figure 6.5 montre les histogrammes des résultats du module d'Young apparent  $E^*$  et de l'épaisseur  $h$  de la couche de p(MPC) pour différentes zones (différentes couleurs) et différents échantillons. La gamme des épaisseurs mesurées varie entre 200 nm et 2600 nm en accord avec la mesure par microscopie confocale et dépend fortement des différentes zones sondées. Le module d'Young apparent de la couche varie entre quelques kilopascals et  $\sim 300$  kPa. Les valeurs moyennes de ces deux quantités (épaisseur et module d'Young apparent) sont sensiblement identiques pour l'ensemble des conditions à la vue des barres d'erreur (voir valeurs sur chaque histogramme de la figure 6.5 et résumées plus loin dans le tableau 6.3). Les épaisseurs moyennes reportées sont d'environ 1.2  $\mu\text{m}$ .



**Figure 6.4.** (a-b) Images en microscopie confocale de cryocoupes de substrat de UHMWPE greffés avec du p(MPC) avant extraction Soxhlet: (A) UHMWPEab-g-MPC 25°C (B) UHMWPEab-g-MPC 60°C, (C) UHMWPE-g-MPC 25°C (D) UHMWPE-g-MPC 60°C. L'eau (en haut des images) et le substrat UHMWPE (en bas des images) sont non fluorescents, la couche marquée à l'aide de la rhodamine 6G fluorescente apparaît en rouge. (A1-D1) Analyse statistique des épaisseurs extraites d'environ dix images confocales, soit une longueur totale sondée de 1 mm de la couche p(MPC) pour chaque type d'échantillon; les valeurs indiquées sur chaque histogramme sont moyenne  $\pm$  écart-type.



**Figure 6.5.** Histogrammes du module d'Young apparent  $E^*$  (A-D) et de l'épaisseur  $h$  de la couche (A1-D1) avant extraction Soxhlet. La statistique résulte de l'analyse de certaines de courbes d'indentation. (A, A1) UHMWPE-g-p(MPC) 25°C, (B,B1) UHMWPE-g-p(MPC) 60°C, (C,C1) UHMWPE-g-p(MPC) 25°C, (D,D1) UHMWPE-g-p(MPC) 60°C. Chaque couleur correspond à une région particulière séparée des autres régions d'environ 1 mm sur l'échantillon. La gamme d'épaisseur de film mesurée est assez hétérogène en fonction de la zone mesurée entre 200 et 2600nm. Les valeurs indiquées sur chaque histogramme sont la moyenne  $\pm$  l'écart-type.

### 6.1.3. Propriétés tribologiques

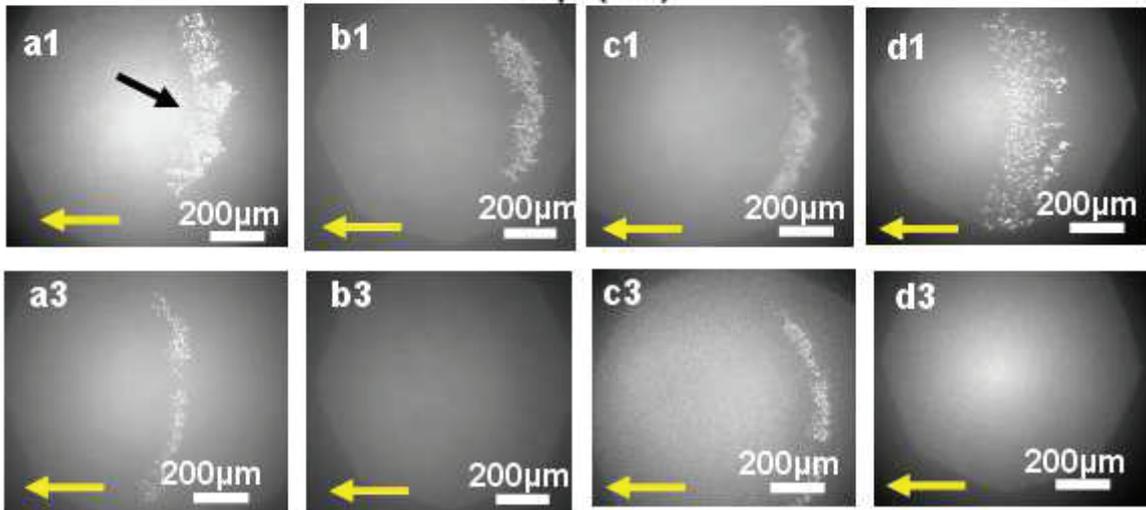
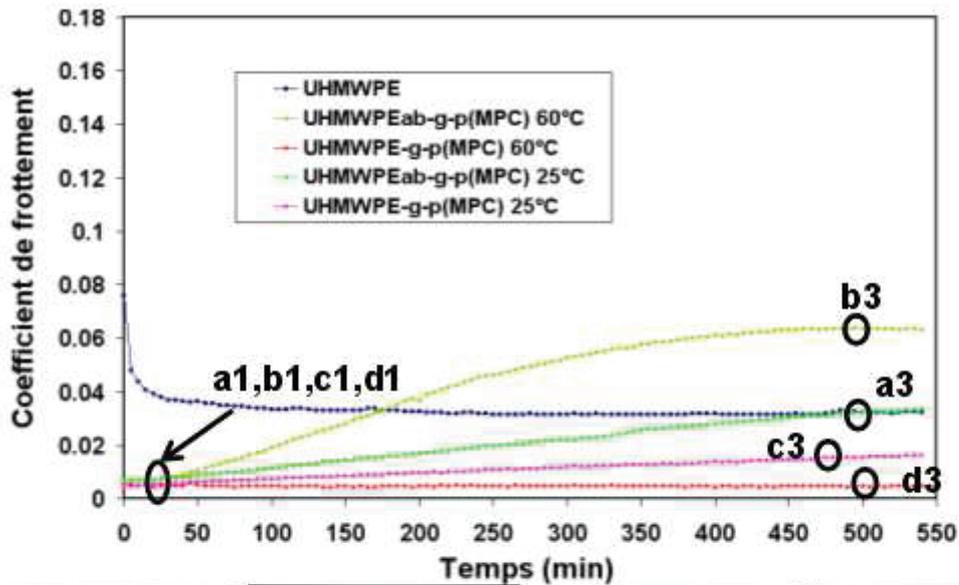
Les études tribologiques de ces quatre types de couche de p(MPC) ont été effectuées dans des conditions similaires à celles décrites dans le chapitre 5 (surfaces UHMWPE planes, contre-face en verre bombé, pression de contact 10 MPa, vitesse relative 0.5mm/s, solution saline 150 mM NaCl tamponné TRIS à pH 7.4, temps total de frottement 9 h).

La figure 6.6 montre l'évolution du coefficient de frottement pour les quatre types de surfaces de UHMWPE greffées par rapport à la surface référence UHMWPE non greffée (en bleu). Toutes les valeurs des coefficients de frottement  $\mu$  sont très faibles durant les 30 premières minutes ( $\mu < 0.01$ ) pour augmenter progressivement et se stabiliser à des valeurs différentes après 9 h de frottement : ces valeurs sont très inférieures à celle de la référence en UHMWPE lorsque le greffage s'effectue sans *ab*, et sinon sont supérieures ou égales.

L'échantillon UHMWPE-g-p(MPC) 60°C présente un coefficient réellement bas et stable durant les 9 h (voir aussi Fig. 6.17 la même courbe avec une échelle plus dilatée). Ce comportement a été reproduit trois fois sur le même type d'échantillon. **Avant d'en discuter l'origine, on peut donc affirmer pour la première fois dans ce manuscrit, que le greffage p(MPC) permet de réduire significativement le coefficient de frottement par rapport au substrat référence de UHMWPE.** A l'inverse, l'échantillon UHMWPEab-g-MPC 60°C présente un coefficient de frottement initialement bas mais qui se dégrade très vite et dépasse la référence après 3 h de frottement. Ce comportement a lui aussi été reproduit trois fois sur le même type d'échantillon. Ces deux courbes extrêmes sont évidemment statistiquement différentes entre elles, et sont également statistiquement différentes des deux autres conditions de greffage réalisé à température contrôlée. Ces deux autres conditions (courbes verte – a et rose – c sur la Fig. 6.6) ne sont pas statistiquement différentes entre elles à cause de la faible statistique (voir plus loin dans le tableau 6.2, colonne avant Soxhlet, moyennes, écarts types et nombre d'essais).

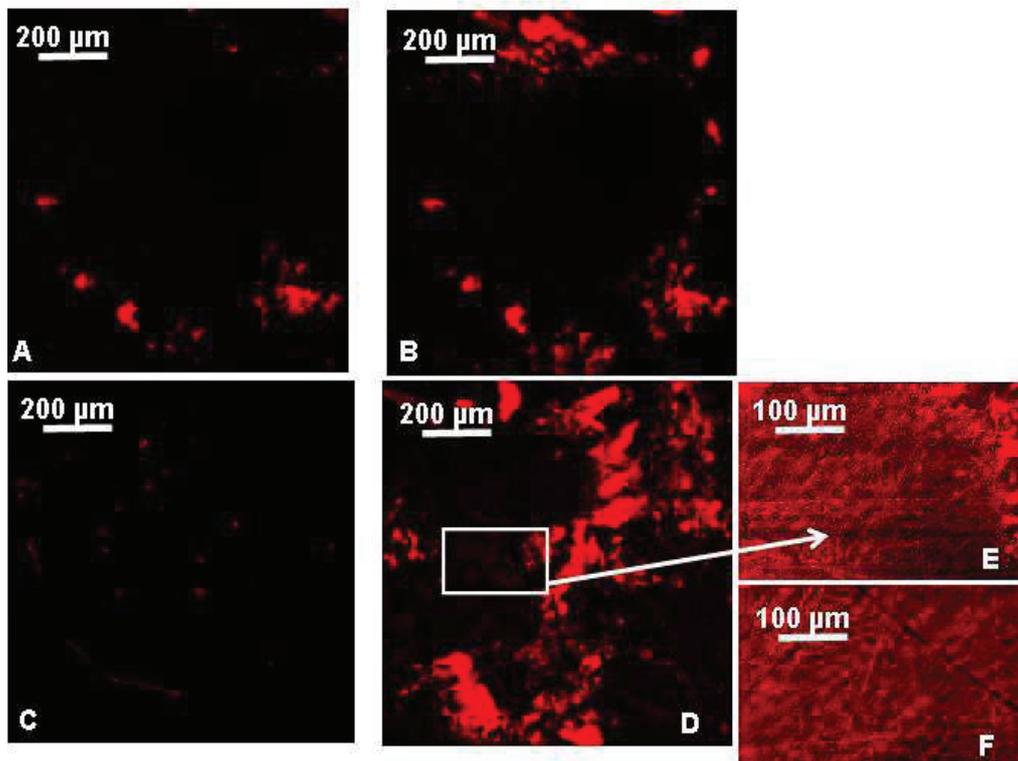
Malgré des évolutions différentes du coefficient de frottement les images de visualisation *in situ* du contact par microscopie optique ne montrent pas de différences significatives pour les quatre échantillons greffés :

- Du début à la fin (9 h) de l'expérience, on ne voit pas les traces de polissage de substrat l'UHMWPE (Fig. 6.6 a1-d1, a3-d3) vraisemblablement à cause de la grande épaisseur de la couche p(MPC) qui résiste bien au frottement sans grande dégradation.
- Sur les quatre échantillons, on remarque le marquage lumineux en bordure de contact (par exemple flèche noire Fig. 6.6 a1 mais aussi visible en b1-c1) dû à la présence d'une couche épaisse de p(MPC) qui a tendance à s'accumuler à la rentrée du contact, s'étaler en contact et disparaître en sortie du contact. Cet effet lubrifiant semblable à l'« effet coin d'huile » a déjà été décrit au chapitre 5. Au cours de cette accumulation, la couche lubrifiante s'étale et se réorganise ce qui fait que le marquage lumineux diminue vers la fin du frottement pouvant même disparaître pour les échantillons greffées à 60°C (Fig. 6.6 b3,d3). Cette disparition du marquage lumineux pourrait être due à des amas lubrifiants de p(MPC) plus ou moins volumineux (poids moléculaire dépendant de la température de polymérisation) qui, une fois sortis de la couche p(MPC), n'arrivent plus à ré-entrer, étant dégradés par frottement et éjectés hors du contact.



**Figure 6.6.** Analyse tribologique *in situ* avant extraction Soxhlet. En haut: évolution des coefficients de frottement mesurés pendant 9 h pour les 4 types d'échantillons UHMWPE avec greffage p(MPC) par rapport à la référence UHMWPE sans greffage. En bas : visualisation par microscopie optique du bord du contact pour différents temps et échantillons indiqués sur la courbe supérieure. La flèche noire pointe vers des amas de p(MPC) en bord de contact. La flèche jaune représente la direction et le sens de frottement au moment où est prise l'image. L'image a été volontairement très contrastée pour faire apparaître les détails au centre si bien qu'on ne voit parfois pas nettement le diaphragme de champ.

Cette dernière hypothèse a pu être confirmée dans le cas du frottement d'un échantillon UHMWPEab-g-MPC pour lequel la température du dépôt a dépassé les 60°C (~80°C) et sur lequel on a pu visualiser par fluorescence au cours du frottement l'éjection des gros îlots fluorescents hors du contact (figure 6.7), le comportement tribologique étant semblable au cas b (UHMWPEab-g-MPC 60°C) de la figure 6.6.

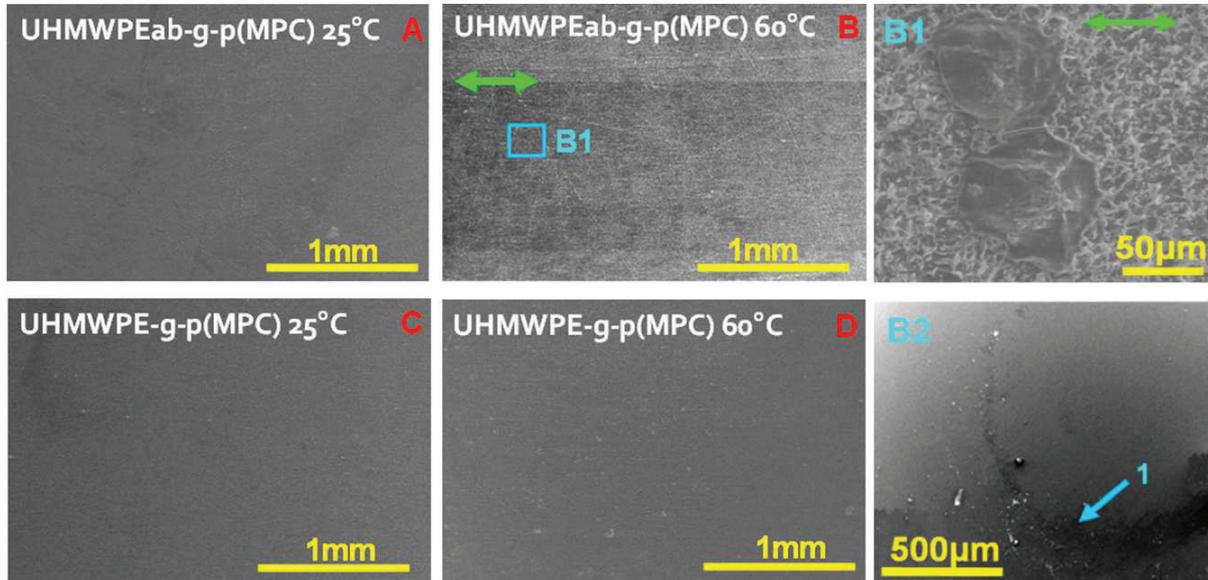


**Figure 6.7.** (A-B) Observations au cours du frottement par microscopie confocale de fluorescence de la région de contact entre un échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) 90°C et du verre bombé (marquage à la rhodamine G). Dès le début du frottement (A) et encore à la fin (B) des amas fluorescents se regroupent en bordure de contact. (C-F) Observations confocales après le frottement sur différentes surfaces : (C) verre ; (D-F) substrat UHMWPEab-g-p(MPC) sur la trace de frottement (D-E) et hors de la trace de frottement (F).

Ainsi, la figure 6.7 montre la visualisation *in situ* du contact et les surfaces après frottement par microscopie confocale de fluorescence utilisant la rhodamine G comme marqueur de la couche de p(MPC), technique de visualisation décrite dans le chapitre 3. On remarque que le marquage lumineux détecté au cours de frottement correspond bien à une accumulation d'amas fluorescents au bord du contact, ces amas étant légèrement moins abondants au début du frottement (Fig. 6.7 A) par rapport à la fin du frottement (Fig. 6.7B). D'autre part, après frottement, les amas fluorescents de p(MPC) sont éjectés au bord du contact. Ils restent plutôt sur les surfaces de UHMWPEab-g-p(MPC) (en bord de la zone frottée) – (Fig. 6.7D) tandis que sur le verre, on détecte seulement de très petites accumulations de fluorescence – (Fig. 6.7C). D'autre part, si on regarde à plus fort grossissement l'intérieur de la zone frottée sur le UHMWPEab-g-p(MPC) (Fig. 6.7E), on remarque que la fluorescence est présente sur toute la surface frottée. Si on compare cette fluorescence à la fluorescence d'une zone non frottée (Fig. 6.7F), on constate qu'il n'y a pas de différence significative, ce qui est en accord avec l'absence de trace de frottement visible en lumière blanche.

**Visualisation après frottement par ESEM.** A la fin de l'essai de frottement, ces quatre types d'échantillon ont été observés par ESEM (à 5% d'humidité ambiante). Au contraire des échantillons de UHMWPE nus qui présentent une importante trace de frottement (voir chapitre 4 et 5), les échantillons greffés avec le p(MPC) ne présentent en général aucune trace visible même après 9 h de frottement sauf dans le cas du UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C pour lequel on en détecte une très légère trace (Fig. 6.8 B). L'agrandissement de la zone frottée sur cet échantillon (Fig 6.8 B1) montre des plaquettes qui sont orientées dans le sens

du frottement (flèche verte) et qui s'accumulent en bordure du contact (mécanisme de type S4M3 déjà discuté au chapitre 5). Ces plaquettes sont constituées d'un mélange UHMWPE+p(MPC) ou ce sont des petits îlots de p(MPC) (voir chapitre 5). Sur la contre-face en verre, on observe un dépôt de matière (flèche 1 Fig. 6.8 B2) semblable aux îlots et plaquettes observés sur la surface UHMWPE (voir figure 5.14 chapitre 5) ce qui indique un transfert de matière sur le verre (mécanisme de type S2M3 déjà discuté au chapitre 5).



**Figure 6.8.** (A-D) Visualisation après frottement par ESEM de la zone frottée (direction de frottement horizontale) sur quatre types échantillons annotés sur chaque image. (B1) Agrandissement de la zone encadrée en B. (B2) Image de la contre-face en verre du cas (B).

**En conclusion,** nous observons que quelles que soient les conditions de greffage, les couches de p(MPC) résultantes sont très épaisses par rapport à celles reportées dans la littérature (~100 nm) [Kyomoto'07a ;07b;08]. Les échantillons montrent un comportement assez similaire : pas ou peu de trace de dégradation visible pour 9h de frottement sauf pour un échantillon, accumulation de p(MPC) en bord de contact.

Nous reviendrons dans la discussion de ce chapitre sur les différences plus fines observées des valeurs du coefficient de frottement selon les conditions de greffage. Nous allons maintenant montrer par des extractions Soxhlet qu'il existe en fait deux types de couches de p(MPC) : une greffée directement au substrat de façon covalente, et une seconde couche constituée de p(MPC), obtenue par polymérisation de MPC depuis la solution, entremêlée mais non liée chimiquement à la première.

## 6.2 Effet de l'extraction par Soxhlet

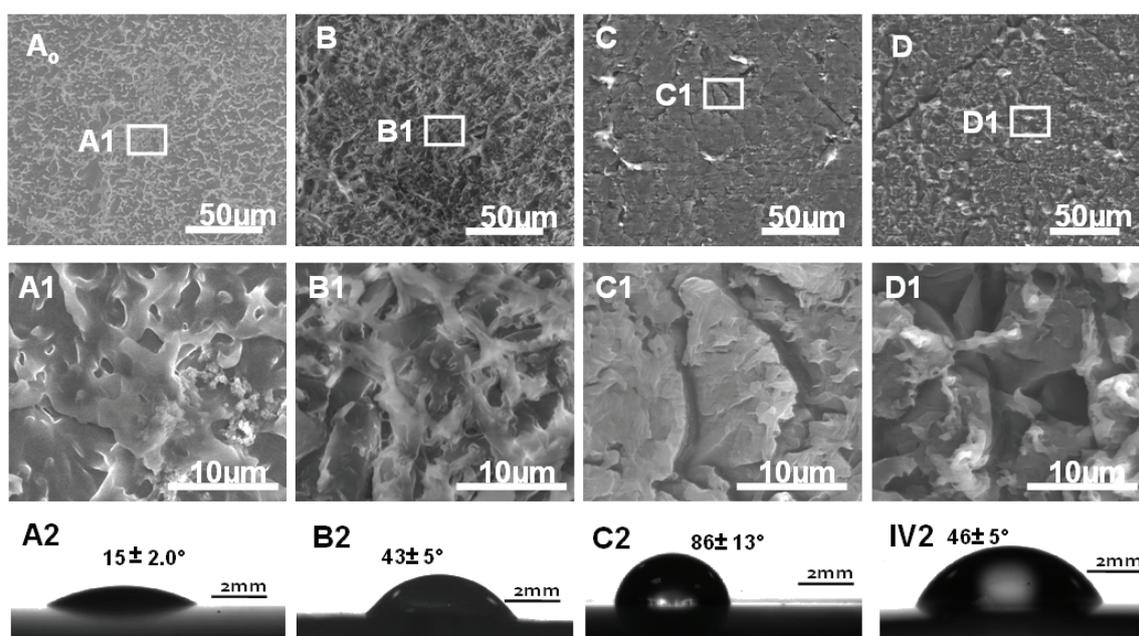
L'extraction par Soxhlet après le greffage est une méthode simple et pratique pour nettoyer l'échantillon de toute espèce non chimiquement greffée au substrat. Dans notre cas, l'extraction est compliquée par le fait qu'une partie des monomères de MPC est effectivement greffée pour former une couche chimiquement liée au substrat, tandis qu'autre partie des

monomères de MPC polymérise en solution. Ceci est visible à travers une augmentation de la viscosité de la solution. Ainsi, ce polymère « libre » en solution peut en partie être adsorbé à la surface des substrats UHMWPE modifiés. Bien qu'une majeure partie du polymère non greffé puisse être enlevée par une simple étape de rinçage, une autre partie peut rester entremêlée à la couche greffée. Il n'a pas été prouvé que l'extraction au Soxhlet puisse supprimer la totalité du polymère enchevêtré, mais l'extraction du Soxhlet est une procédure plus rigoureuse qu'une simple étape de rinçage. Dans notre étude, nous avons utilisé l'éthanol comme solvant de rinçage et l'extraction se fait à la température de 80 ° C pendant une nuit. Les caractérisations dont les résultats sont présentés ici concernent les quatre échantillons déjà caractérisés dans la section précédente avant Soxhlet: A, UHMWPEab-p(MPC) 25° ; B, UHMWPEab-p(MPC) 60°; C, UHMWPE-g-p(MPC) 25° ; D, UHMWPE-g-p(MPC) 60°.

### 6.2.1 Morphologie et mouillabilité des échantillons greffés après Soxhlet

La morphologie des quatre types de substrat UHMWPE soumis à l'irradiation en présence de MPC après traitement Soxhlet et les mesures correspondantes de mouillabilité sont présentées sur la figure 6.9.

La surface de l'échantillon de la figure 6.9 A (UHMWPEab-p(MPC) 25°) est plus hydrophile (angle de contact statique de 14.6°) que les autres échantillons. Par ESEM, elle présente également une morphologie similaire à celle avant Soxhlet et différente de celle du polyéthylène contrairement aux autres échantillons. L'échantillon C (UHMWPE-g-p(MPC) 25°) est très hydrophobe. La couche hydrophile p(MPC) qui était présente avant Soxhlet (Figs. 6.1, 6.4, 6.5) semble donc avoir été éliminée par l'extraction. Sur les deux autres échantillons, les morphologies sont très semblables. Tous les deux sont relativement hydrophiles.



**Figure 6.9.** Morphologie par ESEM de quatre types de greffage p(MPC) sur polyéthylène après extraction Soxhlet avant frottement: (A) UHMWPEab-p(MPC) 25° (B) UHMWPEab-p(MPC) 60°; (C) UHMWPE-g-p(MPC) 25° (D) UHMWPE-g-p(MPC) 60°. (A1-D1) Agrandissement des régions encadrées en (A-D) ; (A2-D2) Mesures d'angle de contact statique avec de l'eau ultra pure (valeurs indiquées : moyenne ± écart-type).

Le Tableau 6.1 résume les résultats d'angle de contact statique sur les substrats greffés avec les quatre protocoles de greffage différents avant et après extraction par Soxhlet. La surface de UHMWPE référence est super hydrophobe avec un angle de contact de 150°. Après greffage et avant l'extraction Soxhlet, la surface devient hydrophile quel que soit le protocole de greffage. Comme on l'a déjà montré, l'angle varie entre 16° et 47°. Après extraction Soxhlet, les angles augmentent sensiblement pour l'échantillon UHMWPE-g-p(MPC) 60°C mais surtout pour l'échantillon UHMWPE-g-p(MPC) 25°C. Pour les deux autres échantillons ayant subi le traitement *ab*, les angles ne varient pas. Cela montre que l'extraction Soxhlet enlève une grande partie de la matière hydrophile sur les échantillons non soumis au traitement *ab*.

Echantillons	Avant extraction	Après extraction
UHMWPE	154± 5°	
UHMWPEab-g-p(MPC), 25°C	16 ± 2°	15 ± 2°
UHMWPEab-g-p(MPC), 60°C	41± 5°	43 ± 5°
UHMWPE-g-p(MPC), 25°C	48± 5°	86 ± 13°
UHMWPE-g-p(MPC), 60°C	30± 6°	46 ± 5°

**Tableau 6.1.** Mesure de l'angle de contact statique avec l'eau (moyenne ± écart-type) pour quatre types d'échantillons avec ou sans extraction Soxhlet. La statistique est faite sur plusieurs régions d'un même type d'échantillon.

### 6.2.2. Mesure de la quantité de p(MPC) par IR

Afin de pouvoir comparer la quantité de p(MPC) greffée sur le substrat avant ou après Soxhlet, une méthode d'analyse par FTIR en mode réflexion totale atténuée (voir détails chapitre 3) a été mise en place, qui consiste à comparer le rapport d'intensité d'un pic caractéristique du p(MPC) (à  $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du carbonyle) et d'un pic du polyéthylène (à  $\nu = 2848 \text{ cm}^{-1}$ ). C'est une analyse semi-quantitative qui permet de comparer l'influence des conditions opératoires (avec ou sans traitement *ab*, avec ou sans contrôle de la température) d'une part, ainsi que l'effet de l'extraction au Soxhlet pour un type d'échantillon d'autre part. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 6.2.

Echantillons	Avant extraction	Après extraction
UHMWPE	0	0
UHMWPEab-g-p(MPC), 25°C	0.210	0.145 (-31%)
UHMWPEab-g-p(MPC), 60°C	0.491	0.066 (-87%)
UHMWPE-g-p(MPC), 25°C	0.132	0.030 (-77%)
UHMWPE-g-p(MPC), 60°C	0.651	0.058 (-91%)

**Tableau 6.2.** Rapport d'intensité IR entre les pics du p(MPC) et du PE mesuré par FTIR en fonction des traitements et de l'extraction. Entre parenthèse dans la colonne de droite, la variation relative du rapport d'intensité « (avant-après)/avant ».

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces analyses :

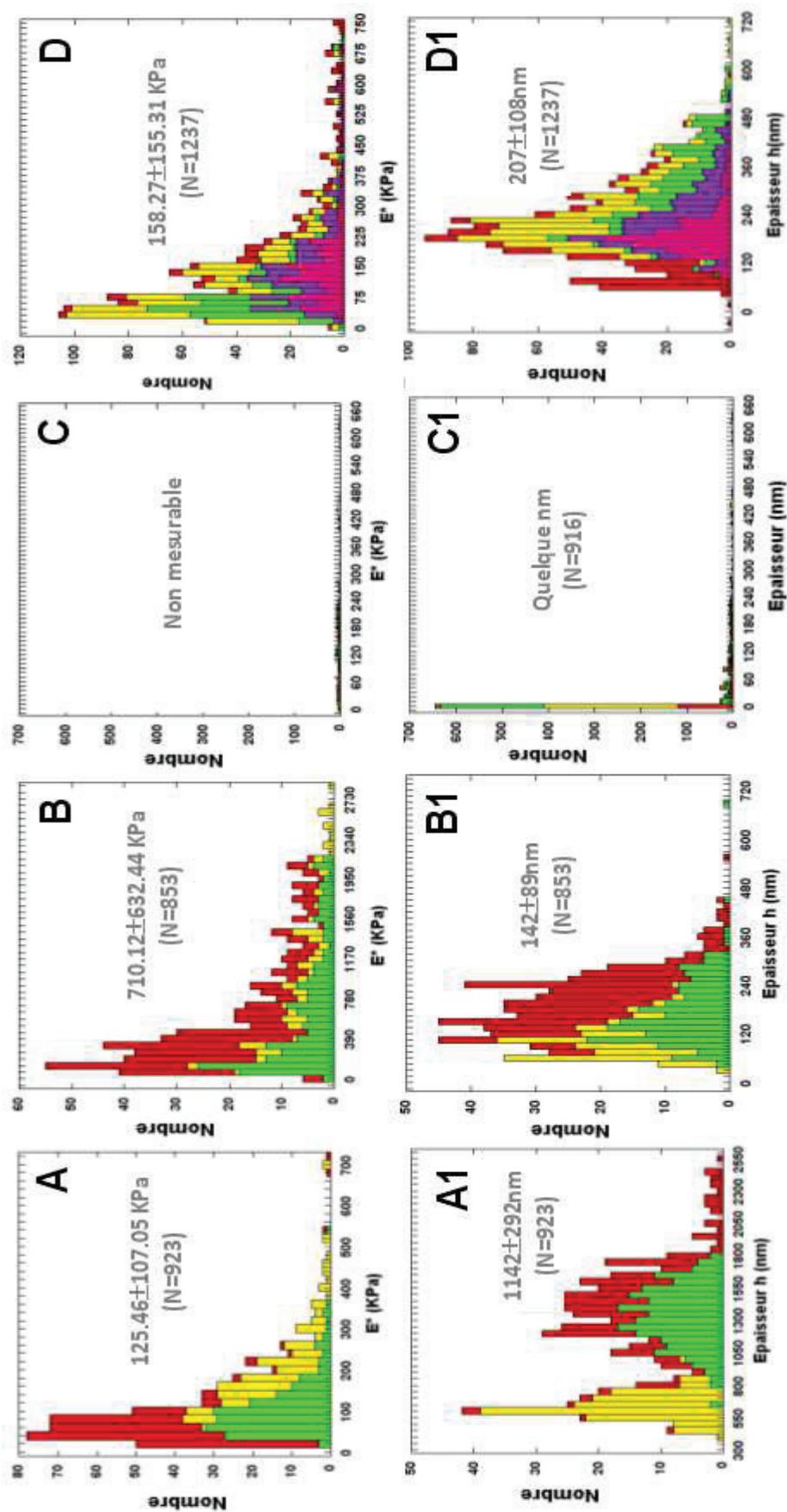
- le rapport des intensités des pics relatifs au p(MPC) et PE diminue après extraction, ce qui tend à montrer que l'épaisseur de la couche p(MPC) est dans tous les cas réduite.
- Par ailleurs, après Soxhlet, la valeur du rapport est bien plus importante dans le cas de UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C, et ce rapport a beaucoup moins diminué que celui des autres échantillons. Ceci indique que la couche de p(MPC) est bien plus importante.
- Les échantillons préparés à 60°C présentent des rapports comparables ; enfin pour l'échantillon UHMWPE-g-p(MPC) 25°C le rapport est extrêmement faible.

Ces résultats sont en accord avec les mesures de mouillabilité présentées dans la section précédente.

### 6.2.3. Epaisseur et rigidité de la couche greffée après Soxhlet

La mesure d'épaisseur et de rigidité de la couche après extraction Soxhlet a été réalisée par nano-indentation AFM sur les quatre mêmes types échantillons (Figure 6.10) avec un levier AFM CSC11 de très faible raideur ( $k=0.166\text{N/m}$ ). Ce choix d'une très faible raideur plus faible que celle précédemment utilisée (*i.e.*,  $k=0.81\text{N/m}$ ) est dû à la faible épaisseur de la couche. Sur les deux échantillons sans contrôle de température, B (UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C) et D (UHMWPE-g-p(MPC) 60°C), les épaisseurs sont comparables, autour de 150-200 nm. Par contre les rigidités sont très différentes. Ceci peut être dû à l'influence du traitement **ab**, qui induit une plus grande densité de greffage et donc de rigidité. Sur l'échantillon A (UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C), l'épaisseur et la rigidité sont similaires avant et après Soxhlet. Sur l'échantillon C (UHMWPE-g-p(MPC) 25), l'épaisseur est si faible après Soxhlet (quelques nanomètres) qu'elle n'a pu être correctement calculée par notre code. De même, il n'est pas possible de mesurer de module élastique pour cette expérience.

Les Tableaux 6.3 et 6.4 résument les résultats des épaisseurs moyennes et modules d'Young apparents mesurés par nano-indentation avant et après extraction Soxhlet sur les quatre mêmes échantillons.



**Figure 6.10.** Histogrammes du module d'Young apparent  $E^*$  (A-D) et de l'épaisseur  $h$  de la couche (A1-D1) après extraction Soxhlet. La statistique résulte de l'analyse de centaines de courbes d'indentation. (A,A1) UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C, (B,B1) UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C, (C,C1) UHMWPE-g-p(MPC) 25°C, (D,D1) UHMWPE-g-p(MPC) 60°C. Chaque couleur correspond à une région particulière séparée des autres régions d'environ 1 mm sur l'échantillon. La gamme d'épaisseur de film mesurée est assez hétérogène en fonction de la zone mesurée entre 0 et 1800 nm. Les valeurs indiquées sur chaque histogramme sont moyenne  $\pm$  écart-type

Avant Soxhlet, les épaisseurs et modules d'Young apparents sont identiques pour les quatre échantillons avec une valeur moyenne de 1200 nm environ. Comme on l'a écrit cette épaisseur est beaucoup plus grande que celle généralement rencontrée dans la littérature avec ce type de greffage et de substrat [Kyomoto'07 ;'08] qui est d'une centaine de nanomètres. Au contraire, après Soxhlet, les épaisseurs diminuent beaucoup et se trouvent entre quelques nanomètres (valeur exacte non mesurable par nano-indentation) et 200 nm pour trois échantillons sur quatre, ce qui montre que le Soxhlet a bien enlevé une grande partie du p(MPC) non greffé. Seul l'échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C garde une épaisseur inchangée à 1150nm. Cette « anomalie » n'est pas un artefact de la mesure de nano-indentation car cet échantillon est de loin le plus hydrophile (Tableau 6.1) et c'est aussi celui qui garde le plus grand rapport d'indice IR (Tableau 6.2) après extraction. Ceci peut indiquer pour cet échantillon particulier :

- (i) soit, un problème d'extraction Soxhlet qui n'aurait pas été efficace (toutefois cette extraction a été faite durant la même série d'expériences que les autres avec le même protocole d'extraction, qui s'est avéré extrêmement efficace pour retirer des couches aussi importantes) ;
- (ii) soit une très forte interaction pour cet échantillon entre couches adsorbées et greffées qui résisterait au Soxhlet et qui serait caractéristique de cette condition;
- (iii) soit que la couche greffée est réellement plus épaisse, conséquence des conditions de greffage.

Faute de temps, ces expériences après extraction Soxhlet (ou même d'autres types de lavage) n'ont pu être répétées pour clarifier ce point.

Echantillons	Avant Soxhlet (nm)	Après Soxhlet (nm)
UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C	1150 ± 600	1150 ± 300
UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C	1200 ± 500	140 ± 90
UHMWPE-g-p(MPC) 25°C	1150 ± 300	~0 (NM)
UHMWPE-g-p(MPC) 60°C	1300 ± 500	200 ± 100

**Tableau 6.3.** Résumé des mesures d'épaisseur par nano-indentation AFM avant et après extraction Soxhlet. La moyenne et l'écart-type sont calculés sur certaines centaines de courbes d'indentation sur chaque échantillon. NM : Non mesurable.

Echantillons	Avant Soxhlet (kPa)	Après Soxhlet (kPa)
UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C	56.34 ± 62.07	125.46 ± 107.05
UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C	64.40 ± 55.83	710.12 ± 632.44
UHMWPE-g-p(MPC) 25°C	97.04 ± 60.74	(NM)
UHMWPE-g-p(MPC) 60°C	70.02 ± 54.13	158.27 ± 155.31

**Tableau 6.4.** Résumé des mesures de module d'Young apparent par nano-indentation AFM avant et après extraction Soxhlet. La moyenne et l'écart-type sont calculés sur des centaines de courbes d'indentation sur chaque échantillon. NM : Non mesurable.

L'autre échantillon particulier est le UHMWPE-g-p(MPC) 25°C pour lequel l'épaisseur trop faible n'est pas mesurable par AFM. Là encore, ce résultat est cohérent avec ceux de mouillabilité et d'IR (Tableaux 6.1 et 6.2) qui montrent un échantillon très hydrophobe et avec très peu de p(MPC) après extraction. Ces résultats tendent à montrer que

ces conditions de greffage, bien que décrites dans la littérature pour modifier des substrats de UHMWPE par irradiation UV [Deng'01] sont peu efficaces chez nous.

En ce qui concerne les valeurs du module d'Young apparent, elles augmentent après Soxhlet pour les quatre échantillons. On observe à nouveau une corrélation inverse entre rigidité et épaisseur des couches comme notées au chapitre 4.

**Conclusions préliminaires :** L'ensemble de ces analyses morphologiques et physico-chimiques nous suggèrent que les profondes vallées du UHMWPE (~quelque  $\mu\text{m}$ ) sont recouvertes par une au moins aussi épaisse couche de p(MPC) très hydrophile quelles que soient les conditions de greffage. Néanmoins, pour au moins trois conditions sur quatre, cette couche est ramenée à moins de 200 nm et perd un peu de son caractère hydrophile après extraction Soxhlet. **Nous en déduisons qu'il existe donc deux couches de p(MPC), l'une, de 100-200nm au maximum (valeur rencontrée dans la littérature), ancrée de façon covalente à la surface, l'autre fortement liée à la première couche par des entremêlements de chaînes ou par des interactions avec la surface de PE, mais non ancrée de façon covalente.**

## 6.2.4. Comportement tribologique après extraction Soxhlet

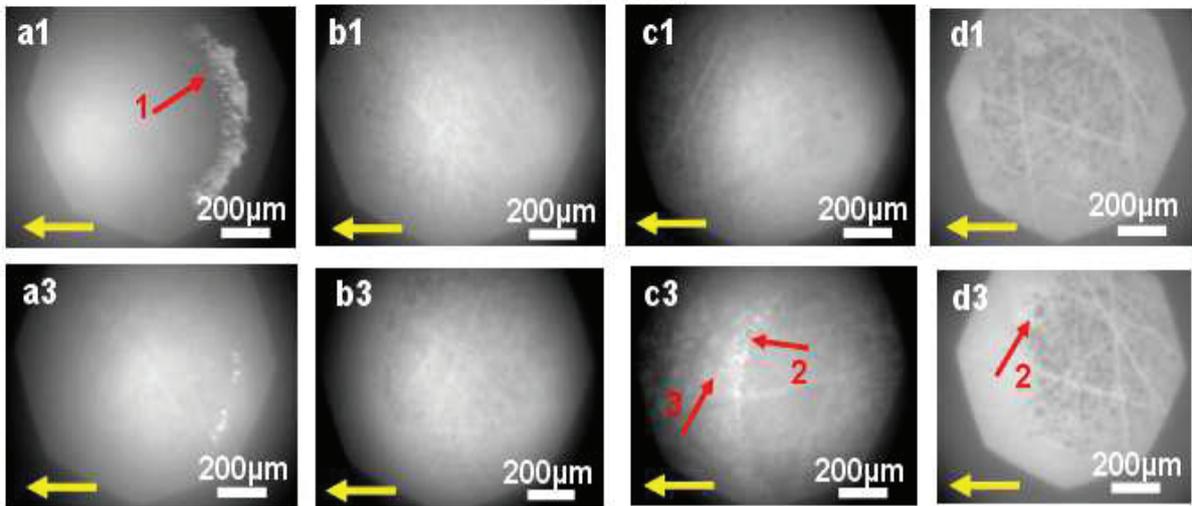
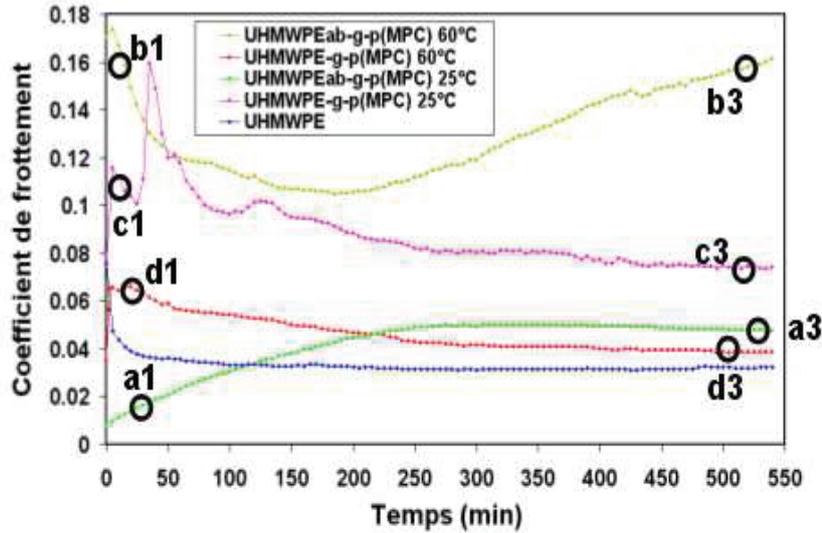
### 6.2.4.1. Test de frottement

La figure 6.11 montre l'évolution du coefficient de frottement  $\mu$  pour les quatre types de substrats greffés après extraction Soxhlet et en comparaison avec la référence de UHMWPE non greffé (polissage type C comme celui des échantillons greffés). Le test de frottement est effectué durant 540 min (9 h) contre du verre dans du Tris NaCl (pH 7,4).

Excepté une courbe qui est inférieure à la référence aux temps courts mais se dégrade aux temps longs (UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C), les autres sont toutes supérieures à la référence. L'échantillon UHMWPE-g-p(MPC) 25°C (courbe c) présente plusieurs pics de  $\mu$  pendant la première heure de frottement dont un atteignant une valeur de 0.16 avant de se stabiliser à  $\mu=0.07$  au bout de 9 h (voir Tableau 6.5). L'échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C (courbe b) présente un frottement initial très grand ( $\mu=0.18$ ) diminue en milieu d'essai puis augmente encore vers 0.16. Le coefficient de l'échantillon UHMWPE-g-p(MPC) 60°C (courbe a) est très proche de la référence (Fig. 6.11). Ces coefficients de frottement mesurés après extraction Soxhlet sont tous plus grands qu'avant l'extraction (Tableau 6.5).

Echantillons	Avant Soxhlet (N)	Après Soxhlet (N)
UHMWPE	0.036 $\pm$ 0.006 (2)	-
UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C	0.027 $\pm$ 0.012(2)	0.054 (1)
UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C	0.060 $\pm$ 0.014(3)	0.163 (1)
UHMWPE-g-p(MPC) 25°C	0.016 (1)	0.075 (1)
UHMWPE-g-p(MPC) 60°C	0.006 $\pm$ 0.001 (3)	0.044 (1)

**Tableau 6.5.** Valeurs du coefficient de frottement final (au bout de 9h d'essai) avant et après extraction Soxhlet. La moyenne et l'écart-type sont calculés sur le nombre d'échantillons identique N étudiés. Après Soxhlet, l'expérience n'a pu être répétée (N=1).



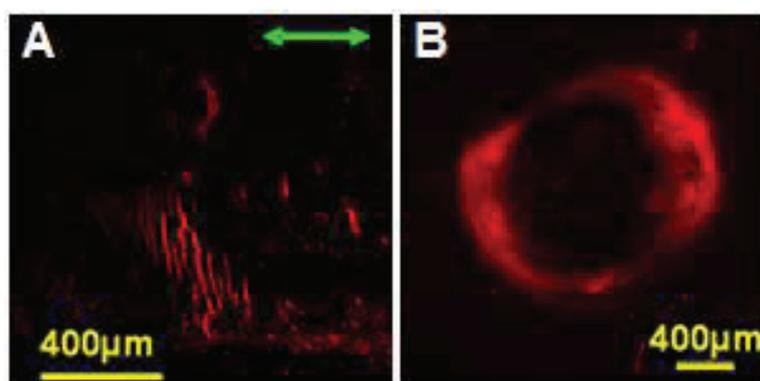
**Figure 6.11.** Analyse tribologique *in situ* durant le frottement Verre contre UHMWPE greffé après extraction Soxhlet de la couche adsorbée. En haut: évolution des coefficients de frottement mesurés pendant 9 h pour les quatre types d'échantillons UHMWPE avec greffage p(MPC): (a) UHMWPEab-p(MPC) 25° (b) UHMWPEab-p(MPC) 60°; (c) UHMWPE-g-p(MPC) 25° (d) UHMWPE-g-p(MPC) 60°. En bas (a1-d3): visualisation par microscopie optique *in situ* durant le frottement Verre contre UHMWPE greffé pour différents temps et échantillons indiqués sur les courbes supérieures. Flèches rouges : '1' pointe vers des amas de p(MPC) en bord de contact, les flèches '2' pointent vers un étalement des particules et '3' vers un lissage de la rugosité. La flèche jaune représente la direction et le sens de frottement au moment où est prise l'image. L'image a été volontairement très contrastée pour faire apparaître les détails au centre si bien qu'on ne voit parfois pas nettement le diaphragme de champ.

Les visualisations *in situ* du contact pendant le frottement sont présentées sur la figure 6.11 en bas. Pour l'échantillon épais UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C (indexé a), on observe une zone frottée assez homogène sans trace de polissage / ou dégradation au centre du contact et avec un marquage lumineux en bordure de contact qu'on interprète comme une accumulation de p(MPC) fluide déjà discutée. Mais cet échantillon est le seul qui après Soxhlet garde une grande épaisseur, suffisante pour combler les rugosités du polyéthylène. Il semble donc que dans ces conditions, cette épaisse couche protège la surface et peut avoir un réel effet lubrifiant de type « coin d'huile » comme sur certains échantillons avant Soxhlet. La flèche '1' pointe cet effet d'accumulation de p(MPC) (Fig. 6.11 a1).

Au contraire, sur les trois autres échantillons, dès le début de l'essai, on remarque les traces de polissage du substrat de UHMWPE à cause de la faible épaisseur de la couche restante (Fig. 6.11b1-d1). Aux temps plus longs, il y a une accumulation des particules arrachées visibles en bordure de contact (Fig. 6.11 b3-d3) surtout dans le cas de l'échantillon UHMWPE-g-p(MPC) 25°C à 9h de frottement. La flèche '2' pointe l'apparition d'accumulation des particules au bord de contact qui s'étalent et forment des plaquettes au cours de frottement, enfin la flèche '3' pointe la zone frottée, ce qui montre un lissage de la rugosité. Cette zone devient plus lumineuse, donc plus réfléchissante en microscopie par réflexion.

#### 6.2.4.2. Visualisation par microscopie confocale de fluorescence

Des observations *in situ* ont également été réalisées par microscopie confocale afin de voir d'éventuelles réorganisations spécifiques du p(MPC) durant le frottement (Fig. 6.12). Pour cela, comme pour les cryocoupes, on laisse incuber ces échantillons après l'extraction Soxhlet avec un marqueur fluorescent, la rhodamine 6G, qui charge et marque la couche de p(MPC) avant de les rincer abondamment. En principe, cette visualisation *in situ* en contact doit nous permettre de suivre l'évolution de la densité de couche p(MPC) présente au cours de frottement et d'étudier le mécanisme d'accommodation de vitesse en même temps. En pratique, seul l'échantillon le plus dégradé durant le frottement réalisé avec contrôle de la température et sans photo-sensibilisateur (UHMWPE-g-p(MPC) 25°C) a donné des résultats notables.

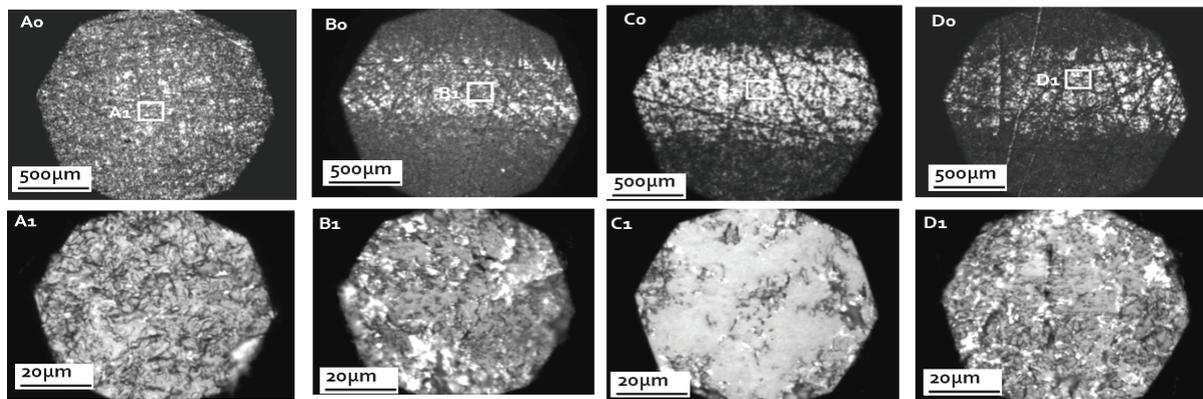


**Figure 6.12.** Visualisation par microscopie confocale de la Rhodamine 6G ayant incubée avec les couches de p(MPC) greffées sur UHMWPE à 25°C sans photo-initiateur. (A) Observation de grands rouleaux durant le frottement qui se forment en bordure de contact (la flèche verte indique la direction de frottement). (B) Visualisation après frottement de la contre-face bombée en verre.

Sur cet échantillon, on note la présence de grands rouleaux en bordure de contact pendant la première heure de frottement (Fig. 6.12 A). Si on regarde en parallèle les images de formation des rouleaux et l'évolution du coefficient de frottement on observe que l'apparition des rouleaux est concomitante au saut du coefficient de frottement (Fig. 6.11, courbe rose) de plus ces rouleaux se forment au début au centre du contact où ils sont plus petits, et sont éjectés vers la bordure du contact en même temps qu'ils s'allongent. La formation de ces rouleaux cesse quand le coefficient de frottement devient bas et à ce moment, commence à apparaître un marquage fluorescent circulaire fixe au bord du contact : cela a été relié à la formation d'un dépôt à base du p(MPC) sur la contre-face en verre qui est fixe au cours du frottement (c'est la surface UHMWPE qui bouge). Ce dépôt a été confirmé par la visualisation de la contre-face bombée en verre ayant frottée durant 9 h contre ce même échantillon UHMWPE-g-p(MPC) 25°C, sur laquelle on observe une large accumulation de fluorescence à la périphérie (Fig. 6.12 B). On avait déjà noté la présence de rouleaux avec l'échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) et le polissage de type A au chapitre 5 ; par contre, dans ce cas le coefficient de frottement restait grand et présentait des pics jusqu'à la fin de 9h de frottement et la dégradation principale observée en ESEM était sous forme des rouleaux. Par conséquent, un mécanisme de « dégradation » de la couche p(MPC) par formation des rouleaux (S3M4) a été associé à une forte augmentation du coefficient de frottement tandis que le transfert et l'étalement du p(MPC) sur le verre (mécanisme S2M3) a été associé à une baisse du coefficient de frottement. Les visualisations en fluorescence pour les trois autres conditions de greffage ne montrent pas de mécanismes similaires.

#### 6.2.4.3. Visualisation de la dégradation après frottement

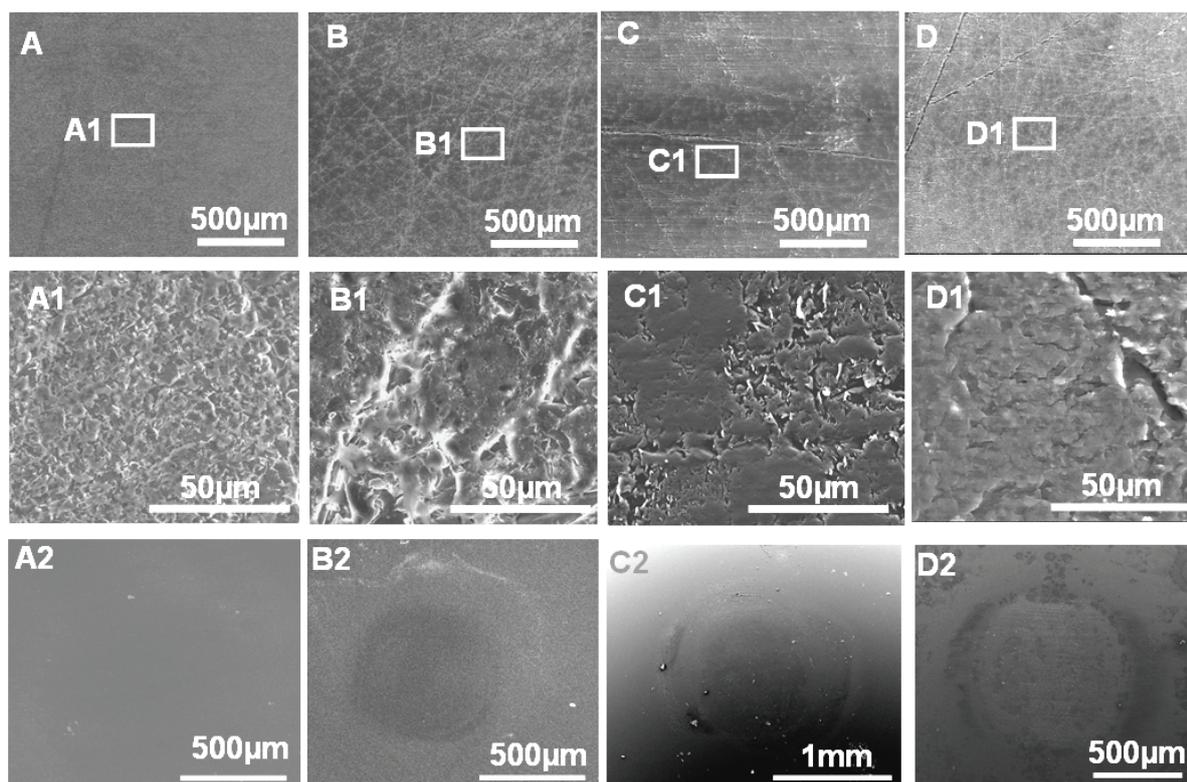
Les morphologies à plus grande échelle ou dans la zone frottée après 9 h d'essai de frottement des quatre types d'échantillons greffés et nettoyés au Soxhlet sont maintenant discutées.



**Figure 6.13.** Visualisation par microscope optique après le test de frottement contre la contreface en verre bombé de quatre types échantillons ayant subi une extraction Soxhlet : (A) échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C; (B) UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C; (C) UHMWPE-g-p(MPC) 25°C; (D) UHMWPE-g-p(MPC) 60°C. (A-D) Images de la zone frottée, (A1-D1) Agrandissement des images (A-D) (zones encadrées au centre de la zone frottée, la direction de frottement est horizontale)

Par microscopie optique (Fig. 6.13), on observe une nette trace de frottement sauf pour l'échantillon qui est couvert de l'épaisse couche de p(MPC) (UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C). Pour les autres, cette trace est très visible alors qu'après le même type d'essai de frottement

sans extraction Soxhlet préalable, elle ne l'était pas pour deux échantillons sur trois. Ici, la trace est plus ou moins marquée pour les trois échantillons : assez peu marquée sur la zone frottée pour les échantillons avec polymérisation non contrôlée en température (60°C, Fig. 6.13 B, D) avec une surface qui reste encore assez rugueuse dans la zone frottée (Fig. 6.13 B1, D1), très marquée sur l'échantillon UHMWPE-g-p(MPC) 25°C qui a une épaisseur de p(MPC) à peine détectable avec une surface devenue très lisse dans la zone frottée (Fig. 6.13 C, C1). La dégradation est donc importante sur ce dernier échantillon avec quasiment plus de p(MPC) après Soxhlet, moyenne sur les échantillons avec couche de p(MPC) de l'ordre d'une centaine de nanomètres (à 60°C) et non mesurable.



**Figure 6.14.** Visualisation par ESEM après le test de frottement contre la contre-face en verre bombé de quatre types échantillons ayant subi une extraction Soxhlet : (A) échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C; (B) UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C; (C) UHMWPE-g-p(MPC) 25°C; (D) UHMWPE-g-p(MPC) 60°C. (A-D) Images de la zone frottée, (A1-D1) Agrandissement des images (A-D) (zones encadrées au centre de la zone frottée, la direction de frottement est horizontale). (A2-D2) Image de la contre-face en verre.

Les images prises par ESEM après l'essai de frottement sur ces mêmes échantillons nous renseignent sur les mécanismes de l'accommodation des vitesses.

Sur l'échantillon épais (UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C), on ne détecte ni trace de frottement (Fig. 6.14 A), ni dégradation locale dans la zone frottée (Fig. 6.14 A1), ni dépôts sur la contre-face en verre (Fig. 6.14 A2). L'accommodation des vitesses s'effectue donc comme avant Soxhlet par un mécanisme de lubrifiant liquide (type S3M3).

Les trois autres échantillons présentent des traces visibles de dégradation du substrat plus ou moins importantes avec détachements de matière, aplanissements de certaines régions du substrat de polyéthylène et dépôt de matières sur le verre (Fig. 6.14 B-D, B1-D1, B2-D2).

Sur les échantillons UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C et UHMWPE-g-p(MPC) 60°C, la trace est moins grande que celle du polyéthylène nu, et on détecte des traces de polissage. Les deux

agrandissements (Fig. 6.14, B1-D1) montrent un aplatissement de certaines régions du substrat de polyéthylène et des plaquettes, donc des mécanismes dominants de type S5M3 et S4M3.

La surface de l'échantillon UHMWPE-g-p(MPC) 25°C est très lissée (Fig. 6.14 C1). Presque toutes les régions sont aplaties et on ne voit plus clairement les traces de polissage. La trace de frottement sur cet échantillon est aussi grande que celle du UHMWPE nu et on n'y détecte quasiment pas de phosphore par analyse EDX (résultats non montrés). La diminution soudaine du coefficient de frottement après le pic à 50 min (Fig. 6.11, courbe rose) correspond vraisemblablement à la plastification du substrat de polyéthylène donc un mécanisme dominant de type S5M3. Comme discuté auparavant, le pic du coefficient de frottement correspond plutôt à un mécanisme de dégradation p(MPC) par formation des rouleaux (S3M4). Beaucoup de particules dégradées sont observées en bordure de trace sur le substrat mais le dépôt de matières sur verre n'est pas très important (figure 6.14 C2).

**Conclusions préliminaires :** Une fois nettoyée de son épaisse couche adsorbée de p(MPC), la couche greffée restante est d'épaisseur insuffisante (*i.e.*, 200 nm au maximum) pour combler les grandes rugosités du substrat UHMWPE. Dans ce cas, la couche n'assure pas une bonne lubrification, ni une prévention des dégradations du substrat en particulier par aplatissement dans la zone de contact.

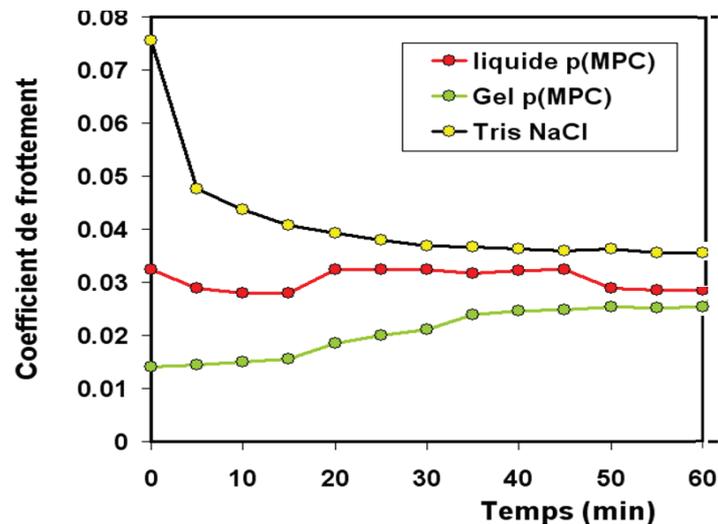
### **6.3 Influence du lubrifiant sur les propriétés tribologiques d'implants en UHMWPE**

Nous venons de voir que les couches de p(MPC) non extraites au Soxhlet sont plus épaisses et souvent plus lubrifiantes que les couches greffées chimiquement. L'interprétation évidente que nous tirons de ces résultats est que la deuxième couche de p(MPC), épaisse adsorbée par de forts entremêlements à la couche covalente, peut résister dans certaines conditions de greffage aux conditions de frottement et de charge imposées par le tribomètre pendant près de 9h (cas du greffage UHMWPE-g-MPC 60°C et dans une moindre mesure du greffage UHMWPE-g-MPC 25°C, Fig. 6.6).

Etant donné qu'il est possible de récupérer en fin de greffage des liquides surnageant plus ou moins polymérisés, il nous a paru intéressant de tester leurs propriétés tribologiques. Pour le greffage réalisé à 60°C, le surnageant après la polymérisation est très visqueux de type 'gel' (ou fondu de polymère) avec des chaînes libres de p(MPC) non réticulées mais vraisemblablement très enchevêtrées les unes avec les autres. Le surnageant est un peu plus 'liquide' et moins visqueux lors d'une polymérisation à température inférieure (25°C). Nous avons comparé dans cette section le rôle de ces deux types de surnageant p(MPC) 'gel' ou 'liquide' sur le frottement verre / UHMWPE (greffé avec ou non greffé) dans un tampon TRIS NaCl pH 7.4. Nous avons choisi pour le test avec le substrat greffé, l'échantillon UHMWPE-g-p(MPC) 60°C ayant subi l'extraction Soxhlet. Ce type de greffage avant extraction présente un très faible coefficient de friction (Tableau 6.5), mais, une fois nettoyé de sa couche adsorbée après Soxhlet, il possède une épaisseur de p(MPC) de 200 nm environ et voit son coefficient de frottement se dégrader largement.

#### **6.3.1 Frottement UHMWPE / verre**

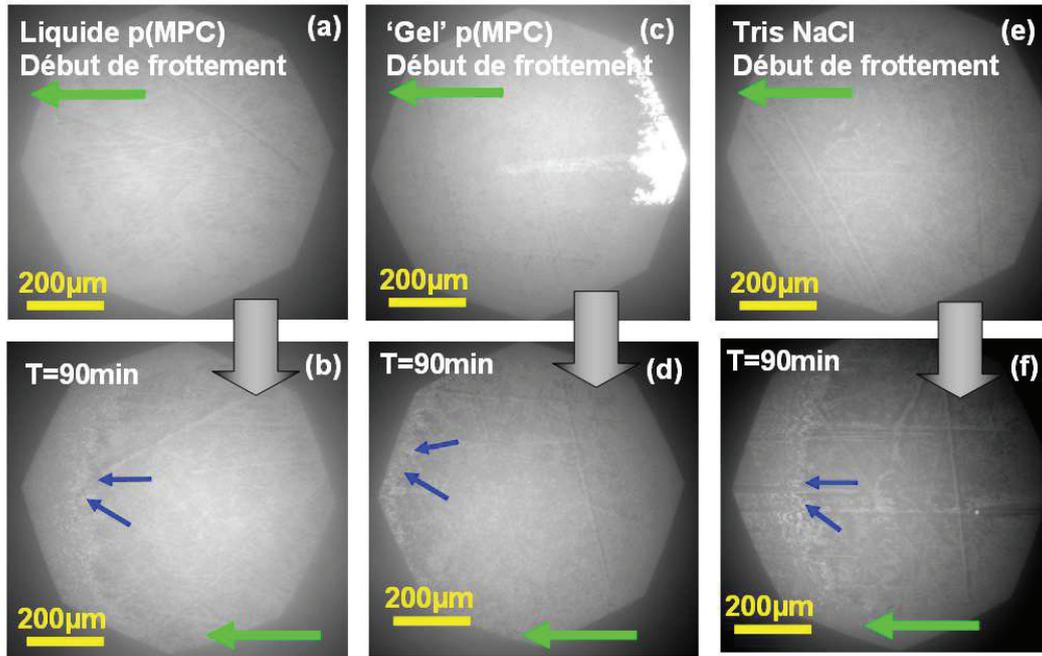
**Test de frottement.** Nous avons comparé le rôle de ces deux types de surnageant p(MPC) ‘gel’ ou ‘liquide’ sur le frottement verre-UHMWPE non greffé ainsi qu’avec un lubrifiant de type solution saline physiologique 150mM NaCl tamponnée TRIS à pH 7.4 (TRIS NaCl). La durée des tests de frottement a été fixée à 1.5 h afin de comparer l’effet de ces différents types de lubrifiants sur les mêmes premiers corps en décalant un peu la zone frottée. Seule la première heure est montrée sur la figure 6.15, le reste de l’expérience n’ayant pas pu être enregistré du fait d’un problème technique sur le capteur de déformation tangentielle.



**Figure 6.15.** Evolution du coefficient de frottement entre un échantillon de UHMWPE nu et du verre et pour trois types de lubrifiant : surnageant p(MPC) ‘liquide’ ou ‘gel’ et TRIS NaCl (voir texte pour explication de l’origine du surnageant).

- Le test de frottement avec le contrôle TRIS NaCl montre un grand coefficient  $\mu$  au début de l’expérience ( $\mu=0.075$ ) dû à la grande rugosité de la surface. Comme précédemment expliqué, au cours du frottement, la rugosité est aplatie et la valeur de coefficient diminue et reste stable à  $\mu=0.04$  à partir de 45 min et jusqu’à 60min (Fig. 6.15).
- Le test de frottement avec le surnageant ‘liquide’ p(MPC) montre un assez faible coefficient au début de l’expérience ( $\mu=0.032$ ) et peu de variation jusqu’à la fin des 60 min ( $\mu=0.031$ ). Le fait que ce lubrifiant visqueux donne un plus faible coefficient de frottement initial que le lubrifiant TRIS NaCl semble indiquer qu’il lubrifie peut être plus grâce à sa viscosité ; néanmoins en fin d’expérience la différence avec le TRIS NaCl est très faible.
- Le test de frottement avec le surnageant ‘gel’ p(MPC) montre le plus faible coefficient au début de l’expérience ( $\mu=0.014$ ), mais cette valeur augmente au cours du temps jusqu’à  $\mu=0.03$  après 60min. Ce plus faible coefficient initial (premiers 15min de frottement) serait dû à la plus grande viscosité du gel qui au début de l’expérience reste en contact et permet une lubrification par une couche épaisse de p(MPC), pour cette période on remarque un marquage lumineux similaire à celui décrit pour les couches p(MPC) avant soxhlet. L’augmentation du coefficient de frottement et la disparition progressive du marquage lumineux montre que ce ‘gel’ est expulsé progressivement du contact, et finalement, à la fin on trouve presque la même valeur quel que soit le lubrifiant, le coefficient de frottement spécifique au frottement du UHMWPE (mécanisme dominant S5M3)

Ce mécanisme est confirmé par les visualisations *in situ* du contact par microscopie optique. Ainsi, la figure 6.16 montre la visualisation du contact au début (début de frottement, a,c,e) et à la fin de l'expérience ( $t=90$  min, Fig. 6.16 b, d, f) pour les trois types de lubrifiant. Au début, pour les trois types de lubrifiant, on remarque de nombreuses stries dues au polissage. A la fin de la période de frottement, on remarque une accumulation de dégradation en bord de contact (flèches bleues). Cette accumulation de dégradation se passe sur le troisième corps. Plus cette accumulation est grande, plus la dégradation est grande. Qualitativement, les images montrent que la dégradation est la plus grande avec le lubrifiant TRIS NaCl et plus petite avec les surnageants p(MPC). Cette hiérarchie correspond à celle des valeurs des coefficients de frottement (Fig. 6.15).

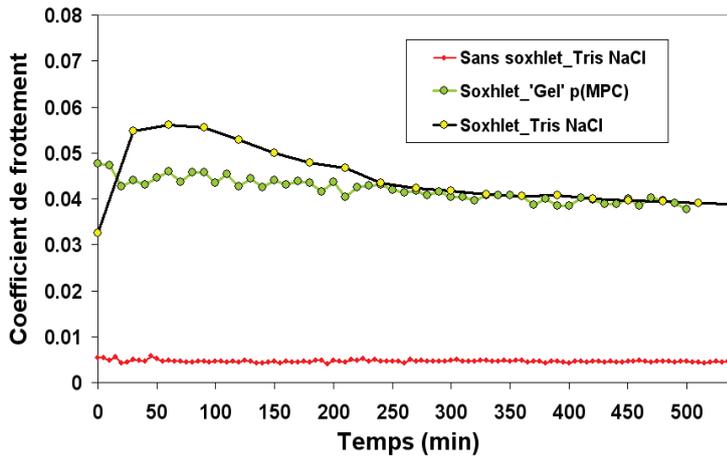


**Figure 6.16.:** Visualisation *in situ* en lumière blanche du contact UHMWPE-verre au cours de l'essai de frottement. (a),(c),(e) début de frottement et (b),(d),(f) après  $t=90$  min d'essai. Trois types de lubrifiants sont comparés: (a-b) surnageant 'liquide' ou (c-d) 'gel' p(MPC), (e-f) TRIS NaCl. La partie plus sombre à gauche en (b) ou à droite en (d-f) est en contact, la partie claire juste après (flèches bleues) correspond au bord du contact présentant une accumulation de dégradation. Les flèches vertes représentent le sens et la direction de frottement au moment où est prise l'image

### 6.3.2 Frottement UHMWPE greffé p(MPC) / verre

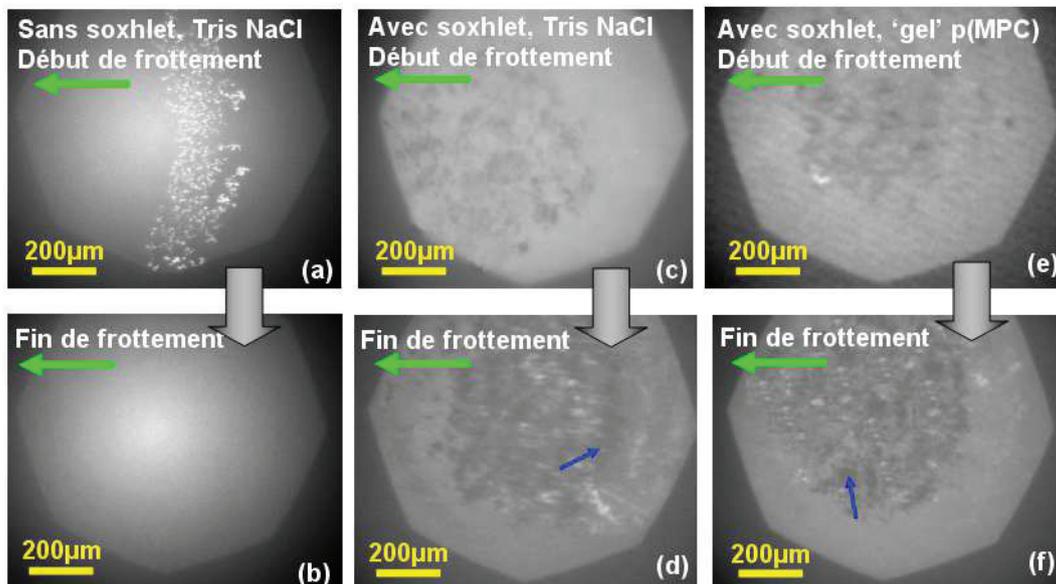
Cette fois-ci nous comparons l'essai de frottement sur 9 h de trois échantillons avec le même protocole de greffage mais des conditions de lubrifiant différentes (Fig. 6.17).

Nous avons déjà vu que l'échantillon UHMWPE-g-p(MPC)  $60^{\circ}\text{C}$  avant traitement Soxhlet présente un coefficient de frottement extrêmement faible ( $\mu=0.005$ ) stable dans le temps lorsqu'il frotte contre du verre dans un troisième corps TRIS NaCl (courbe de la Fig. 6.6 ici remontrée sur la Fig. 6.17 en rouge). Après traitement Soxhlet, nous remontrons également le résultat de la figure 6.10, ici en jaune, à savoir le léger pic à une heure puis la stabilisation vers  $\mu=0.045$  aux temps longs. En présence de surnageant 'gel' p(MPC), l'échantillon UHMWPE-g-p(MPC)  $60^{\circ}\text{C}$  montre un coefficient sensiblement constant durant tout l'essai à  $\mu=0.045$ .



**Figure 6.17.** Influence du surnageant 'gel' p(MPC) sur le coefficient de frottement entre le verre et un échantillon de UHMWPE-g-p(MPC) 60°C nettoyé au Soxhlet et comparaison avec le même échantillon en tampon TRIS ou avant Soxhlet.

**Dégradations.** La figure 6.18 montre la visualisation du contact verre / UHMWPE-g-p(MPC) après les trois types de test de frottement de la figure 6.17. Avant le traitement Soxhlet, les images montrent un fond assez uniforme dans la région de contact sans dégradation visible même après 9 h de frottement (Fig. 6.18 a-b). Après traitement Soxhlet, que ce soit avec du TRIS NaCl ou du surnageant 'gel' p(MPC), en mettant en contact le verre avec l'échantillon de UHMWPE-g-p(MPC) (début de frottement), on remarque la partie en contact en couleur foncée entre verre et la rugosité de substrat polyéthylène (Fig. 6.18 c-e). La couche greffée étant de faible épaisseur ( $\sim 0.2\mu\text{m}$ ), elle ne masque pas ces contacts comme avant Soxhlet. Après 9 h de frottement, une grande dégradation est visible dans le contact entre les deux surfaces que ce soit avec du TRIS NaCl ou du surnageant 'gel' p(MPC) comme par exemple l'étalement des rugosités (flèches bleues sur la Fig. 6.18 d,f).



**Figure 6.18.** Visualisation *in situ* en lumière blanche du contact verre-UHMWPE-g-p(MPC) 60°C nettoyé (c-f) ou non (a-b) au Soxhlet. (a,c,e) Mise en contact (début de frottement) et (b,d,f) fin frottement. Deux types de lubrifiants, TRIS NaCl (c-d) et surnageant 'gel' p(MPC) (e-f) sont étudiés pour l'échantillon ayant subi le Soxhlet. Les flèches bleues pointent un étalement des rugosités de surface. Les flèches vertes représentent le sens et la direction de frottement au moment où est prise l'image

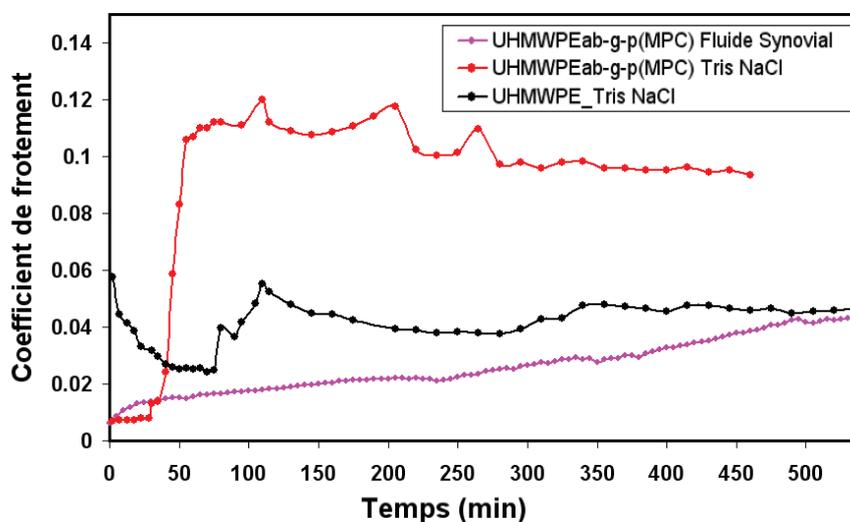
**En conclusion**, les surnageants de type ‘gel’ ou ‘liquide’ de p(MPC) ont un certain rôle lubrifiant aux temps courts mais ne restent pas particulièrement plus efficaces que le tampon contrôle aux temps longs (60-90 min). Il est probable que le surnageant, n’ayant pas d’interaction forte avec la surface de UHMWPE nue, ne reste pas durant un long essai dans le contact entre les deux surfaces. Il est éjecté en périphérie du contact.

## 6.4. Influence du Fluide Synovial (FS) reconstitué

Le lubrifiant contrôle qu’on a utilisé dans la majeure partie de ce travail (Tris pH=7.4, 150mM NaCl) représente un milieu physiologique standard. Par contre, comme on l’a vu dans le chapitre 1, le lubrifiant articulaire est le fluide synovial (FS) qui renferme des assemblages moléculaires complexes comme des vésicules lipidiques entourant un gel glycoprotéique de protéines sériques et d’acide hyaluronique. Etant donné que le FS peut se reconstituer après une arthroplastie, il paraît pertinent d’étudier les propriétés tribologiques de couches de UHMWPE greffées en présence de FS. Pour cela, nous avons utilisé un FS reconstitué (vésicules multilamellaires de DPPC entourant un mélange de protéines, albumine, globuline, et d’acide hyaluronique). Le protocole de fabrication du FS reconstitué est donné en annexe 7 ainsi qu’une image par MET des vésicules. Malheureusement, faute de temps cette expérience n’a pu être menée que sur un seul type d’échantillon greffé : UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C, polissage de type A. Les résultats sont préliminaires et auraient mérité des expériences complémentaires.

### 6.4.1. Test de frottement en présence de FS reconstitué

La figure 6.19 présente les résultats d’un test de frottement entre du verre et un échantillon de type UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C (sans traitement Soxhlet) en présence de FS reconstitué et par comparaison la même surface greffée avec le lubrifiant contrôle (Tris NaCl) ou le substrat UHMWPE nu en Tris NaCl.

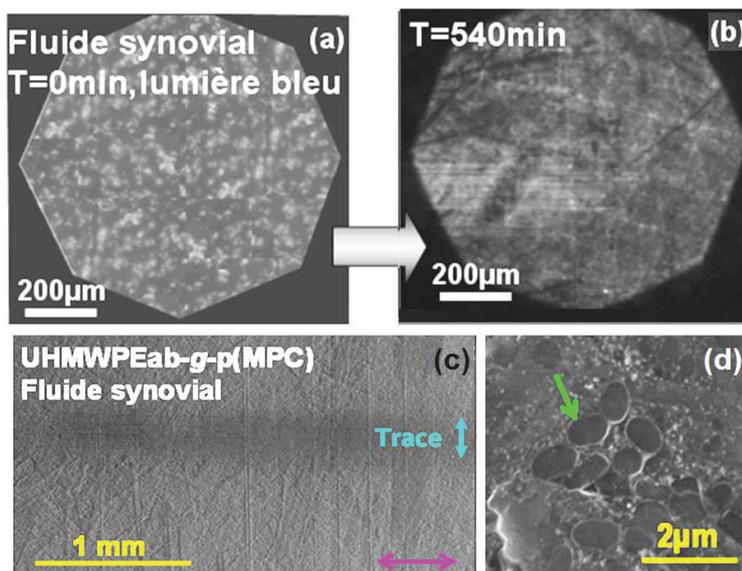


**Figure 6.19.** Evolution du coefficient de frottement entre un échantillon de UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C (sans Soxhlet) et du verre et pour deux types de lubrifiant : FS reconstitué et Tris NaCl et comparaison avec le UHMWPE nu en Tris NaCl.

Sur ce type d'échantillon greffé non soumis à l'extraction Soxhlet, le coefficient de frottement initial est très faible ( $\mu \sim 0.0060$ ) avec les deux types de lubrifiant tant que les épaisseurs couches de p(MPC) de surface résistent. Par contre, on observe une brusque augmentation du coefficient de frottement après 30 min de frottement en Tris qui en moins de 20 min atteint une valeur  $\mu = 0.120$ . Ensuite, le coefficient reste haut avec quelques pics et une tendance générale à la légère baisse un peu en dessous de 0.1. Cette valeur est beaucoup plus grande que sur le polyéthylène nu ( $\mu \sim 0.045$  à 9 h). Par contre avec le FS reconstitué sur le même type de substrat greffé, le coefficient de frottement n'augmente que très lentement vers une valeur finale  $\mu = 0.045$  comparable au cas du polyéthylène nu.

#### 6.4.2 Visualisation des dégradations

Afin d'observer si le FS reconstitué se trouve dans la zone de contact durant le frottement, nous avons incorporé en faible proportion de lipides fluorescents dans le bleu (NBD-PC) dans le FS reconstitué et nous avons utilisé la microscopie de fluorescence. Nous avons d'abord vérifié que le substrat en polyéthylène en TRIS NaCl ne fluoresce pas ou très peu et par ailleurs nous savons que le polyéthylène non greffé n'est pas favorable à l'adsorption de bicouches lipidiques [Trunfio-Sfarghiu'07]. En présence de FS reconstitué, la zone de contact comporte initialement un assez grand nombre d'amas fluorescents plus ou moins séparés les uns des autres qui sont vraisemblablement des vésicules multilamellaires intactes. Leur densité est assez homogène (Fig. 6.20a). La visualisation de la surface UHMWPEab-p(MPC) après frottement, rincé à l'eau pure pour enlever le lubrifiant FS montre que la zone frottée est le siège d'un dépôt par endroit plus uniforme de fluorescence même si les stries du polissage restent visibles et plus sombres (Fig. 6.20b). Ceci indique que le FS reconstitué forme par frottement un dépôt moléculaire à base des lipides sur les surfaces UHMWPEab-p(MPC) ce qui pourrait expliquer ses meilleures propriétés lubrifiantes par rapport à la solution physiologique TRIS NaCl.



**Figure 6.20.**  
 (a) Visualisation *in situ* du contact entre le verre et l'échantillon en UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C en présence de FS reconstitué fluorescent au début de frottement;  
 (b)-(c)-(d) visualisation *après frottement* de l'échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) après frottement : (b) en microscopie optique de fluorescence, (c)-(d) en ESEM. La flèche en (d) pointe vers des vésicules intactes

Après frottement, nous avons vu par ESEM que la trace de frottement sur l'échantillon lubrifié avec le FS reconstitué (Fig. 6.20c), est assez peu large par rapport à celle trouvée sur le même type de greffage et de polissage au chapitre 5 en TRIS. Dans la zone frottée, on

observe la présence de vésicules de FS reconstitué ayant une taille de 1  $\mu\text{m}$  environ (Fig. 6.20d).

**En conclusion**, il semble que le FS reconstitué permet de limiter (ou du moins retarder) les dégradations de la couche de p(MPC) et du substrat en UHMWPE. Un dépôt lipidique contenant des vésicules a été mis en évidence sur la surface UHMWPEab-MPC après frottement dans le FS ce qui pourrait expliquer que les dégradations de la surface et le coefficient de frottement en fin de mesure est beaucoup plus bas que celui enregistré pour la même surface greffée avec le lubrifiant TRIS NaCl. Par contre, le coefficient de frottement avec FS atteint néanmoins la valeur de la référence UHMWPE non greffée après 9 h sans signe de stabilisation. Des essais sur d'autres types de greffage et éventuellement plus longs sont nécessaires pour conclure sur le rôle du FS en présence de couches de p(MPC).

## **6.5. Discussion : Origines des comportements tribologiques**

### **6.5.1. Rôle lubrifiant des couches de p(MPC)**

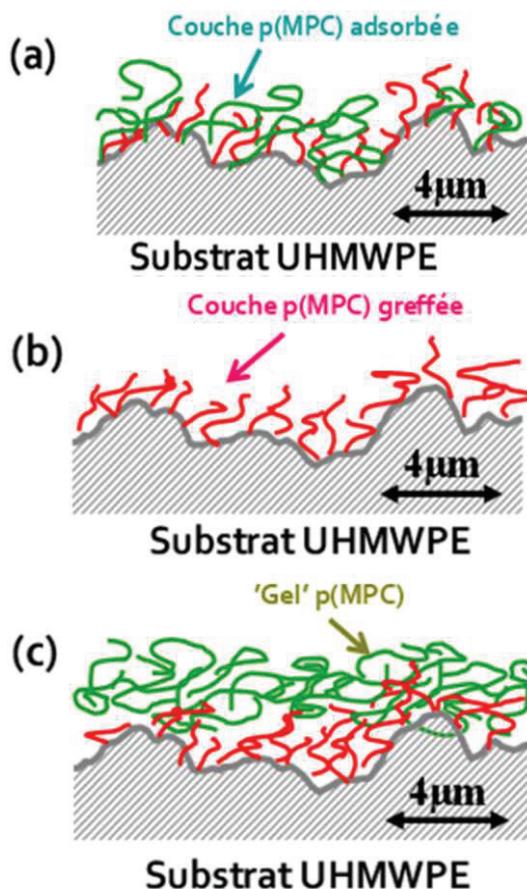
Les résultats présentés dans ce chapitre et le précédent montrent que le greffage de p(MPC) peut avoir un réel rôle lubrifiant en réduisant le coefficient de frottement et éliminant (sur 9 h) la dégradation du polyéthylène à partir du moment où les conditions suivantes sont réunies:

- Le profil de rugosité du substrat en UHMWPE ne doit pas trop « aigu » car sinon celui-ci est susceptible de se détériorer même s'il est protégé par une épaisse couche de p(MPC) (cas du polissage A au chapitre 5) ;
- Les couches doivent avoir une épaisseur supérieure à l'échelle typique des rugosités du substrat en UHMWPE ;
- Leur cohésion avec le substrat doit être assez importante pour ne pas être rapidement chassées du contact frottant.

En particulier, l'étude précédente avec le surnageant de p(MPC) a permis de montrer que la couche de p(MPC) adsorbée de façon non covalente au substrat n'est efficace d'un point de vue tribologique que lorsqu'elle s'est formée en même temps que la couche greffée covalente (Fig. 6.21). Au cours de la polymérisation, il résulte probablement un fort enchevêtrement entre un réseau de chaînes greffées de façon covalente et un réseau de chaînes adsorbées libres mais fortement en interaction avec la couche chimiquement liée au substrat. Ces deux réseaux sont assez stables pour résister à 9 h de frottement et lubrifier efficacement le contact (réduction du coefficient de frottement et de la dégradation). Par contre, ils ne résistent pas au traitement Soxhlet qui enlève la couche adsorbée. La couche de p(MPC) chimiquement liée, peu épaisse et ne recouvrant pas les rugosités du PE, n'a pas de rôle lubrifiant efficace. L'ajout du surnageant de la réaction de polymérisation du p(MPC) même à l'état 'gel' n'a qu'un effet limité aux temps courts et il ne résiste pas au frottement de longue durée, et il est vite évacué de la zone de contact en frottement (Fig. 6.21). L'ajout de vésicules lipidiques multilamellaires (FS reconstitué) semble aussi avoir un certain effet lubrifiant du

moins sur quelques heures, les vésicules pouvant vraisemblablement s'accrocher à la couche de p(MPC) (Fig. 6.20 d).

Dans la littérature, les greffages de p(MPC) ont en général été effectués sur des surfaces modèles extrêmement lisses ( $RMS < 0.1\text{nm}$ ) de type silicium [Kobayashi'07] [Kitano'09][Feng'04] ou mica [Chen'09][Chen'11] par ATRP, ou par irradiation UV sur des surfaces en polyéthylène ayant une rugosité assez réduite (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) [Kyomoto'07a ;07b ;08]. Les épaisseurs maximales obtenues vont de quelques nanomètres (cas du mica), une cinquantaine de nanomètres (cas silicium) à deux cents nanomètres (cas du PE). Les valeurs du coefficient de frottement sont de 0.0043, 0.02 et 0.01 sur ces trois types de surfaces modèles respectivement et les auteurs ne notent pas de dégradation. Mais dans tous les cas, les épaisseurs sont supérieures aux rugosités typiques. Dans notre cas, notre surface est beaucoup plus rugueuse (de l'ordre du micromètre), mais avec une épaisseur de la couche du même ordre (avant Soxhlet) ou inférieure (après) que la rugosité de substrat. Une autre différence entre notre étude et celles citées est la durée de l'essai de frottement. Elle est extrêmement courte (quelques secondes à quelques minutes au maximum) dans les études citées. Dans notre cas, toutes les valeurs des coefficients de frottement  $\mu$  sont très faibles durant les 30 premières minutes ( $\mu < 0.01$ ) sur couches épaisses (avant Soxhlet) mais parfois se dégradent à des temps plus longs. **Il nous semble donc que les conditions choisies dans la littérature sont souvent beaucoup trop idéales (rugosité faible, temps courts) pour être représentatives de la vie d'un implant réel.**



**Fig. 6.21.** Schéma de la structure des couches de p(MPC) sur UHMWPE. (a) Couche avant extraction Soxhlet montrant une double couche adsorbée (en vert) entremêlée avec la couche greffée covalente (en rouge) ; (b) couche après extraction Soxhlet : la couche épaisse adsorbée a disparu et la couche greffée ne permet pas de recouvrir les rugosités du PE ; (c) couche greffée en présence de lubrifiant p(MPC) 'gel' (vert) : ce lubrifiant pas suffisamment lié à la couche greffée sera éliminé du contact durant le frottement.

Les mécanismes de lubrification par les couches de p(MPC) et les conditions qu'ils imposent sur la structure de ces couches (épaisseur, cohésion et stabilité au frottement)

énoncés plus haut constituent les principes généraux qui devraient guider de futures études sur le greffage des implants en UHMWPE. En particulier, la question de la rugosité initiale du substrat ne semble pas anodine. La question de la méthode de greffage est également centrale. Nous avons testé dans ce travail plusieurs méthodes qui ont donné des résultats inégaux que nous allons maintenant essayer de commenter pour finir ce chapitre.

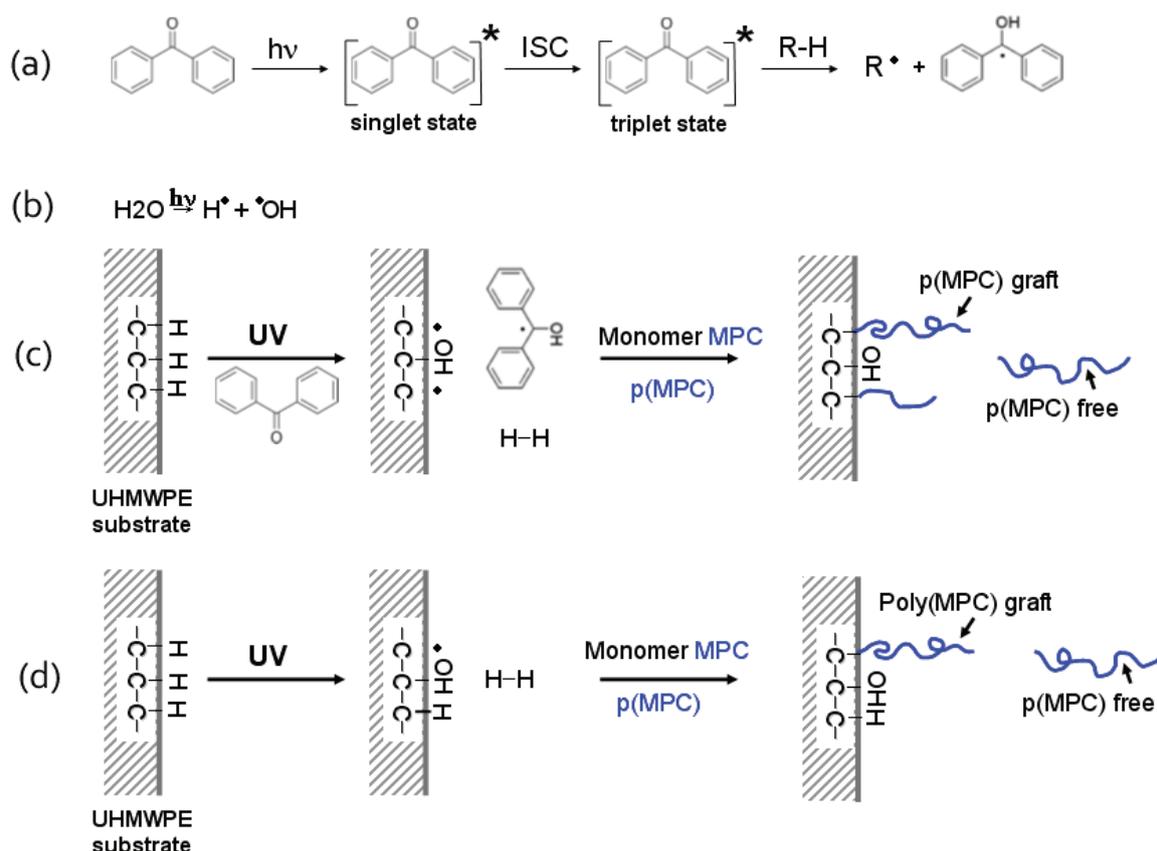
## **6.5.2. Influence des conditions de greffage sur la structure des couches de p(MPC)**

### **6.5.2.1. Greffage en présence de photo-initiateur (ab).**

La lumière UV est largement utilisée pour réaliser le greffage sur les surfaces, souvent en présence d'un photo-amorceur ou photosensibilisateur. Parmi les photoamorceurs, le plus largement choisi est la Bp (ou ses dérivés). En principe, sous irradiation UV, des molécules de Bp sont excitées vers un état singulet, puis passent à un état triplet par croisement intersystème (ISC; Fig. 6.22 a). Des études ont démontré que la Bp dans un état triplet est capable d'extraire un hydrogène du substrat ; par conséquent, le radical est transféré à la surface ( $R \bullet$ ) et il est capable d'amorcer la polymérisation depuis la surface (Fig. 6.22 c). Les radicaux benzpinacol qui en résultent ( $Bp-OH \bullet$ ) sont relativement moins réactifs et peu enclin à amorcer la polymérisation radicalaire, mais ont tendance à participer à la terminaison par réaction de couplage.

### **6.5.2.2. Greffage en absence de photo-initiateur.**

En absence de photo-amorceur, les UV fonctionnent comme des amorceurs haute température, ce qui produit les radicaux libres ( $R \bullet$ ) par des réactions de scission de chaînes (C-H, C-C) susceptibles d'amorcer la polymérisation en surface du monomère MPC (Fig. 6.22 d). Par ailleurs, une réaction de déshydrogénation du substrat peut être induite efficacement par l'eau photo-irradiée (l'eau se photo-décompose à une longueur d'onde d'absorption optique à 193 nm) (Fig. 6.22 b). Ces radicaux libres peuvent soit amorcer la polymérisation du MPC (greffage « depuis » la surface), soit se recombiner avec un radical polymère p(MPC) en croissance dans la solution par terminaison (greffage « sur » la surface) ; Un autre devenir possible consiste en la réaction des radicaux de surface avec les radicaux  $H \bullet$  et/ou  $OH \bullet$  issus de la photolyse de l'eau. Toutefois, cette dernière possibilité ne peut expliquer la grande hydrophilie de certains substrats : en effet, lorsque le substrat UHMWPE est irradié en présence d'eau uniquement, l'angle de contact diminue jusqu'à atteindre  $110^\circ$  après 90min d'irradiation, valeur bien plus élevée que celle relevée pour certains substrats après greffage.



**Figure 6.22.** Schéma des réactions de polymérisation radicalaire sous irradiation UV. (a) Bp excité de l'état singulet vers l'état triplet sous irradiation, (b) Dissociation de l'eau sous irradiation UV. (c) et (d) Schéma de la réaction de greffage sous irradiation UV avec ou sans Bp.

### 6.5.2.3. Présence de polymère greffé et polymère libres sur le substrat : influence de la température et du photo-initiateur.

On a montré qu'il existe deux types de couches p(MPC) dépendant des conditions de greffage (avec ou sans traitement *ab*, avec ou sans contrôle de la température) : l'une est greffée directement sur le substrat (greffage « depuis » ou greffage « sur » la surface), l'autre provient de la polymérisation du (MPC) en solution conduisant à des chaînes libres, étant plus ou moins enchevêtrées à la couche chimiquement liée au substrat (Fig. 6.21 a)

La température plus élevée (60°C par rapport 25°C) favorise la polymérisation radicalaire, qu'elle soit conduite en solution ou sur le substrat. Toutefois, à haute température, la quantité de polymère formée est plus importante, notamment la part de polymères non greffés qui tend à faire augmenter la viscosité du surnageant afin d'aboutir à un aspect « gel très visqueux ». Ce dernier peut empêcher la diffusion à la surface des monomères MPC et/ou des chaînes en croissance dans la solution : ceci conduit à des couches chimiquement greffées de faible épaisseur (que l'échantillon ait subi ou non le traitement *ab*).

Au contraire, à température plus basse (25°C), la polymérisation a certes lieu dans la solution (confirmée par l'augmentation de la viscosité), mais le monomère peut continuer à diffuser à la surface du substrat, permettant ainsi le greffage « depuis » la surface. L'efficacité dépend du nombre de radicaux présents sur le substrat (traitement *ab* ou non). En présence de

Bp, de nombreux radicaux sont générés : le transfert du radical est efficace. En revanche, les radicaux ne sont pas générés à cette température sur le substrat non exposé à la Bp, ce qui conduit à aucune modification.

Il est à noter que la température a également un effet sur la capacité du substrat UHMWPE à générer directement des radicaux par scission de chaînes : en effet, une couche p(MPC) chimiquement greffée au substrat est révélée lorsque la température est plus élevée (cas du UHMWPE-g-p(MPC) 60°C).

Toutes ces hypothèses sont représentées sur la figure 6.23 :

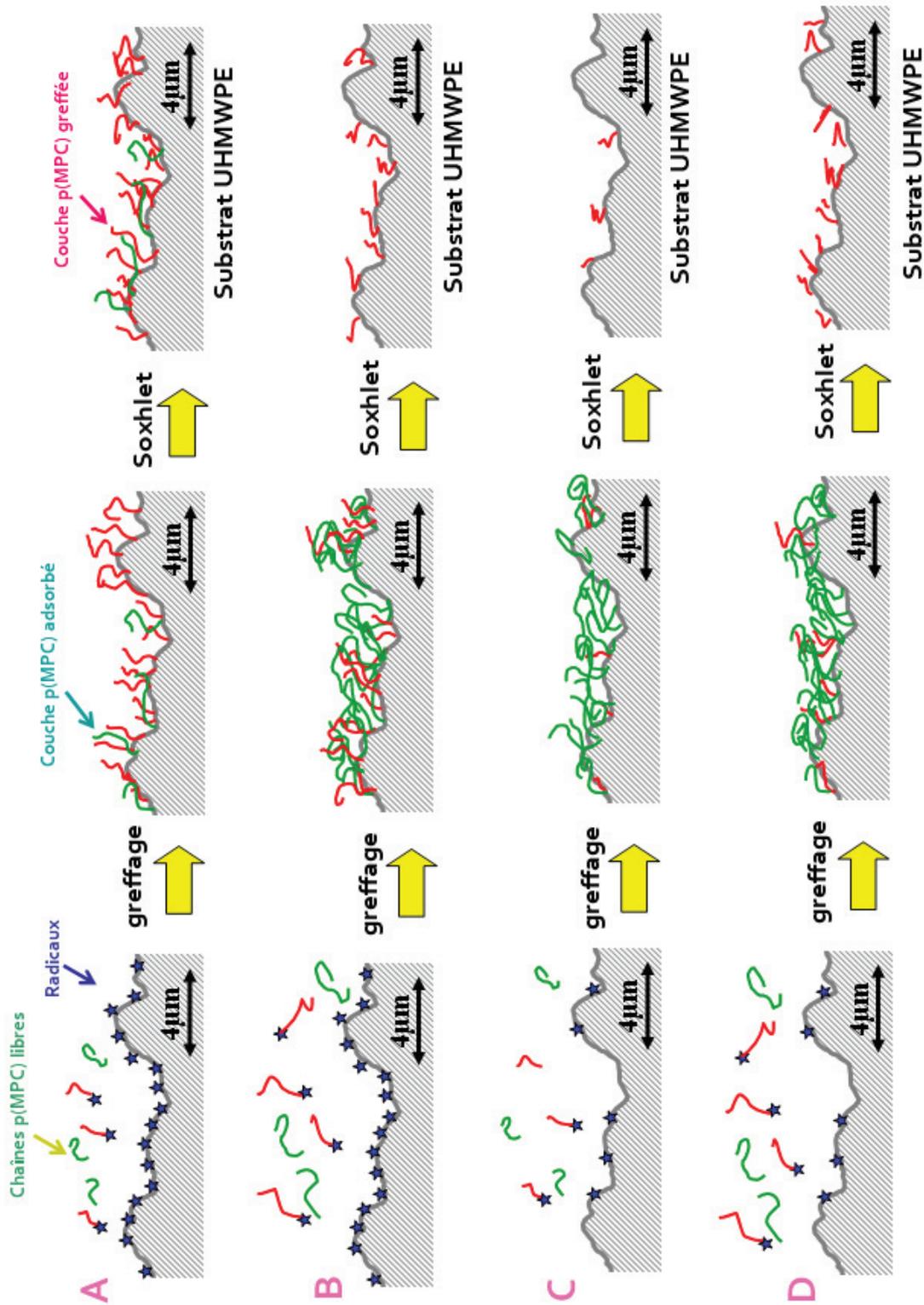
En présence de photo-initiateur Bp (traitement *ab*), de nombreux radicaux sont susceptibles d'être obtenus sur le substrat quelle que soit la température. Au cours du temps, la polymérisation se déroule dans la solution et sur la surface ; toutefois, à **basse température**, la polymérisation en solution a lieu, traduite par une augmentation modérée de la viscosité (chaînes courtes et relativement peu nombreuses, Fig. 6.23 A) n'empêchant pas la diffusion du monomère à la surface (le greffage « depuis » la surface peut avoir lieu, chaînes rouges Fig. 6.23 A), et permettant également la diffusion des chaînes de polymères « libres » de la solution (greffage « sur » la surface). A **haute température**, la polymérisation est accélérée, conduisant à un surnageant de type « gel très visqueux » (chaînes longues et relativement nombreuses, Fig. 6.23 B) jouant le rôle de barrière physique limitant le greffage sur la surface avec le temps. Dans les deux cas, il y donc une couche greffée chimiquement (en rouge sur les Fig. 6.23 A et B), et des chaînes de polymère en solution, ces dernières pouvant être déposées et/ou fortement enchevêtrées indépendamment de l'efficacité du greffage à la surface du substrat (en vert sur les mêmes schémas).

En absence de Bp, le rendement en radicaux est globalement plus faible que pour le cas précédent, et dépend de la température. A **basse température**, du polymère est formé en solution (comme décrit au-dessus), toutefois la faible densité de radicaux générés sur le substrat conduit à peu de greffage (Fig. 6.23 C). Bien que l'épaisseur mesurée soit importante avant Soxhlet, l'épaisseur mesurée après extraction poussée est presque nulle. A **haute température**, le rendement en radicaux est légèrement plus important ; toutefois le gel « visqueux » apparaît et limite le greffage. L'épaisseur mesurée sans Soxhlet est importante, du fait d'une très grande couche déposée sur le substrat ; toutefois, l'enchevêtrement est limité et cette couche peut être extraite par Soxhlet, révélant une épaisseur de l'ordre de 200nm.

Ainsi, à basse température l'efficacité du greffage est dictée par la densité de radicaux formés à la surface (présence de photosensibilisateur Bp ou non), alors qu'à haute température, l'efficacité du greffage est limitée par la diffusion du fait d'un gel « visqueux », résultat d'une importante polymérisation en solution.

En conclusion, nous avons démontré dans ce chapitre qu'il existe deux types de couches de p(MPC) : une épaisse ( $h \sim 1-3 \mu\text{m}$ ) non liée de façon covalente au substrat qui a été créée durant la polymérisation et une plus fine qui est liée de façon covalente au substrat. Il semble que la couche épaisse recouvre les rugosités des surfaces de UHMWPE et possède un réel rôle lubrifiant mais elle

est enlevée par une extraction Soxhlet. Après extraction, la couche restante (liée) est d'épaisseur beaucoup plus proche de celles rencontrées dans la littérature (150-200nm). Elle ne peut pas combler les rugosités du substrat qui se dégrade beaucoup plus vite durant le frottement. Des analyses du fonctionnement tribologique des couches de p(MPC) ont été réalisées afin de définir les paramètres de travail et d'améliorer les conditions de greffage.



**Figure 6.23.** Structure proposée des couches de p(MPC) selon l'étape et la méthode de greffages: A) UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C; B) : UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C; C) UHMWPE-g-p(MPC) 25°C ; D) UHMWPE-g-p(MPC) 60°C