

Dans ce chapitre nous allons présenter les protocoles et méthodes de caractérisation mais aussi, les principes qui sous-tendent ces méthodes lorsque ce sont des parties importantes de cette thèse. Dans un premier temps, les protocoles de greffage du p(MPC) sur verre et sur polyéthylène UHMWPE sont décrits. Ensuite, nous introduisons les techniques de caractérisation utilisées, parmi lesquelles la mesure de l'angle de contact, la microscopie électronique environnementale ESEM, la microscopie confocale sur cryo-tranches, la microscopie à force atomique en mode imagerie et en mode spectroscopie de force (mesures de nano-indentation). Nous avons développé pour cette dernière méthode de nouveaux protocoles d'analyse qui utilisent le modèle de Hertz pour en tirer le module d'Young apparent et qui nous permettent aussi de mesurer l'épaisseur des couches greffées de p(MPC). La dernière partie de ce chapitre décrit la méthodologie choisie pour l'analyse du comportement tribologique des surfaces greffées par rapport aux surfaces non greffées. Les visualisations *in situ* du contact en utilisant la microscopie optique et des marqueurs fluorescents spécifiques ainsi que les analyses des surfaces après frottement (ESEM, profilométrie optique) nous permettent de comprendre l'évolution du coefficient de frottement et de donner des interprétations pour les mécanismes d'accommodation des vitesses et ainsi estimer l'effet lubrifiant du greffage.

## Polymérisation radicalaire

Le greffage de polymères sur un substrat est étudié depuis plus de cinquante ans et joue un rôle important dans de nombreux domaines des sciences et technologies et en particulier dans le domaine des biomatériaux. Par exemple, la stabilisation colloïdale, le contrôle de l'adhérence ou de la lubrification et de l'usure utilisent très souvent des substrats et/ou des objets modifiés en surface. Plusieurs méthodes de modification de propriétés de surface peuvent être envisagées : (a) le revêtement physique ou physisorption (Figure 3.1 a) ; (b) le greffage chimique ou chimisorption, pouvant être réalisé par greffage d'un polymère sur une surface (stratégie « *grafting to* » dans la littérature anglo-saxonne) (Figure 3.1 b) ou par greffage depuis la surface (stratégie « *grafting from* » dans la littérature anglo-saxonne) (Figure 3.1 b).

Dans le cas de la physisorption, le polymère présynthétisé est mis au contact du substrat (souvent par voie solvant) et simplement adsorbé par le biais d'interactions faibles. Le point d'ancrage peut être unique (bout de chaîne du polymère) ou multiple (plusieurs séquences d'interactions lorsque un polymère fonctionnel est utilisé). Toutefois, du fait de la nature des interactions mises en jeu, l'intégrité des couches déposées est souvent altérée par des variations de température ou selon les solvants utilisés, et par ailleurs la densité de greffage (représentant le nombre de chaînes de polymère par unité de surface) est souvent très faible.

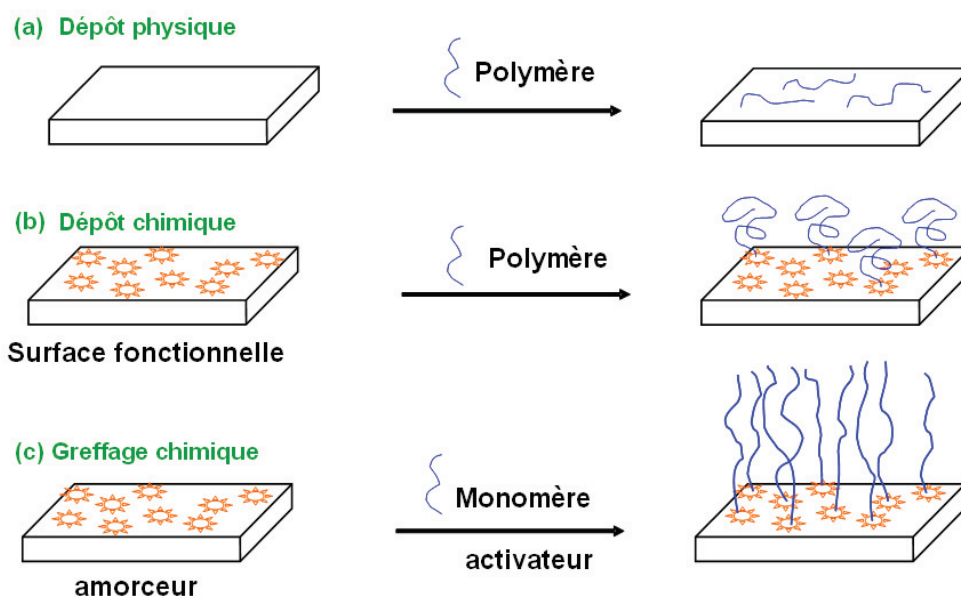


Figure 3.1. Différentes méthodes de modification de surface

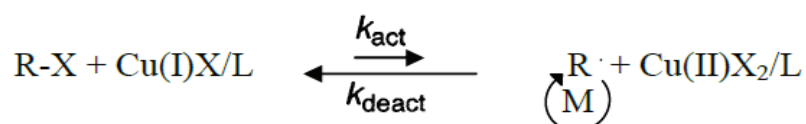
Puisqu'elle fait intervenir des liaisons covalentes entre le substrat et le polymère à greffer, la chimisorption permet de s'affranchir de ces derniers inconvénients. Toutefois, des différences existent entre les deux stratégies de greffage évoquées plus haut. Par « *grafting to* », des polymères préformés présentant une fonction chimique particulière réagissent chimiquement avec un substrat préalablement fonctionnalisé présentant une fonction complémentaire, conduisant à un ancrage chimique. Bien que la stabilité à la température et aux solvants soit cette fois assurée, les couches présentent en général des densités de greffage et des épaisseurs relativement faibles (de 1 à 50 nm) du fait des barrières de diffusion qui empêchent le polymère d'atteindre les sites réactifs du substrat lorsque ce dernier a déjà été

modifié. En revanche, la stratégie « *grafting from* » permet la croissance de greffons préparés *in situ* à partir d'un amorceur préalablement immobilisé sur le substrat. Du fait de la taille de l'amorceur et des monomères, une plus grande amplitude de densité de greffage peut être atteinte, de faible à plus élevée (indépendamment du taux de modification préalable du substrat par l'amorceur). Cette densité de greffage impacte directement la conformation de la chaîne à la surface : à faible densité greffée, les greffons peuvent présenter soit une conformation dite "champignon" (« *mushroom* » en littérature anglo-saxonne), si les interactions entre le polymère greffé et les substrats sont faibles ; soit une conformation dite « en crêpe » (« *pancake* » en littérature anglo-saxonne) si les interactions sont plutôt importantes. Ces conformations sont accessibles lorsque la distance entre deux points d'ancrage chimique est plus grande que la dimension de la chaîne de polymère. Avec l'augmentation de la densité de greffage, les greffons doivent s'étirer loin du substrat, formant une "brosse de polymères" (conformation « *brush-like* » en littérature anglo-saxonne). Ces brosses de haute densité peuvent être beaucoup plus épaisses, à partir d'une échelle nanométrique à une échelle micrométrique.

Dans le cadre de ce travail, nous avons privilégié la voie c) que nous avons adaptée en fonction du type de substrat. Dans le cas des substrats en verre, nous avons utilisé la polymérisation par transfert d'atomes (« *Atom Transfert Radical Polymerization* », ATRP en littérature anglo-saxonne). Les fonctions qui amorcent la polymérisation sont immobilisées sur le substrat par la chimie des silanes, comme cela sera décrit dans le chapitre 4.

L'ATRP est une technique de polymérisation radicalaire dite contrôlée. Elle tend à limiter la concentration en radicaux dans le milieu par réaction avec un complexe métal/ligand afin de piéger réversiblement les chaînes en croissance.

L'ensemble des radicaux générés au cours de l'étape d'amorçage sera en équilibre entre deux formes, l'une dormante (R-X), l'autre active (R• ou RM•). Le principe de cette réaction de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atomes est représenté ci-dessous.



Le complexe métallique Cu(I)X/L capte l'atome d'halogène de l'halogénure d'alkyle (R-X) pour former le radical R• (espèce active) et l'espèce oxydée Cu(II)X<sub>2</sub>/L. Dans l'étape suivante, R• réagit avec le monomère M (formant l'espèce active radicalaire RM•) : c'est l'étape correspondant à la croissance des chaînes polymères. La réaction entre RM• et Cu(II)X<sub>2</sub>/L crée l'espèce dormante R-X et régénère le composé métallique sous sa forme réduite. Celui-ci peut de nouveau réagir avec RX et promouvoir un nouveau cycle redox. Le contrôle de la polymérisation est ainsi obtenu par le piégeage réversible des espèces radicalaires en croissance, ce qui permet de préserver les centres actifs de réactions irréversibles telles que les réactions de terminaison.

Une autre méthode de photo-amorçage par UV peut créer directement les radicaux libres par simple irradiation UV. Cette technique présente plusieurs avantages comparés à l'amorçage thermique, autre technique largement utilisée pour amorcer la polymérisation. Tout d'abord, certains groupements fonctionnels ne sont pas thermiquement stables et il est donc souhaitable d'activer la polymérisation à température ambiante. Cela simplifie également les processus de synthèse. Deuxièmement, le photo-amorçage est généralement plus rapide que l'amorçage thermique. Troisièmement, le processus d'amorçage peut être activé à presque toutes les températures, ce qui donne une grande flexibilité lors du contrôle de la réactivité et l'aptitude au traitement d'une couche. La polymérisation amorcée en surface a été réalisée

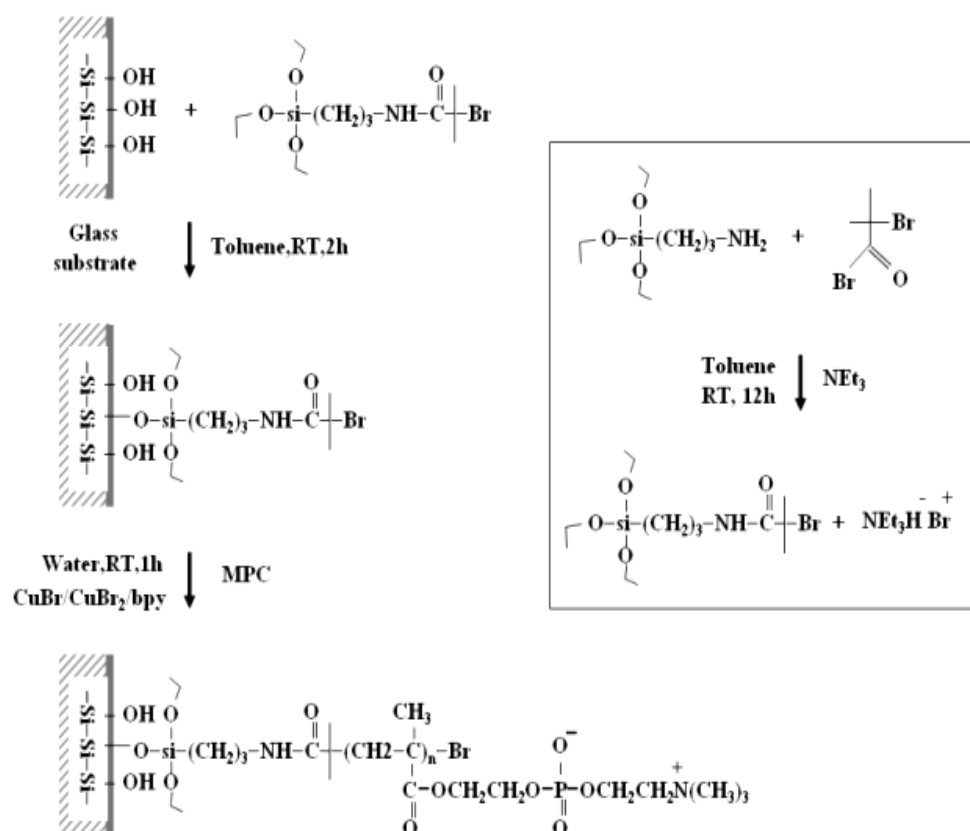
dans la littérature avec une variété de photo-amorceurs. Par exemple, la benzophénone (Bp) permet l'abstraction d'atomes d'hydrogène d'un substrat type PE, transférant donc le radical provenant du photo-amorceur au substrat [Advincula'04].

### 3.2. Protocoles expérimentaux de greffage sur verre et UHMWPE

Pour les greffages sur ces deux types de surface, nous avons utilisé une lampe ultra-haute pression au mercure type P700-400W fournie par UVITERNO AG (Suisse). Aucun filtre n'a été utilisé pour isoler les diverses raies UV. L'intensité des UV a été mesurée à l'aide d'un spectroradiomètre type UV Power Puck II (IET, Inc, VA, USA). L'intensité des rayons UVA (320-390 nm) est de 34,2 mW/cm<sup>2</sup> (valeur au maximum du pic) à une distance de 10 cm sous la lampe (voir l'annexe 3 pour la calibration).

#### 3.2.1. Greffage de p(MPC) sur substrat de verre

Nous avons préparé une couche de p(MPC) greffée sur un substrat en verre [Feng'04] [Lobb'01] pour étudier les propriétés de cette couche p(MPC) sur une surface modèle et plane, afin de réduire l'influence de la rugosité de la surface.



**Figure 3.2.** Protocole de greffage de MPC dans l'eau pure à température ambiante sur verre par ATRP. Encadré : synthèse de l'amorceur 2-bromo-N-(3 - (triéthoxysilyl) propyl)-2-méthylpropanamide.

a) Synthèse de l'amorceur utilisé pour modifier le substrat de verre, et préparation des substrats de verre fonctionnalisés.

L'amorceur 2-bromo-N-(3 - (triéthoxysilyl) propyl)-2 méthylpropanamide a été synthétisé par estérification du triéthoxysilane d' amino-propyle (APTES) avec le bromure de 2-bromoisobutyryle (encadré de la Figure 3.2). Du toluène (20 ml), la triéthylamine (5.98mmol, 0.833ml) et l'APTES (5.47mmol, 1.2757ml) sont mélangés dans un ballon de 10 ml contenant un barreau magnétique. Après refroidissement à 0°C, le bromure de 2-bromoisobutyryle (5.48mmol, 0.677mml) a été ajouté goutte à goutte. La réaction est maintenue à 0°C pendant 2 h. Ensuite, on laisse le mélange revenir à température ambiante, puis la réaction est laissée sous agitation pendant 12 h. Après filtration des sels (NEt<sub>3</sub>HBr), la phase liquide est évaporée au Rotavap à 60°C pour éliminer le toluène. Le produit est récupéré sous forme d'huile jaune et utilisé pour introduire le groupement amorceur de l'ATRP sur un substrat de verre par silanisation.

Au préalable, le substrat de verre ( $\phi$  12,5 mm, épaisseur 3 mm) est activé par une solution piranha (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 7/3, v / v) à 100°C pendant 6 h, rincé avec une grande quantité d'eau déminéralisée, puis séché par soufflage d'azote. Ensuite, chaque côté du substrat a été exposé aux ultraviolets (UV) pendant 30 min. Ces étapes ont pour but de créer des groupements silanols (SiOH) à la surface du verre, permettant la réaction de greffage de l'amorceur. Pour cela, le substrat de verre pré-activé est immergé dans une solution de toluène anhydre contenant 10 mol/L d'amorceur 2-bromo-N-(3 - (triéthoxysilyl) propyl)-2-méthylpropanamide, pendant 2 h à température ambiante. Ensuite, le substrat est abondamment lavé au toluène, puis à l'éthanol et à l'acétone.

b) Procédure générale de greffage de MPC par ATRP.

Une réaction typique conduite par ATRP est schématisée sur la Figure 3.2. Les catalyseurs Cu<sup>(I)</sup>Br (0.15mmol, 21.3mg), Cu<sup>(II)</sup>Br<sub>2</sub> (0.015mmol, 3.31mg) et le ligand bipyridine (Bipy) (0.33mmol, 51.55mg) ont été introduits dans un tube de type Schlenk de 10 ml (1er flacon) et homogénéisés sous agitation. Le contenu du flacon est désoxygéné par plusieurs cycles évacuation (vide)/ remplissage (argon). Ensuite, un volume de 2.5 ml d'eau pure désionisée et dégazée est ajouté dans le ballon via une seringue. Le mélange est agité, et une solution brun foncée est obtenue. Le monomère MPC (2.22mmol, 1.966g) est ajoutée dans un autre ballon (le 2ème flacon) contenant l'échantillon de substrat de verre ainsi que 2.5 ml d'eau pure. Ensuite, un volume de 0.5 ml de la solution de catalyseur (1<sup>er</sup> flacon) est introduit au 2<sup>ème</sup> flacon sous azote. La réaction chimique est réalisée à température ambiante, et le mélange devient vert foncé. Le substrat en verre est récupéré après 1h et nettoyé avec de l'eau et de l'alcool.

### 3.2.2. Protocole de polissage des substrats en UHMWPE

Sauf dans le cas où on a utilisé le polissage machine effectué par un industriel spécialisé en polissage (voir chapitre 5), tous les autres échantillons de UHMWPE après usinage (voir chapitre 2, paragraphe 2.1.4) sont polis manuellement en utilisant respectivement quatre types de papier abrasif (grains 1000, 1200, 2400 et 4000) et en présence d'une phase aqueuse (polissage lubrifié à l'eau). Pour chaque passage avec un papier abrasif, le polissage dure quelques minutes. A la fin du polissage, on nettoie les échantillons avec de l'alcool aux ultrasons pendant 30 min afin d'enlever au maximum les particules de polissage. La vérification du polissage pour chaque échantillon se fait par mesure d'angle de contact statique (avec l'eau ultra-pure) et par profilométrie optique.

### 3.2.3. Greffage de MPC sur substrat en UHMWPE

Nous avons utilisé plusieurs méthodes de greffage de MPC sur des surfaces de type UHMWPE, permettant d'évaluer l'effet de plusieurs paramètres sur le greffage. Ces conditions sont résumées dans le tableau 3.1 plus loin à la fin de cette section.

- Le premier paramètre concerne l'effet de la température ; du fait de l'irradiation sous UV, la température du milieu réactionnel peut rapidement augmenter. Cette température sans contrôle extérieur peut atteindre entre 50°C et 80°C.
- Le second paramètre évalué concerne l'adsorption ou non du photoamorceur Bp sur le substrat avant l'exposition UV. Ce type de photoamorceur permet de produire des radicaux libres sous gaz inerte sur le substrat de polyéthylène afin de réaliser le greffage du polymère. En effet, les substrats PE sont connus pour être sensibles au rayonnement UV : le large spectre en longueur d'onde utilisé (sans filtre sur la lampe UV) permet des scissions de liaisons C-H, conduisant à la génération de radicaux directement sur le substrat sans utilisation de photoamorceur [Deng'01].

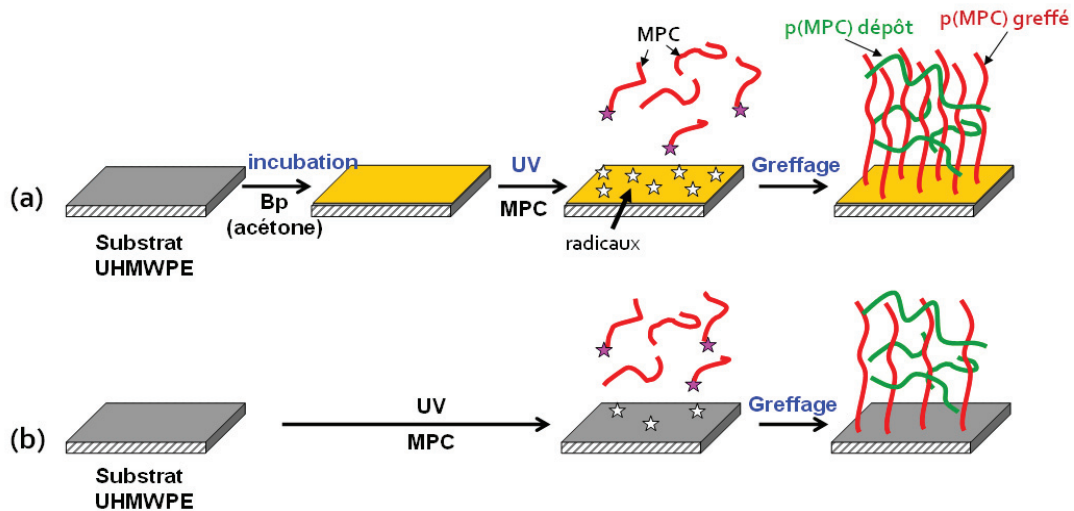
#### 3.2.3.1 Méthode de greffage

a) Méthode de greffage avec adsorption du photoamorceur : échantillons « UHMWPEab-g-MPC » (Fig 3.3)

Les échantillons de UHMWPE ( $\phi$  12mm, épaisseur 3mm) sous forme de plaques ont été immergés dans une solution de Bp dans l'acétone (concentration de 10 mg/ml) pendant 30 s, puis séchés à température ambiante pour évaporer l'acétone [Kyomoto'08]. Ce procédé est largement utilisé dans la littérature [Kyomoto'07a; 07b; 08; 10] pour permettre le dépôt du photoamorceur en surface des substrats de UHMWPE. Ensuite, le monomère MPC a été dissout dans de l'eau pure dégazée pour atteindre une concentration de 0.5 mol/L. L'échantillon UHMWPE sur lequel la Bp est adsorbée est mis au contact de la solution aqueuse de MPC dans un tube en verre. Ce dernier est ensuite exposé à l'irradiation UV, placé à 10 cm de la lampe, pendant 90 min. La dénomination « UHMWPEab-g-p(MPC) » de ces échantillons tient compte de ces étapes : 'a' se réfère à l'utilisation d'acétone, 'b' à la présence de Bp, 'g' à l'exposition à la lampe conduisant à un greffage.

b) Méthode de greffage direct : échantillons « UHMWPE-g-MPC » (Fig 3.3)

Les conditions de greffage décrites ci-dessus ont été appliquées à des échantillons de UHMWPE sans exposition préalable au photoamorceur. Pour ces échantillons, la dénomination est la suivante « UHMWPE-g-p(MPC) ». En l'absence de photo-amorceur, les UV fonctionnent comme des amorceurs haute température, ce qui produit des radicaux libres ( $R \bullet$ ) par des réactions de scission des liaisons (C-H, C-C) susceptibles d'amorcer la polymérisation en surface du monomère MPC.



**Figure 3.3.** Protocole de greffage de MPC dans l'eau pure à température ambiante sur UHMWPE par UV irradiation avec deux méthodes différentes.

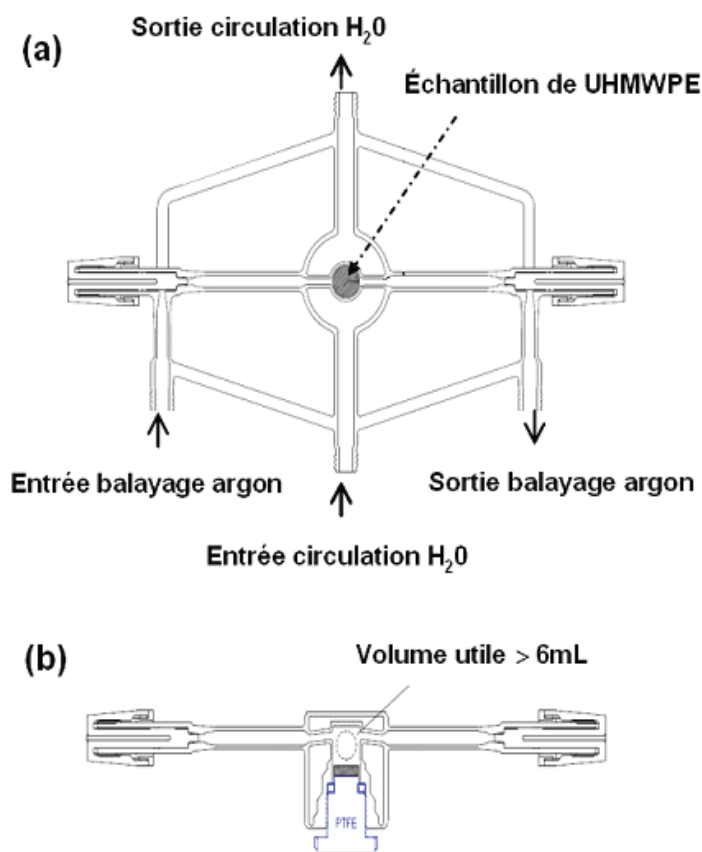
### 3.2.3.2. Conditions expérimentales de polymérisation

Chaque type d'échantillon a été polymérisé à différentes températures.

**(1) Pour les réactions non thermo-régulées**, l'irradiation a été réalisée soit dans des tubes de Schlenk<sup>TM</sup>, soit dans des tubes en verre présentant un robinet latéral permettant l'inertage du milieu. Avec ce dispositif, nous avons observé l'augmentation significative de la viscosité de la solution aqueuse de MPC, due probablement à un processus de polymérisation en solution [Lobb'01]. On a observé aussi que la viscosité de ces solutions est directement dépendante de la température de réaction qui dans les conditions ambiantes peut varier entre 50°C et 80°C. On considérera cette valeur moyenne comme 60°C dans la suite du manuscrit.

Comme on le verra par la suite (chapitre 6), cette polymérisation en solution peut influencer le comportement tribologique des couches p(MPC) par une adsorption de la couche polymérisée en solution. C'est pour cette raison que nous avons choisi de tester l'effet du « surnageant p(MPC) de polymérisation » en tant que lubrifiant.

**(2) Pour les réactions thermo-régulées**, une verrerie spécialement conçue et schématisée sur la figure 3.4 a été utilisée. Elle est constituée d'une enceinte centrale prévue pour accueillir l'échantillon (volume utile supérieur à 6 mL) connecté à un tube en verre permettant un inertage à l'argon (entrée et sortie balayage). L'enceinte est par ailleurs entourée de façon indépendante d'une cellule en verre permettant une circulation dynamique d'un liquide réfrigérant, en l'occurrence de l'eau (*i.e.*, entrée et sortie circulation H<sub>2</sub>O sur la Fig 3.4). La température maximale atteinte pour un volume d'eau de 5 mL introduit dans la cellule a été mesurée après 90 min d'exposition aux UV (lampe placée à 10 cm) à 27°C ± 2°C. On considérera cette valeur comme égale à 25°C dans la suite du manuscrit.



**Figure 3.4.** Dispositif expérimental utilisé pour les réactions d'irradiation thermostatées ; (a) : vue du dessus, (b) vue latérale.

### 3.2.3.3. Nettoyage des échantillons

Chaque type d'échantillon a été polymérisé à différentes températures et est passé par deux types de nettoyage respectivement :

- **Type I** : Après greffage, l'échantillon est lavé abondamment à l'eau pure, puis à l'éthanol afin d'enlever le surnageant, et enfin séché sous vide.
- **Type II** : L'échantillon après le lavage de type I est nettoyé à l'aide d'un **extracteur de Soxhlet** [Site Extraction] [Goda'06]. (Figure 3.5). Ce système permet d'extraire par le biais d'un solvant une espèce chimique depuis un échantillon solide (poudre ou substrat plan), et ce de façon continue. Le principe est le suivant : l'échantillon à purifier est placé dans une cartouche poreuse placée dans le tube extracteur. Celui-ci est situé au-dessus d'un ballon contenant le solvant d'extraction, et surmonté d'un réfrigérant à boules. On provoque l'ébullition du solvant d'extraction, et les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur. Le solvant s'y accumule jusqu'à atteindre le sommet du tube siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon. Ce faisant, il entraîne la molécule extraite de l'échantillon. Le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc en molécules solubles. Appliqué aux substrats plans d'UHMWPE greffés, ce système permet d'extraire le monomère MPC résiduel ainsi que le polymère formé en solution mais non greffé au substrat. Le solvant utilisé est l'éthanol, et la durée d'extraction correspond à une nuit.



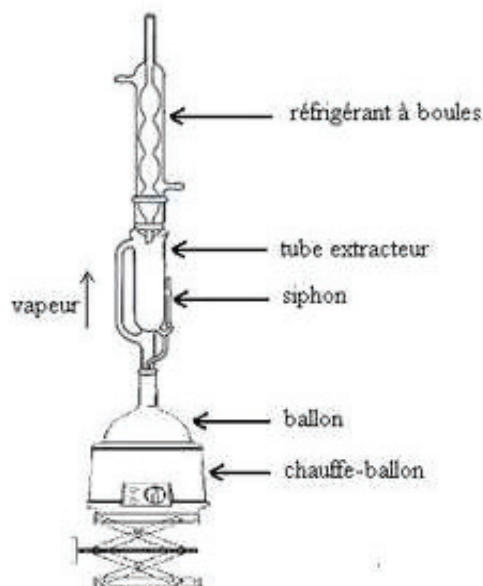


Figure 3.5. Schéma d'un extracteur de Soxhlet.

Greffage de p(MPC) sur UHMWPE		
Avant greffage (Traitement <i>ab</i> )	Greffage (Influence de température T)	Après greffage (Extraction Soxhlet)
Oui ou Non	T contrôlée (25°C) ou non (60°C)	Oui ou Non

Tableau 3.1 Synthèse des conditions de greffage du p(MPC) sur UHMWPE étudiées au chapitre 6.

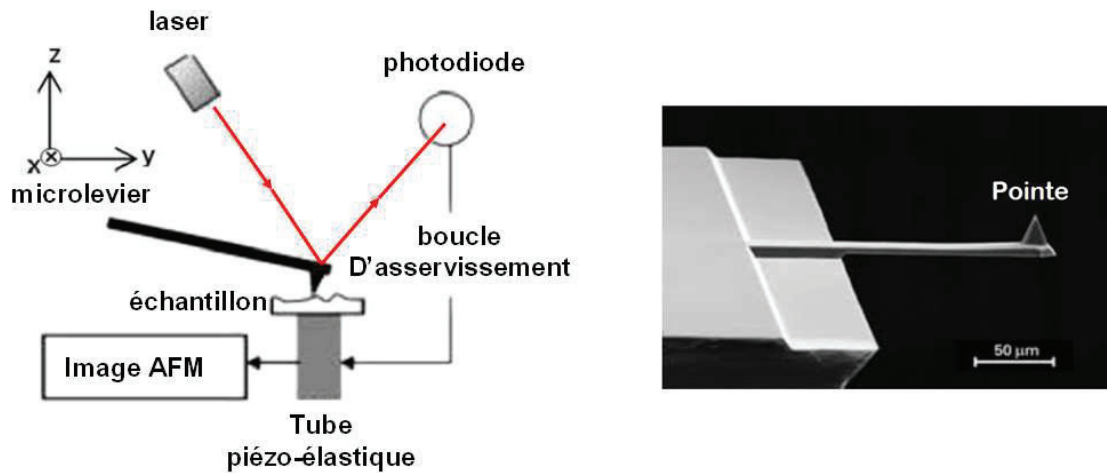
### 3.3. Méthodes de caractérisation

#### 3.3.1. Caractérisation de couches p(MPC) greffées par imagerie AFM et spectroscopie de force.

##### 3.3.1.1. Principes

La microscopie à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscopy) a été utilisée pour imager la morphologie des substrats UHMWPE greffés avec du p(MPC) mais également pour mesurer le module d'Young et l'épaisseur des couches. L'élément central d'un AFM est la sonde qui est une pointe ayant un rayon de courbure final de l'ordre de 10 nm montée sur un micro-levier élastique de raideur  $K$  dont on peut mesurer la déflexion  $d$  et ainsi remonter à la force s'exerçant sur la pointe ( $F=Kd$ , Fig 3.6). Cette mesure de déflexion verticale du levier est réalisée à l'aide d'un faisceau laser qui est réfléchi par l'extrémité du micro-levier (au-dessus de la pointe) et renvoyé vers le centre d'une photodiode à quadrants qui mesure une différence de courant entre quadrants. La conversion courant (nA) - déflexion (nm) est effectuée par l'opérateur ou automatiquement par l'AFM durant une approche mais dépend du réglage du laser et de la réflectivité du levier. La pointe peut être déplacée dans les

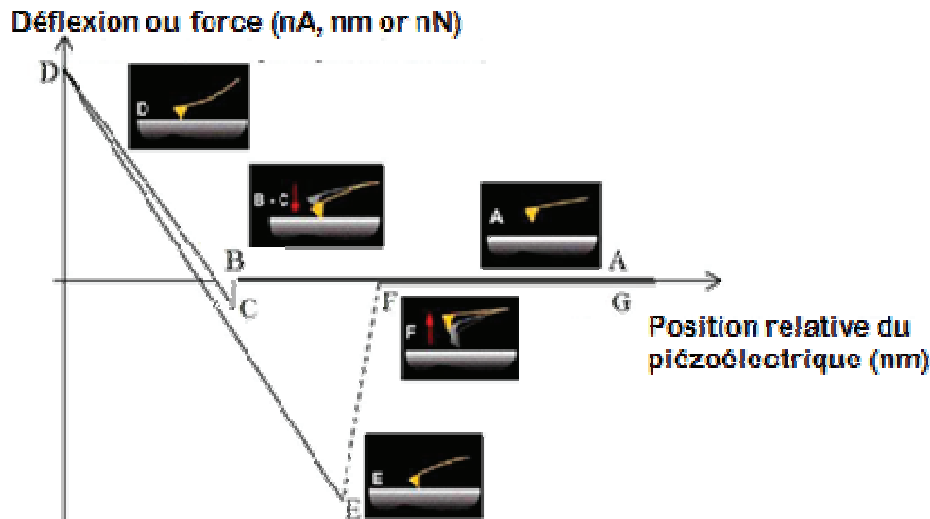
trois directions (x,y,z) de l'espace en appliquant les tensions adéquates sur des éléments piézo-électriques (scanner x,y, tube z).



**Figure 3.6.** Gauche : Les principaux éléments du microscope à force atomique (AFM). Droite : Image MEB d'un micro-levier et de sa pointe.

**Imagerie AFM.** Le scanner xy déplace la pointe au voisinage de la surface étudiée et durant ce balayage la déflexion verticale  $d$  du levier est mesurée. En mode contact, la pointe est en contact physique avec la surface (force de répulsion  $F_o = Kd_o$  constante). Etant donné que  $F_o$  varie très vite si la hauteur de l'échantillon change, une boucle électronique d'asservissement permettant au tube piézo-électrique z de suivre la topographie de la surface à distance pointe-échantillon constante, maintient la force  $F_o$  constante. Les variations de tension du tube z une fois convertie en hauteur (le piezo est calibré par le constructeur) servent à la construction topographique des images. En mode non contact (parfois appelé « tapping »), un élément piézo-électrique supplémentaire applique une déformation verticale sinusoïdale à la fréquence  $f$  (1-500 kHz) à la base du micro-levier. Son extrémité où se trouve la pointe vibre également à la fréquence  $f$  avec une certaine amplitude  $A$  et un déphasage  $\varphi$  par rapport à l'excitation. Ces deux derniers paramètres dépendent encore une fois fortement de la distance pointe-échantillon. Durant un balayage, le système d'asservissement permet d'asservir à amplitude ou déphasage constant en commandant le piezo z dont la tension servira encore une fois à construire les images.

**Mesure de force.** Le principe de la mesure de force consiste à mesurer la déflexion du levier de l'AFM lors de son approche et de son retrait de la surface testée. La boucle d'asservissement qui maintient constante la position du levier est coupée et ainsi le système d'acquisition du signal est capable de tracer la variation de la déflexion  $d$  détectée par la photodiode en fonction de la position relative  $Z$  de la base du levier, en mouvement par rapport à l'échantillon fixe imposée par le piézoélectrique suivant l'axe z. Cette variation est présentée sous la forme d'une courbe déflexion / distance ou force  $F$  / distance, appelée courbe de force. L'allure générale d'une courbe de force est présentée sur la Figure 3.7. Il est possible d'utiliser comme distance soit la position relative  $Z$ , soit la vraie distance pointe-échantillon  $h$  corrigée des éventuelles déflexions dues aux forces ( $h = Z - F/K$ ).



**Figure 3.7.** Représentation d'une courbe force- distance AFM typique (d'après AZoNano information, 2012).

Durant « l'approche » du levier, on distingue les « points » suivants :

- le point A représente la position du levier lorsque la pointe est suffisamment éloignée de la surface testée et qu'aucune force n'agit pour fléchir le levier.
- le point B représente la position du levier lorsqu'il commence à fléchir à cause des forces qui agissent au voisinage de la surface testée.
- le point C correspond à la position du levier lorsque la pointe commence à pénétrer dans la surface (il peut être d'ordonnée (déflexion) négative et décalée du point B s'il y a un saut attractif brusque vers la surface comme représenté sur la Fig. 3.7, négative ou positive sans décalage, voir ci-dessous).
- la portion de courbe D-C correspond à la zone des forces répulsives de contact : la pointe rentre dans la surface et à la fois le levier et la surface se déforment. Si le module élastique de la surface est grand, sa déformation n'est pas visible.

Durant le « retrait » du levier AFM (Fig. 3.7), on distingue les « points » suivants:

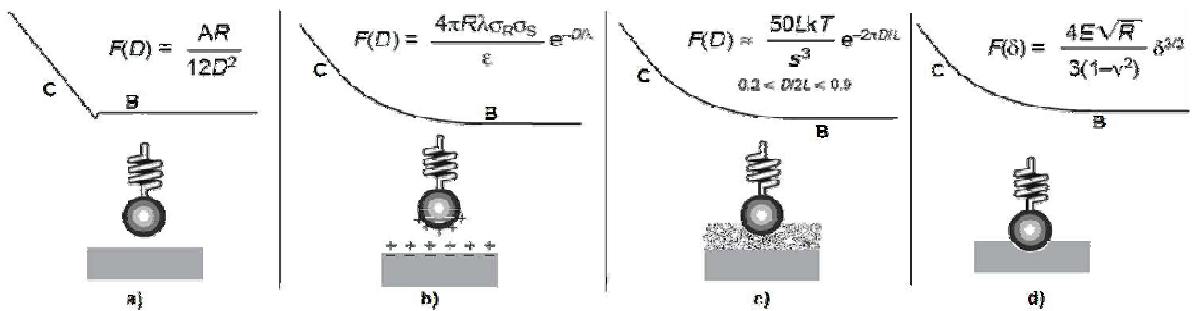
- la portion de courbe située entre le point D et le point E correspond au maintien en compression du contact « levier – surface testée ». Cette portion de courbe n'est pas toujours identique à la portion C – D, car elle est influencée par les forces d'adhésion entre la pointe et la surface, et parce qu'il existe souvent des dérives thermiques du signal AFM. Les forces d'adhésion d'origine moléculaire maintiennent la pointe en contact plus longtemps lors du retrait que lors de l'approche (E est plus loin que C).
- la portion de courbe située entre le point E et le point F représente le décrochage de la pointe de la surface testée. Ce décrochage peut être brutal si les liaisons adhésives entre la pointe et la surface testée sont rompues simultanément. Par contre si les liaisons adhésives sont rompues progressivement, cette partie présente des fluctuations. La différence de déflexion entre le point F et le point E représente l'effort d'adhésion maximal.

La Figure 3.8 montre différentes allures pour la portion B-C de la courbe de force en fonction du type de force dominante. Ainsi :

- Si la force dominante est de type Van der Waals, on observe un profil attractif qui commence à une distance située à quelques nanomètres de la surface testée (Fig. 3.8a).

Cette force (de dispersion) provient des fluctuations des dipôles électriques des atomes ou molécules. Ce type d'allure est plus visible dans les courbes AFM en milieu liquide car les forces électrostatiques ou capillaires présentes dans l'air sont moins importantes, voire absentes. Les valeurs typiques pour les forces Van der Waals sont situées entre  $10^{-10}$  N et  $10^{-9}$  N, selon le liquide.

- Si la force dominante est de type électrostatique, on observe que la portion B-C a un profil (en général) répulsif qui commence à une distance située à quelques dizaines de nanomètres de la surface testée (Fig 3.8b). Cette force est due à la présence de charges électriques qui, dans le cas de mesures à l'air, proviennent du piégeage des charges électriques entre la pointe et la surface. Ces forces peuvent être énormes pour des surfaces isolantes. Dans le cas de mesures en milieu liquide, ces forces sont dues à la dissociation des groupements surfaciques du levier et de l'échantillon. Ces forces dépendent de la concentration en ions dans la solution et éventuellement du pH de la solution.
- Si la force dominante est de type moléculaire (brosse moléculaire) on observe que la portion B-C a un profil répulsif qui commence à une distance très proche de la surface testée (1 – 2 nm, Fig.3.8c)
- Si la surface testée n'est pas rigide, la force dominante est de type élastique. On observe alors que la portion B-C a un profil répulsif qui commence à une distance proportionnelle à la raideur du contact surface testée –levier AFM. Ce profil est progressif dès que la pointe rentre dans le contact. Dans ce cas la portion B-C est utilisée pour déterminer les caractéristiques élastiques des surfaces testées (expériences de nano indentation que nous allons détailler ci-dessous, Fig.3.8d).



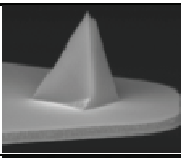
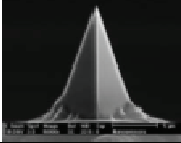
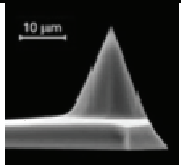
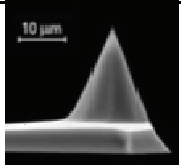
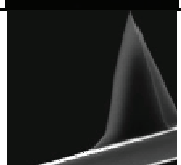
A	Hamaker constant	T	Absolute temperature	Λ	Characteristic length of bond
a	Monomer length	U	Bond energy	λ	Debye length of the medium
D	Probe-sample separation distance	x	Elongation of polymer	θ	Angle related to the geometry of the tip-sample contact
E	Elastic modulus	δ	Indentation depth	σ <sub>R</sub>	Surface-charge density of sphere
k	Boltzmann's constant	ε	Dielectric of the medium	σ <sub>S</sub>	Surface-charge density of sample
L	Brush thickness in a good solvent	γ	Surface energy between tip and sample	τ	Period over which the bond will rupture
L*	Inverse Langevin function	γ <sub>L</sub>	Surface energy of the liquid	τ <sub>0</sub>	Reciprocal of the natural bond frequency
N	Number of units in polymer	ν	Poisson ratio		
R	Radius of probe sphere				
s	Mean distance between polymers				

**Figure 3.8.** Différents types de profils de force mesurés par AFM et expression théorique des forces physiques ou mécaniques mises en jeu : a) force de Van der Waals, b) force électrostatique en solution avec écrantage des charges faisant intervenir la longueur de Debye, c) force de répulsion entropique de couches de polymères, d) force de répulsion élastique (force de Hertz). D'après [Heinz'99].

### 3.3.1.2. Paramètres d'acquisition des mesures par AFM

Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un AFM Multi mode de chez Digital Instruments équipé d'une électronique Nanoscope III, et d'une cellule liquide.

Les images topographiques ont été enregistrées avec une vitesse de balayage de 0.5 Hz. Des pointes SNL (Bruker) ou PPP-NCLR (Nanosensors) en mode « tapping » ont été utilisées (Tableau 3.2). Les images des couches greffées de pMPC ont été réalisées en général dans l'eau pure qui permet des conditions environnementales comparables à celles du fonctionnement d'un implant. Des mesures ont été effectuées également dans l'air afin d'observer les éventuelles réorganisations du film de pMPC (partiellement) déshydraté.

Référence	Vus MEB pointe	Type de levier	Longueur ( $\mu\text{m}$ )	Raideur $K$ (N/m)	Résonance (kHz)	Forme pointe (demi-angle $^\circ$ )	Rayon (nm)
SNL		triangulaire	205	0.12	23	NC	2
PPP-NCLR		poutre	225	48	190	Pyramide (25 $^\circ$ )	10
CSC21		triangulaire	110	2	105	Conique (15 $^\circ$ )	20
CSC11		triangulaire	200	0.35	28	Conique (15 $^\circ$ )	20
MFP-11100		poutre	125	40	300	Pyramide (15 $^\circ$ )	8

**Tableau 3.2.** Caractéristiques principales des pointes utilisées dans ce travail en imagerie et en indentation. Le demi angle au sommet de la pointe est donné dans la colonne forme de la pointe. NC : Non communiqué.

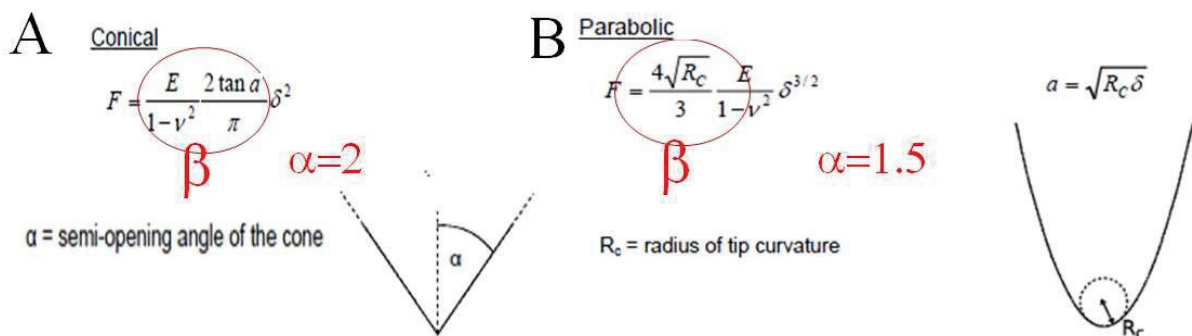
Les mesures de force (courbes d'indentation) ont été effectuées avec des leviers très souples triangulaires en nitrure de silicium :  $\mu\text{masch}$  CSC21 et CSC11 avec des constantes de raideur nominales de  $K = 2$  N/m et 0.35 N/m respectivement (Tableau 3.2). Les valeurs de ces constantes de raideur ont été recalibrées à l'aide de la méthode du bruit thermique avec un AFM Asylum MFP-3D (collaboration avec A. Piednoir, ILM). Des valeurs  $K$  de 3.5 N/m et 0.8 N/m respectivement ont été obtenues et utilisées dans ce document. La pointe de ces leviers est conique avec un rayon de 20 nm indiqué par le fabricant. Ce rayon a été contrôlé par imagerie d'une grille en silicium constituée de « pics » avec un très grand rapport d'aspect

(grille TGT1, NT-MDT, Zelenograd, Moscou). Les valeurs des rayons sont en accord avec les spécifications du fabricant.

### 3.3.1.3. Estimation de la rigidité et de l'épaisseur des couches de p(MPC) à partir des mesures d'indentation et du modèle de Hertz

Afin de déterminer le module d'Young surfacique et l'épaisseur des échantillons avec une bonne statistique et à diverses positions de l'échantillon, les cycles d'approche-rétraction sont effectués tous les 100 nm sur une grille de 16 cycles x16 cycles (soit une zone 1.6 μm x1.6 μm) puis répétés à diverses positions séparées d'environ 1 mm sur l'échantillon. Tous les cycles sont réalisés avec une vitesse d'approche et de retrait de 0.5 μm/s.

La distance indentée  $\delta$  est estimée par différence à déflexion donnée (force donnée) entre la distance relative  $Z_d = Z - Z_0$  parcourue par le piézo depuis le début du contact  $Z_0$  sur l'échantillon déformable et la distance relative  $Z_r = Z - Z_0$  parcourue sur un substrat dur indéformable de référence en verre :  $\delta = Z_d - Z_r$  (voir aussi Fig. 3.10A et ci-dessous comment est estimé  $Z_0$ ). Cette mesure de référence sur le verre a été réalisée dans de l'eau pure avant et après la série de mesures d'indentation des échantillons de p(MPC). La série d'expériences est retirée de la statistique si les deux courbes de référence avant et après présentent une pente différente.



**Figure 3.9.** Force  $F$  d'un contact de Hertz dans le cas des deux principales géométries pouvant modéliser une expérience d'indentation par AFM :

A) cône-plan, B) sphère-plan. Le préfacteur  $\beta$  et l'exposant  $\alpha$  sont différents.

Pour estimer la rigidité (module d'Young  $E$ ) du film indentée nous utilisons le modèle de Hertz qui prédit la déformation entre deux surfaces élastiques non adhésives soumises à une force  $F$  (charge). La première démonstration entre deux surfaces sphériques a été effectuée par Heinrich Hertz en 1882 [Hertz'82]. Plus tard, Sneddon [Sneddon'65] a étendu ce résultat à n'importe quelle géométrie et en particulier au cas du cône indentant une surface plane (Fig. 3.9A) qui correspond bien au cas de la pointe AFM conique indentant un film de p(MPC) :

$$F = \frac{E}{1 - \nu^2} \cdot \frac{2 \cdot \tan a}{\pi} \delta^2 \quad E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}$$

où  $\delta$  est la distance indentée,  $a$  est le demi-angle au sommet du cône (voir Tableau 3.2) et  $\nu$  est le coefficient de Poisson,  $E^*$  est le Module d'Young apparent.

Une autre géométrie importante est la **géométrie sphère-plan** qui amène à une autre dépendance de la force en fonction de l'indentation (*i.e.*,  $\delta^{1.5}$ , Fig. 3.9B). Néanmoins, dans ce travail nous avons en général appliqué des indentations  $\delta$  très supérieures au rayon de courbure  $R$  des pointes ( $\delta=50-2500$  nm,  $R=10-20$  nm) et nous avons vérifié que la dépendance en  $\delta^2$  de la géométrie cône-plan ajuste correctement les données (mesure en bleu et ajustement en rouge sur la Fig. 3.10C en échelle log-log).

On peut aussi s'apercevoir sur les Figures 3.10B-C qu'à très grande déflexion (grande force), l'indentation sature et la courbe devient un mur vertical. La position de ce mur nous permet simplement de **mesurer l'épaisseur du film** de p(MPC) connaissant la référence des hauteurs  $Z_0$ . **Le choix de  $Z_0$  est réalisé à l'aide de la méthode des "deux points"** décrite par Domke et Radmacher [Domke'98] et qui utilise le modèle de Hertz (voir explications dans l'Encadré 3.1). Toutefois, une autre difficulté à résoudre subsiste pour ajuster correctement des mesures d'indentation AFM par le modèle de Hertz et pour le choix du  $Z_0$ : celui de la détermination du domaine d'applicabilité du modèle.

Modèle de Hertz cône - plan,  $F = \beta \cdot \delta^\alpha = K(d - d_0) = K(Z - Z_0 - \delta)$

avec  $\alpha=2$  et  $\beta = \frac{E}{1-\nu^2} \cdot \frac{2 \cdot \tan a}{\pi}$

$$\Rightarrow (Z - Z_0) = (d - d_0) + \delta = (d - d_0) + \left(\frac{F}{\beta}\right)^{1/\alpha} = (d - d_0) + \left\{\frac{K(d - d_0)}{\beta}\right\}^{1/\alpha}$$

$$\Rightarrow \left\{\frac{(Z - Z_0) - (d - d_0)}{(d - d_0)}\right\}^{1/\alpha} \Rightarrow \left(\frac{K}{\beta}\right)^{1/\alpha} = C$$

Applications cette dernière Equation pour 2 couples  $(Z_1, d_1)$  et  $(Z_2, d_2)$  :

$$\frac{(Z_1 - Z_0) - (d_1 - d_0)}{(d_1 - d_0)^{1/\alpha}} = C = \frac{(Z_2 - Z_0) - (d_2 - d_0)}{(d_2 - d_0)^{1/\alpha}}$$

On arrange les termes pour faire apparaître  $Z_0$  d'un côté et on obtient la formule finale de  $Z_0$  qui ne dépend que de  $\alpha$  pas de  $\beta$ .

$$Z_0 = \frac{(Z_2 - d_2 - d_0) - (Z_1 - d_1 - d_0) \cdot g}{1 - g} \quad \text{avec } g = \left(\frac{d_2 - d_0}{d_1 - d_0}\right)^{1/\alpha}$$

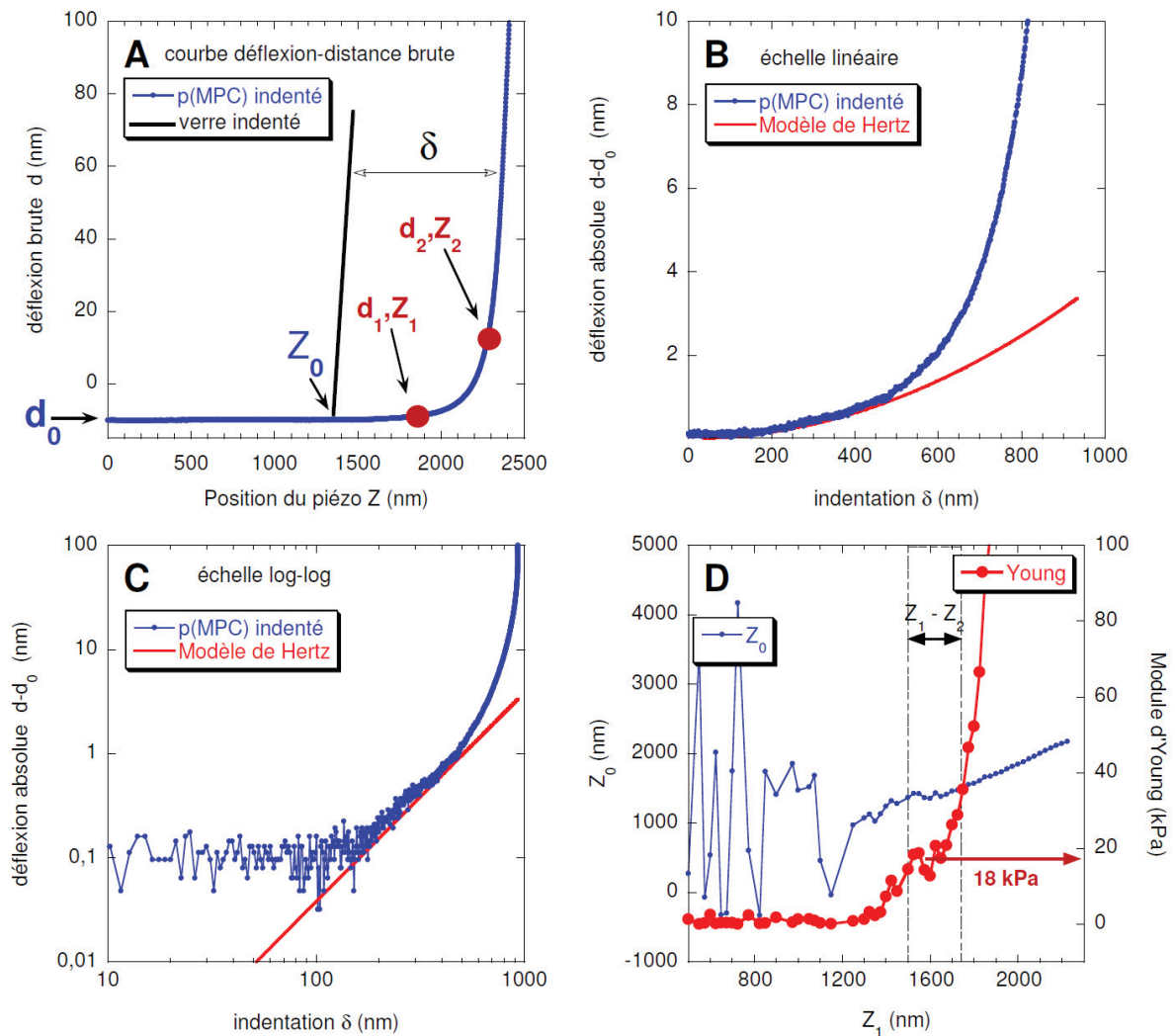
**Encadré 3.1.** Equations principales de la méthode des 2 points pour obtenir la référence des hauteurs  $Z_0$ .

A faible indentation, la mesure et l'ajustement par le modèle sont limités par la sensibilité de la mesure de la déflexion  $d_{min}$  qui est de l'ordre de  $\sim 0.1$  nm (Fig. 3.10C). Dans le cas des couches de p(MPC) très molles et même avec un levier AFM assez souple ( $K=0.8$  N/m), la pointe indente sur près de 100 nm avant de dépasser le seuil des forces mesurables ( $F_{min}=Kd_{min}\sim 80$  pN, Fig. 3.10C).

A plus forte indentation, on observe une forte influence du substrat rigide lorsqu'on sonde notre film d'épaisseur finie : le comportement n'est pas en loi de puissance avec un exposant unique lorsqu'on s'approche du mur et l'ajustement avec le modèle de Hertz ne

s'applique plus dès qu'on dépasse 30 à 40% de l'épaisseur finale du film. Cette valeur est en accord avec celle obtenue par Domke et Radmacher qui pour des films de gélatine plus ou moins épais (0.1-1 $\mu$ m) ont montré que le modèle de Hertz pouvait être appliqué jusqu'à des épaisseurs indentées de 20% de l'épaisseur environ [Domke'98].

En pratique, un code C++ développé au laboratoire permet d'explorer un large choix de couples de points  $\{(d_1, Z_1), (d_2, Z_2)\}$  servant pour la méthode des deux points. On parcourt l'ensemble des points de départ  $Z_1$  possibles et on prend une taille de fenêtre ( $Z_1-Z_2$ ) constante (typiquement 10% de l'épaisseur du film, soit 250 nm sur la Fig. 3.10D). Pour chaque couple, on calcule un  $Z_0$ , puis dès qu'on a plusieurs valeurs de  $Z_0$  en incrémentant  $Z_1$  et  $Z_2$ , on peut calculer la moyenne glissante et la variance glissante de  $Z_0$  (sur 10 couples successifs). Le couple optimal  $\{(d_1, Z_1), (d_2, Z_2)\}$  choisi est celui qui assure une plus faible variance de  $Z_0$ . Une fois  $Z_0$  calculé, le module d'Young et l'épaisseur sont calculés sans difficulté. L'ensemble des opérations sont automatisées par le code C++ et l'opérateur n'a que le choix éventuel de couper le début de la ligne de base. Nous avons fait tourner ce code sur l'ensemble des résultats des chapitres 4 et 5 : il s'est avéré très robuste à quelques exceptions près. Le code C++ est donné en annexe 5. Dans le paragraphe suivant, nous présentons un exemple qui nous a permis de valider la méthodologie



**Figure 3.10.** Exemples de mesure déflexion-distance sur une couche de p(MPC) adsorbée sur UHMWPE et sondée avec une pointe CSC11 de raideur mesurée  $K=0.81$  nN/nm. (A) Courbe brute déflexion  $d$  –distance  $Z$  (points bleus pour le p(MPC)): le niveau de la ligne de base  $d_0$



permet de corriger la déflexion brute ; la méthode des deux points (1 et 2) permet de remonter à l'origine du contact  $Z_0$  à partir du modèle de Hertz ; l'allure schématique de la mesure sur une surface de référence en verre est représentée en noir ; la différence entre ces deux courbes permet de remonter à l'indentation  $\delta$ . (B)-(C) Mêmes données qu'en (A) mais courbe déflexion absolue – indentation en échelle linéaire et log-log montrant la gamme sur laquelle l'ajustement à l'aide du modèle de Hertz (droite en rouge) est raisonnable. (D) Courbes de  $Z_0$  et du module d'Young  $E$  calculées à partir d'une fenêtre glissante  $Z_1 - Z_2$  de 250 nm en fonction de la position  $Z_1$ . On choisira la fenêtre dans la région entourée par la zone en pointillés (1500-1750 nm), dans laquelle  $Z_0$  et  $E$  ont la plus faible variance glissante.

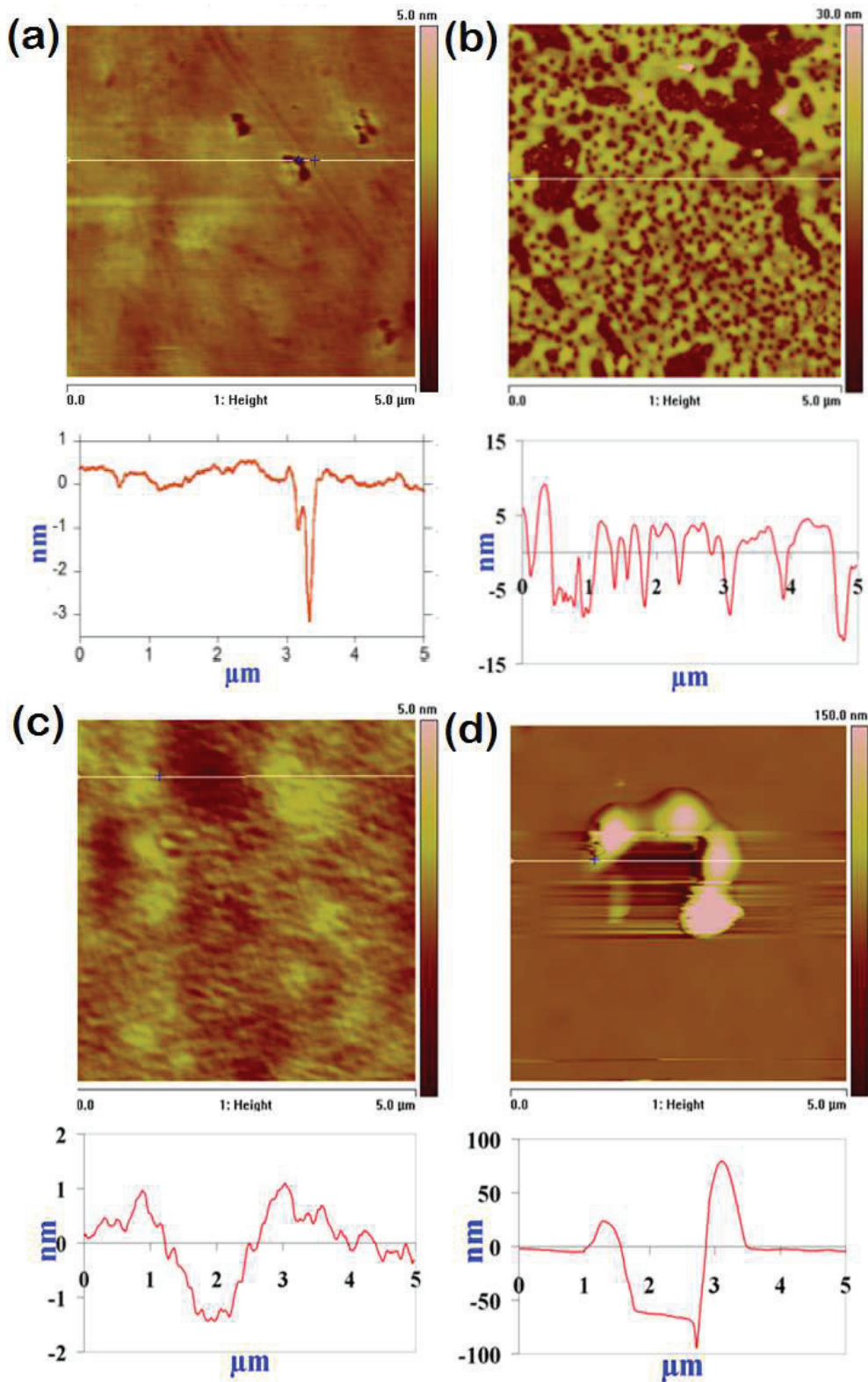
### 3.3.1.4. Validation de la méthodologie sur échantillon verre-g-p(MPC)

#### (1) Validation de l'épaisseur par imagerie AFM

Le p(MPC) a été greffé sur une surface de verre plane (diamètre 12.5mm, épaisseur 3mm) (ref. 02WBK001 – BK7, Melles Griot, verre de qualité optique poli) par polymérisation radicalaire ATRP.

La surface non greffée est très lisse (rugosité RMS~ 0.2 nm mesurée par imagerie AFM en mode contact). Quelques trous de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre et quelques nanomètres de profondeurs apparaissent du fait des nettoyages aux ultrasons avec le détergent microson préalables au greffage (Fig. 3.11a). Le substrat est fonctionnalisé par un dérivé alcoxy silane  $\alpha,\omega$ -hétérofonctionnel, qui est connu pour amorcer efficacement la polymérisation des dérivés méthacrylates par ATRP [Laurent'12]. Les images par AFM en mode tapping de la couche de p(MPC) enregistrées dans l'air (humidité ambiante) montrent la présence de terrasses d'environ 10 nm (Fig. 3.11b), tandis que dans l'eau la topographie est plus homogène (Fig. 3.11c). L'origine de ces topographies différentes semble être la réorganisation et « l'effondrement » de la couche de p(MPC) partiellement séchée alors qu'elle adopte une conformation plutôt 'gonflée' dans l'eau. Notons que sur polyéthylène modifié aussi, nous avons observé une différence de topographie entre les images à humidité ambiante et dans l'eau pour les échantillons UHMWPE greffés (Fig. 4.2c-d).

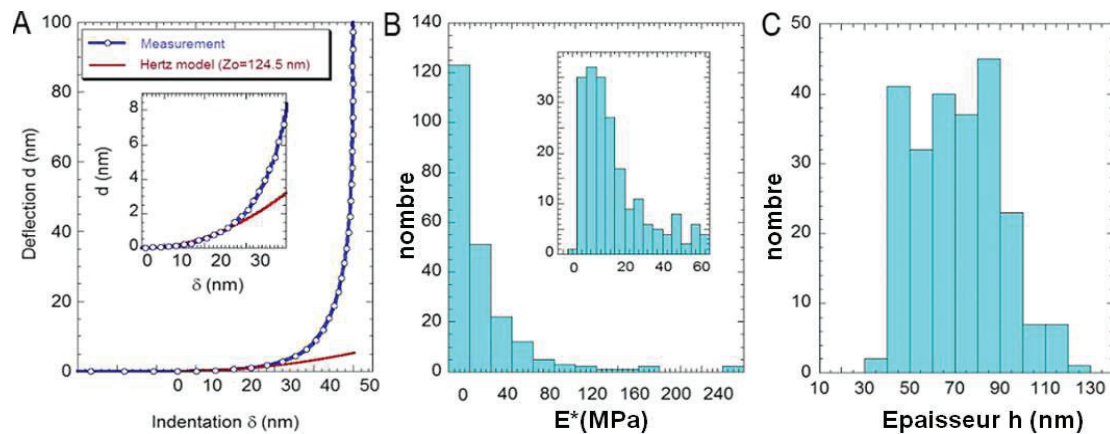
Dans l'eau, la surface a été intentionnellement « grattée » avec la pointe en mode contact en appliquant une force normale de  $\sim 1\mu\text{N}$  sur une zone de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ . Après plusieurs balayages à haute vitesse et avec cette grande force, une plus grande surface ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ) a été imagée à une force plus faible (Fig. 3.11d). On observe que la zone centrale de la couche de p(MPC) a été emportée au bord de la zone grattée (voir les « bourrelets » au sommet et à droite de la zone). La surface du verre a vraisemblablement été révélée par le grattage : il est ainsi possible de mesurer l'épaisseur de la couche p(MPC), qui est de l'ordre de 60 nm dans ce cas.



**Figure 3.11:** (a) Image AFM dans l'eau de la surface de verre plane non-modifié. (b)-(d) Images de la couche p(MPC) greffée sur cette même surface de verre: (b) à l'humidité ambiante (imagerie dans l'air), (c) dans l'eau pure, et (d) dans l'eau pure après avoir « grattée » la couche de p(MPC) sur la zone centrale avec la pointe AFM pendant plusieurs balayages en mode contact à haute force (force normale  $\sim 1\mu\text{N}$ ). Au dessous de chaque image, un profil de la topographie le long de la ligne marquée sur l'image est montré.

## (2) Validation de l'épaisseur par nano-indentation AFM

Une courbe typique d'indentation de l'échantillon verre-g-p(MPC) est représentée sur la figure 3.12A. Les Figures 3.12B et 3.12C présentent les résultats du module d'Young apparent  $E^*$  et de l'épaisseur  $h$  de la couche de p(MPC) greffée sur verre. Les résultats sont assez homogènes sur les différentes zones testées. La valeur du module d'Young apparent  $E^*$  varie entre 2.1MPa et 180 MPa avec un module plus probable de 10 MPa (Fig. 3.12B). L'épaisseur de la couche de p(MPC) varie d'environ 30 nm à 130 nm, avec une médiane autour de 60nm (Fig. 3.12C). Cette valeur de l'épaisseur est en accord avec la mesure de l'épaisseur obtenue avec le test de grattage (Fig. 3.11d). Ceci valide la méthode de nano-indentation proposée pour mesurer l'épaisseur des couches de polymère.



**Figure 3.12:** Expérience de nano-indentation d'une couche de p(MPC) greffée sur une surface de verre plane lisse par AFM dans l'eau. (A) Courbe typique déflexion-indentation (bleu) avec le meilleur ajustement à l'aide du modèle de Hertz (ligne rouge). Encart: agrandissement sur la partie initiale de la courbe de retrait. (B) et (C) Histogrammes des résultats pour le module de Young apparent  $E^*$  et l'épaisseur de la couche  $h$ . La plage d'épaisseur mesurée varie entre 30 et 130 nm.

### 3.3.2. Caractérisations de surface

Les caractérisations des surfaces seront faites avant et après frottement en utilisant plusieurs techniques décrites ci-dessous.

#### 3.3.2.1. Mesure de l'angle de contact avec l'eau

Les angles de contact statiques avec l'eau pure ont été mesurés sur les échantillons de UHMWPE (avec ou sans p(MPC) greffé) avec un tensiomètre optique (TBU90E; Dataphysics, OCA20, Allemagne) en utilisant la méthode de la goutte sessile. Des petites gouttes d'eau pure ( $\geq 1 \mu\text{l}$ ) ont été déposées sur les surfaces et les angles de contact statiques sont mesurés lorsque l'angle ne varie plus (après quelques secondes). Sept mesures ont été effectuées sur chaque échantillon à différents endroits, les moyennes ainsi que les écarts types sont calculés.

#### 3.3.2.2. Profilométrie Optique

Les mesures de la rugosité de surface de l'échantillon UHMWPE ont été effectuées avec un profilomètre optique (station Altisurf ® 500) qui est une méthode sans contact. La vitesse d'acquisition est fixée à 100µm/s, le pas entre deux points à 1µm.

### 3.3.2.3. Microscopie électronique à balayage environnemental (ESEM) couplé à la spectroscopie EDX

Les informations sur la morphologie aux micro-échelles sous faible vide (5% d'humidité relative HR) ont été obtenues avec un microscope électronique à balayage environnemental (ESEM : « *environmental scanning electron microscope* ») disponible au LaMCoS (FEI company, Quanta™ 600, Tungsten W). Un détecteur d'électrons secondaires gazeux a été utilisé pour capturer les informations topologiques de la surface. Les analyses dispersives en énergie par spectroscopie de Rayons X (EDX) permettent d'élucider la structure chimique de surface (analyse élémentaire) (voir annexe 4). Cette méthode a été utilisée pour détecter la présence des composants élémentaires du p(MPC) sur les échantillons de UHMWPE après greffage. Ainsi, on s'intéresse particulièrement aux pourcentages atomiques du C, O, N et P qu'on sonde à différents points de la surface. Mais, comme montré dans l'annexe 4, malgré une analyse dite « ponctuelle » l'interaction du faisceau électronique incident avec la matière analysée génère un volume d'interaction faisceau – matière qui pour les matériaux polymères peut aller jusqu'à 5 µm d'épaisseur sondé [Hulagu'12].

Les études sur l'épaisseur de la couche p(MPC) à partir des cryo-sections (voir 3.3.2.6 et chapitre 4) et celles de l'influence de l'humidité à l'«état naturel» sans frottement ont été faites par ESEM au CLYM (Centre Lyonnais de Microscopie , Lyon, www.clym.fr), équipé d'une platine Peltier (contrôle de la température de l'échantillon). Le gaz de l'environnement de CLYM est vaporisé à partir d'eau distillée. Cette configuration permet d'observer la couche p(MPC) à l'état hydraté. Le signal d'électrons secondaires est recueilli par un détecteur gazeux SE (GESD). Les paramètres de test suivants ont été utilisés: tension d'accélération de 30 kV, pression dans la chambre de 5.1 torr (680 Pa).

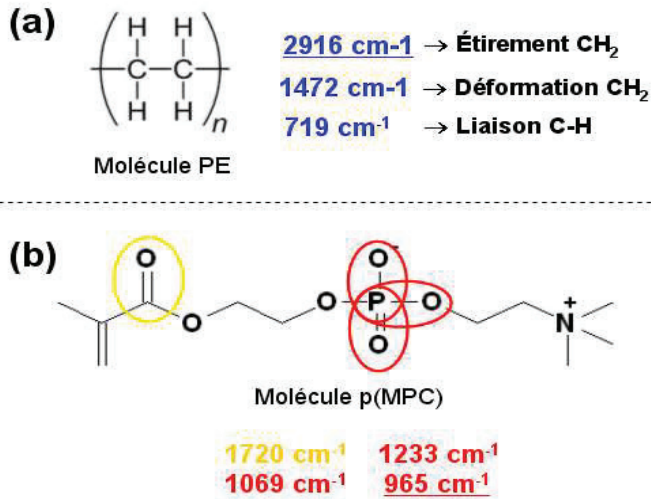
### 3.3.2.4. Spectroscopie infrarouge ATR FTIR

Les mesures de spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR :Fourier Transformed. InfraRed spectroscopy) ont été effectuées sur un spectromètre iS10 ThermoScientific à température ambiante et réalisées en mode réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance, ATR), en utilisant un cristal de carbone diamant comme élément de réflexion interne avec un angle d'incidence fixé à 45°. La profondeur de pénétration  $d_p$  du faisceau IR est exprimée par l'équation suivante:

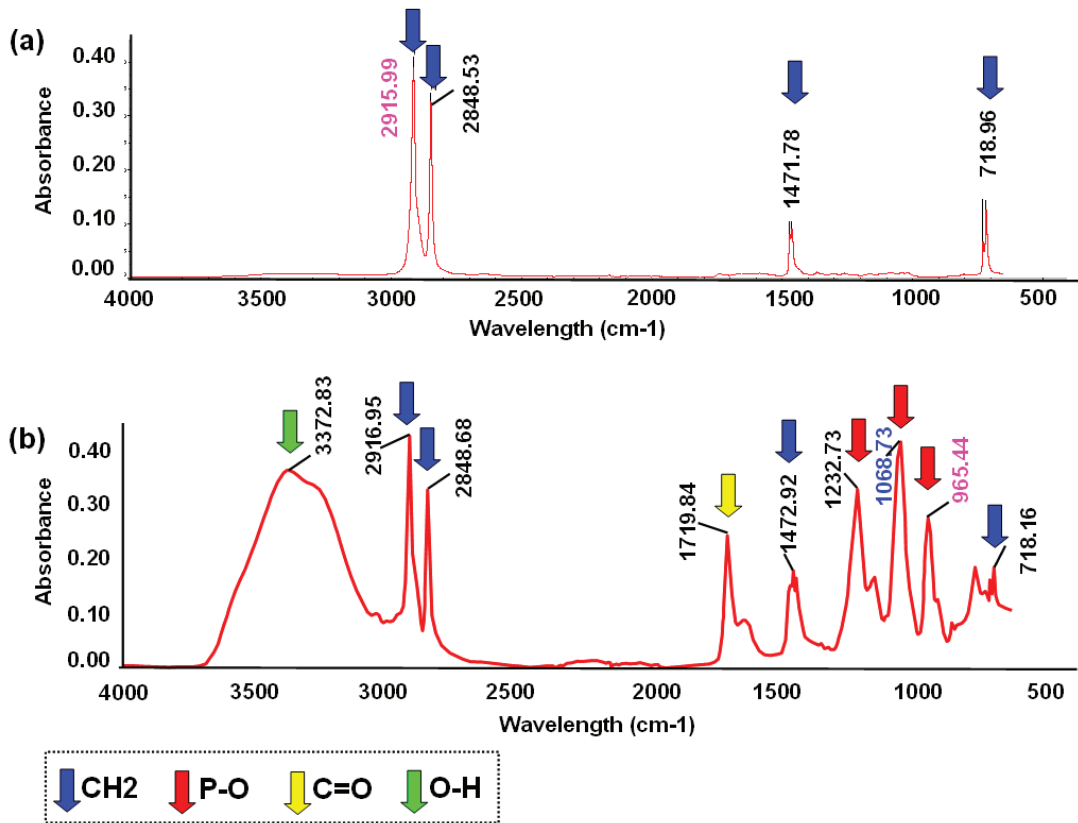
$$d_p = \frac{1}{\bar{\nu} \cdot 2\pi \cdot (n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}}$$

où  $\bar{\nu}$  est le nombre d'onde de la lumière,  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau IR,  $n_1$  l'indice de réfraction du cristal ( $n_1 = 2.4$ ),  $n_2$  l'indice de réfraction de l'échantillon (fixé à 1.5 pour le substrat UHMWPE ou les échantillons modifiés par une couche p(MPC)). Avec l'élément de réflexion utilisé, la profondeur de pénétration à 1000  $\text{cm}^{-1}$  est d'environ 2 µm. Les spectres étudiés dans cette thèse sont normalisés automatiquement afin de comparer l'intensité des pics sur une même profondeur de pénétration, et ont été enregistrés avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  pour un total de 32 scans.

**Spectre des échantillons de UHMWPE avec ou sans p(MPC).** La figure 3.13 montre les raies caractéristiques des éléments alors que la figure 3.14 montre les spectres FTIR / ATR du Polyéthylène nu (a) et greffé avec p(MPC) (b).



**Figure 3.13** Raies caractéristiques du UHMWPE et p(MPC) [Chen'04] [Kyomoto'07a ;07b ;08 ;10].



**Figure 3.14** : Spectre IR du UHMWPE et du UHMWPE greffé par du p(MPC) en réflexion.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 500 cm<sup>-1</sup> (2.5 – 20 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des deux types de chaînes dominantes :

- Le polyéthylène n'est composé que de liaisons C-H, étant donnée sa structure en -CH<sub>2</sub>. Les vibrations à ces fréquences correspondent à l'étirement des molécules CH<sub>2</sub> et de leur déformation. Les raies à faibles fréquences (720-730 cm<sup>-1</sup>) sont reliées aux

liaisons covalentes C-H. Ainsi, le spectre du PE est composé de 6 raies principales. La raie caractéristique choisie pour l'analyse suivante est à  $2916\text{ cm}^{-1}$  (Fig 3.14 a).

- Le p(MPC) est composé des trois types de liaisons P-O, P=O et C=O. Les vibrations correspondant spécifiquement sont à  $965$ ,  $1233/1069$ ,  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, le p(MPC) est caractérisé par quatre raies principales. La raie caractéristique choisie pour l'analyse suivante est à  $965\text{cm}^{-1}$  (Fig 3.14b).

Notons que la raie à  $3383\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la liaison O-H est présente de par la présence d'eau dans l'atmosphère à humidité ambiante. Il montre une adsorption de l'eau par les polymères p(MPC).

Le spectre nous donne les informations qualitatives (présence des groupes chimiques caractéristique) et semi-quantitatives (quantité relative de chaque groupe chimique caractéristique). En effet, l'absorbance (axe y) à la longueur d'onde caractéristique (axe x) est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. Le rapport d'intensité entre 2 raies (raie p(MPC) à  $965\text{cm}^{-1}$  /raie UHMWPE à  $2916\text{ cm}^{-1}$ ) permet de comparer la proportion relative de p(MPC) greffés sur le substrat pour différentes méthodes de greffage.

### 3.3.2.5. Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)

Le contenu élémentaires de surface du polyéthylène non traitée et du p(MPC) greffé a été analysé par spectrométrie photoélectronique X (en anglais, X-Ray photoelectron spectrometry : XPS) afin d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques existantes entre éléments chimiques. Ces analyses ont été effectuées au LTDS, Ecole Centrae de Lyon. Les spectres XPS ont été obtenus avec une source de rayonnement Al-Ka en appliquant une tension de 15 kV à l'anode. La taille de la sonde à rayons X (rectangulaire) est de l'ordre de  $1300\text{ }\mu\text{m}^2$ . La détection se fait par le spectromètre ESCALAB 220i (Thermo Scientific). L'angle d'émission des photoélectrons est maintenu à  $90^\circ$ . L'analyse en profondeur est comprise entre 1~10nm. Chaque mesure a été répétée cinq fois.

### 3.3.2.6. Cryocoupes

Des cryocoupes des substrats de UHMWPE greffés avec le p(MPC) ont été réalisées au Centre Technologique des Microstructures (Université Lyon 1) en prestation de service par ultramicrotomie sous azote liquide ce qui évite les artefacts de type cryofracture ou plastification. Néanmoins, nous n'avons pas pour l'instant directement visualisé ces coupes fines faute d'équipement adéquat pour les manipuler. A la place, nous avons réalisé des observations de la tranche des massifs coupées. Ceci permet de travailler avec des faces tranchées très propres. L'observation par la tranche de ces faces coupées a été réalisé par ESEM et par microscopie confocla en chargeant les couches réhydratées avec de la rhodamine 6G. Nous appellerons néanmoins ces échantillons des cryocoupes.

## 3.4. Analyses tribologiques

L'objectif des analyses tribologiques est d'estimer l'effet lubrifiant des couches biomimétiques de type p(MPC), obtenues par les techniques de greffage décrites dans le paragraphe 3.2. Dans ce contexte, comme précisé dans le chapitre 2 nous avons choisi de suivre l'évolution du contact par visualisation *in situ* en réalisant des essais de frottement

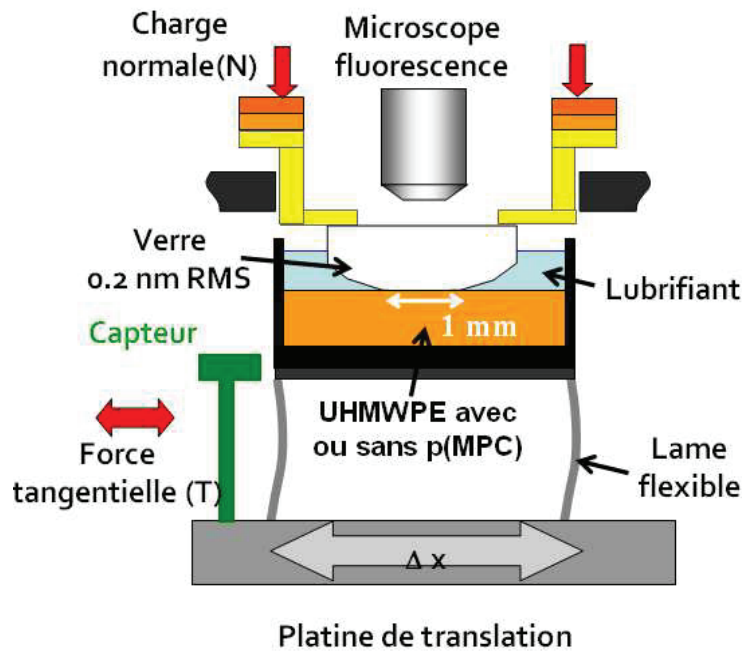
d'une durée de 9 h qui est une durée insuffisante pour quantifier véritablement l'usure mais qui permet d'avoir une estimation correcte des mécanismes tribologiques liées aux propriétés lubrifiantes des couches p(MPC). A partir de ces temps de frottement, les détériorations de la couche p(MPC) peuvent être significatives et les mécanismes de frottement ressemblent à ceux décrits dans la littérature pour les substrats de UHMWPE . Comme on le montre dans le chapitre 2, les mécanismes de frottement et d'usure des substrats en UHMWPE sont très complexes. C'est pour cela que dans cette étude nous ne détaillons que les expériences où des traitements mécaniques ou physicochimiques des substrats en UHMWPE influencent significativement les propriétés lubrifiantes des couches de p(MPC) (chapitre 5).

### 3.4.1. Dispositif de frottement

Le dispositif de frottement, comme montré dans le chapitre 2, est un compromis entre un tribomètre à grande résolution (SFA) et un tribomètre plus classique (pion-disque). Le schéma de principe de fonctionnement est donné en Figure 3.15 : l'échantillon plan en UHMWPE avec différents types de couches greffées sur sa surface frottante est fixé au fond d'un bac contenant le lubrifiant. Dans cette thèse, on a utilisé trois types de lubrifiants comme troisième corps :

- Solution saline physiologique : solution aqueuse de NaCl 150mM, pH contrôlé à 7.4 en utilisant un tampon TRIS.
- Surnageant plus ou moins visqueux issu de la réaction de polymérisation du MPC (voir paragraphe 3.2.3.1 (a))
- Liquide synovial reconstitué constitué de liposomes (vésicules lipidiques) et de gel (voir composition et protocole de fabrication en annexe [Trunfio Sfarghiu'06]) présentant la même structure que le liquide synovial décrit dans le chapitre 1, paragraphe 1.

Le bac contenant l'échantillon de UHMWPE et le lubrifiant est relié à une table de déplacements par l'intermédiaire d'un système de lames flexibles. La table de déplacement impose des mouvements de translation alternatifs avec une vitesse relative qui peut varier entre 0.1 et 1 mm/s. La face convexe d'une lentille plan-convexe en verre BK7 de très faible rugosité (RMS de 0.2 nm) et d'un rayon de courbure 26 mm (ref. 01LPX513 – BK7, Melles Griot, verre de qualité optique poli) forme le contact avec la surface supérieure du UHMWPE. Comme décrit dans le chapitre 2 cette contre-face n'est pas un premier corps réaliste par rapport aux surfaces d'implant (métal ou céramique), mais c'est un bon compromis expérimental qui nous permet de visualiser le contact *in situ* à l'aide d'un microscope optique droit (Zeiss-Axio Examiner.Z1 doté aussi d'une tête confocal LSM 700). La charge normale est appliquée à travers la contre-face en verre par gravité à l'aide de masses annulaires, dans la configuration actuelle elle peut-être varié de 1 à 6 N ce qui donne une variation de pression entre 7 et 13 MPa.



**Figure 3.15.** Schéma du tribomètre utilisé durant cette thèse constitué au centre de deux surfaces en cisaillement l'une par rapport à l'autre baignant dans un milieu liquide (c'est la surface inférieure en UHMWPE qui est mobile), de lames flexibles pour mesurer la force tangentielle en bas, d'un contrôle de la charge normale et d'une visualisation optique à l'aide d'un microscope droit en haut..

Afin d'enlever les couches de polissage et les impuretés de surface et d'éviter les dérives du coefficient de frottement dues à une accommodation du glissement par ces impuretés de surface, il a été nécessaire d'effectuer une étape de nettoyage des surfaces en contact avant frottement :

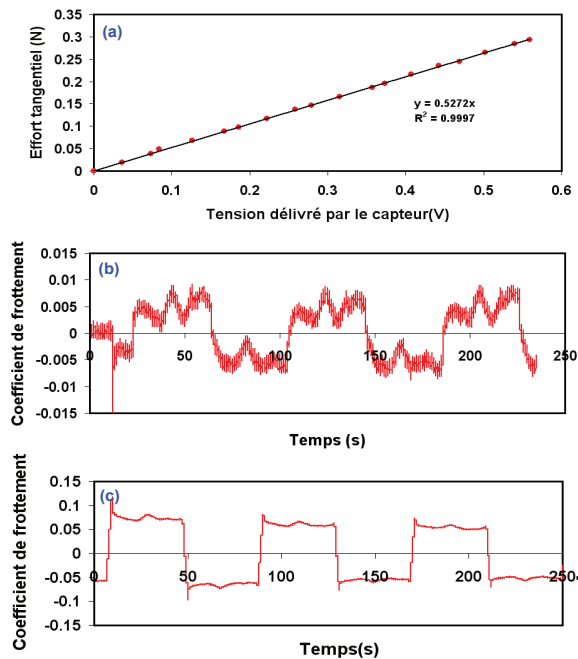
- Pour le UHMWPE, les échantillons ont été lavés dans un bain ultrason pendant 30 min dans une solution d'éthanol, puis séchés à température ambiante sous une hotte à flux laminaire.
- Pour la contre-face en verre, les lentilles sont nettoyées 2 fois 20 min aux ultrasons avec du détergent microson (Fisher-Bioblock) et 1 fois 20 min dans de l'eau déminéralisée, puis rincées de chaque côté avec de l'eau déminéralisée et de l'eau ultra-pure pendant 5 min.

### 3.4.2. Mesure de coefficient de frottement

Un capteur de position à courants de Foucault mesure la déformation du système de lames flexibles supportant le bac, et permet d'en déduire la force tangentielle  $T$  puis le coefficient de frottement  $\mu = T/N$  (nombre sans dimension). Ce capteur délivre une tension proportionnelle à la déformation élastique, elle-même proportionnelle à la force tangentielle. Un étalonnage avec des masses marquées permet d'obtenir la valeur de la constante de proportionnalité ( $Ke$ ) entre la force et la tension, qui est de l'ordre de 0.1 N/V (Fig. 3.16a). Cette constante dépend des conditions de montage du dispositif. Par conséquent, un étalonnage est réalisé lors de chaque essai. La sensibilité, la gamme de linéarité, et la position du capteur sont telles que l'incertitude sur les mesures des forces comprises entre -1 N et 1 N est de  $5 \cdot 10^{-4}$  N. La variation du coefficient de frottement est enregistrée pendant les essais, ce qui donne « la courbe de frottement » (Fig. 3.16b-c). Le temps  $t=0$  correspond bien au



moment où les deux surfaces des échantillons sont mises en contact. On démarre alors les cycles de frottement et les valeurs du coefficient de frottement sont enregistrées.



**Figure 3.16.** (a) Courbe d'étalonnage de mesure de la force tangentielle ; (b-c) Extraits de la courbe de frottement pour les contacts UHMWPE-g-p(MPC)/verre et UHMWPE/verre en présence solution saline physiologique (premières 250 secondes de frottement).

Comme le mouvement de translation du premier corps UHMWPE est alternatif, la courbe de frottement présente des parties positives et négatives, chacune correspondant à une alternance de déplacement. La course totale du polyéthylène lors d'un cycle de frottement est de 4 mm à l'aller et 4 mm au retour. La distance entre les deux surfaces n'est pas contrôlée, elle dépend de la charge normale qui est contrôlée et des natures des deux surfaces (élasticité, rugosité, forces intermoléculaires en présence).

Les enregistrements sont réalisés sur près de 540 min (9 h) afin de comprendre les mécanismes d'accommodation dans les phases débutantes de la dégradation du contact, notamment quand la dégradation concerne principalement la couche de p(MPC).

Nous avons étudié la variation du coefficient de frottement avec l'augmentation de la charge normale et de la vitesse relative sur un substrat de référence en UHMWPE non greffé sur 1 h de frottement dans une solution saline physiologique. Pour une vitesse relative de déplacement  $v = 0.5$  mm/s et une pression normale de 10 MPa, la valeur du coefficient de frottement est stabilisée à une valeur de 0.035. Si, on fait ensuite varier la charge normale entre 1 et 6 N (ce qui correspond à des pressions comprises entre 7 et 13 MPa), nous n'avons pas noté de variations significatives du coefficient de frottement. Nous avons ensuite réalisé des essais tribologiques en imposant des vitesses de cisaillement de 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.0 mm/s. Là encore, on n'a pas enregistré de variation du coefficient de frottement.

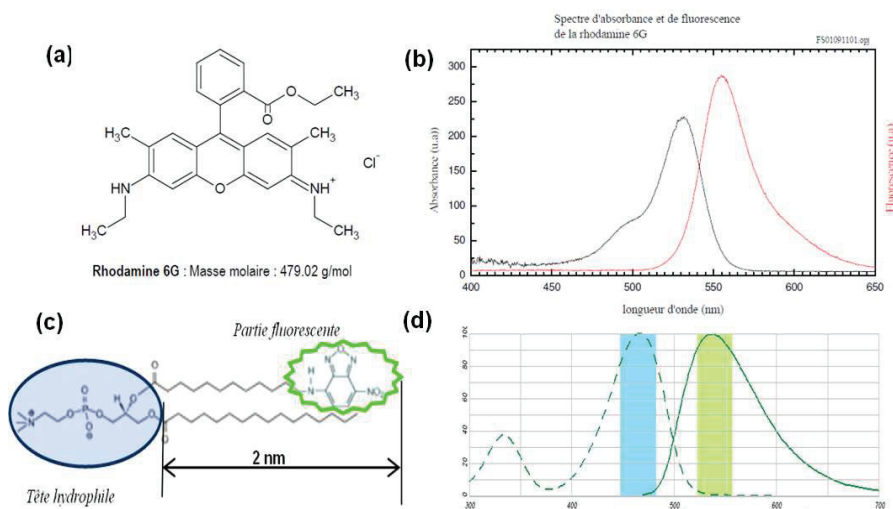
Par conséquent, il n'y a pas d'effets de portance hydrodynamique dans nos mesures pour les paramètres choisis (pression, vitesse relative). Ainsi, pour assurer une bonne visualisation du contact en microscopie optique en évitant les effets de portance hydrodynamique on a choisi d'utiliser une vitesse relative entre les surfaces de 0.5 mm/s et une pression de 10 MPa.

### 3.4.3. Méthodes d'observation *in situ* du contact au cours de frottement

Le microscope optique droit Zeiss-Axio Examiner permet l'observation du contact à travers la contre-face en verre. Cette observation est réalisée *in situ* au cours du frottement, et peut être faite en lumière blanche par réflexion, verte et bleue (fluorescence) avec les cubes de fluorescence adaptés.

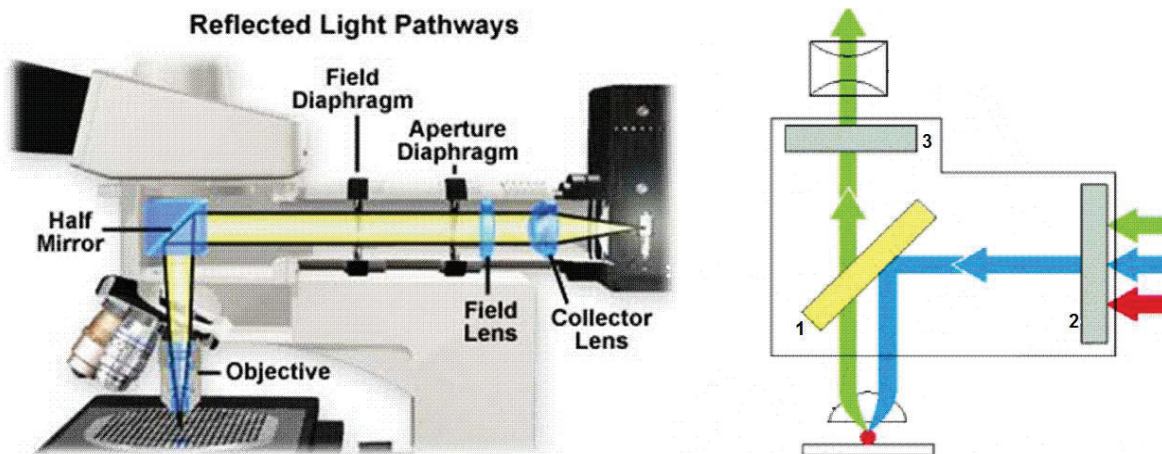
Pour rendre les échantillons fluorescents, nous avons :

- soit chargé les couches de p(MPC) avec de la Rhodamine 6G dont la structure est représentée sur la Fig. 3.17 a-b et qui a déjà été utilisé dans la littérature comme marqueur de couche de p(MPC) [Kyomoto'07].
- soit utilisé un lubrifiant fluorescent (fluide synovial reconstitué avec un lipide fluorescent NBD-PC : ref. 810131P Avanti Polars Lipids, Fig. 3.17 c-d).



**Figure 3.17.** Principaux fluorophores utilisés. (a)-(b) Rhodamine 6G : (a) structure et (b) Spectre d'excitation (ligne bleu) et d'émission (ligne rouge) montrant un maximum vers 530 nm et 555 nm respectivement. (c)-(d) Phospholipide fluorescent NBD-PC portant une tête polaire choline (en bleu) et un groupement fluorescent sur sa queue (en vert). (c) Structure et (d) Spectre d'excitation (ligne pointillée) et d'émission (ligne pleine) montrant un maximum vers 465 nm et 535 nm respectivement.

Le microscope optique droit Zeiss-Axio Examiner.Z1 a été utilisé pour la visualisation du contact en lumière blanche ainsi que pour l'observation des assemblages moléculaires lipidiques contenant les marqueurs fluorescents NBD (Fig 3.17 c). Le principe de la microscopie optique de fluorescence est schématisé sur la Figure 3.18.



**Figure 3.18.** Schéma du trajet optique sur un microscope optique droit conventionnel (type épifluorescence). (Gauche) Trajet lors de l'excitation de l'échantillon montrant l'anatomie du microscope. (Droite). Trajet de l'excitation (bleu) et de l'émission (vert) de fluorescence : le miroir dichroïque « 1 » (« half mirror » à gauche) est remplacé par un cube de fluorescence contenant en plus du dichroïque 1 deux filtres 2 et 3 (b) (voir texte).

La source de lumière de ce microscope est une lampe à fluorescence de type Illuminator HXP 120 C (D) à base de diodes électroluminescentes qui émet une lumière ayant toutes les longueurs d'onde du visible et UV, avec une intensité réglable en 5 pas. Le faisceau lumineux divergent, émis par la source, est transformé en un faisceau parallèle qui est réfléchi par un miroir dichroïque vers l'objectif (Fig. 3.18). L'objectif du microscope transforme le faisceau parallèle en un faisceau convergent qui est focalisé sur l'objet analysé. La réflexion de ce faisceau sur l'objet est transmise par l'intermédiaire du miroir dichroïque à l'oculaire qui dans notre cas est aussi relié à une caméra de fluorescence (AxioCam ICm1). Le diaphragme de champ d'ouverture nous aide à réaliser la mise au point du microscope et à focaliser le faisceau sur la surface d'un objet (par exemple : surface de verre). La mise au point est bien réalisée quand on obtient une image nette de la projection du contour octogonal du diaphragme de champ du microscope sur la surface. Ce réglage est ensuite conservé lors des visualisations en fluorescence (Figure 3.18). Pour ces visualisations on introduit deux filtres :

- Le premier filtre la lumière issue de la lampe à fluorescence (noté 2 dans la Figure 3.18b). Il laisse passer seulement la lumière ayant une longueur d'onde capable d'exciter les molécules fluorescentes qui se trouvent sur la surface analysée (la lumière bleue pour NBD-PC et la lumière verte pour Rhodamine6G).
- Le deuxième filtre la lumière reflétée et émise par l'objet (noté 3 dans la Figure 3.18b). Il laisse passer seulement la lumière ayant une longueur d'onde égale à la longueur d'onde d'émission des molécules fluorescentes qui se trouvent sur la surface analysée (la lumière verte pour NBD-PC et la lumière orange pour Rhodamine6G).

Nous avons utilisé sur le microscope Zeiss deux filtres « shift free » :

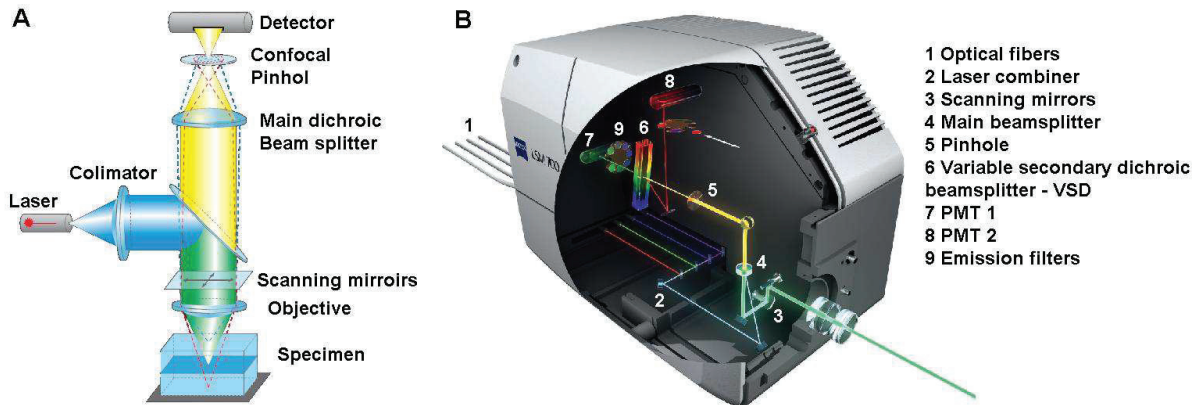
- EX BP 546/12, BS FT 560, EM BP 575-640
- EX BP 450-490, BS FT 510, EM LP 515.

La caméra de fluorescence enregistre les images issues du microscope en les transformant en nuances de gris : les zones plus claires (forts niveaux de gris) correspondant à des détails plus fluorescents, par rapport aux zones sombres (faibles niveaux de gris) qui ont moins de fluorescence. Il est important, pour comparer les images prises avec le même

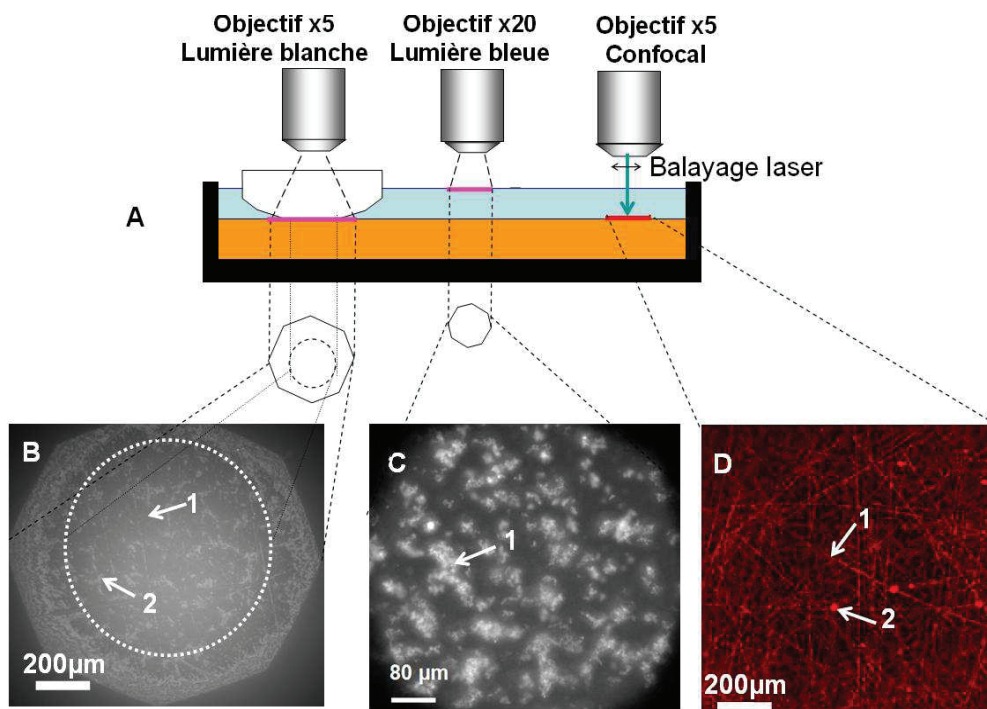
objectif, de maintenir constants les paramètres principaux de la caméra, qui sont le temps d'exposition, le gain, le minimum et le maximum de l'échelle enregistrée des niveaux de gris.

Dans le cas de visualisation en microscopie confocale nous avons utilisé le même microscope, mais dans ce cas la source de lumière est une source laser qui balaye l'échantillon grâce à un système confocal LSM 700 décrit sur la Figure 3.19. Cette tête confocale LSM 700 a été utilisée surtout pour la fluorescence en lumière verte (couche p(MPC) marquée à la Rhodamine 6G) ce qui permet d'obtenir des images à plus haute résolution (en particulier une meilleure résolution verticale et moins de fluorescence diffuse des plans non focaux).

La lumière d'excitation de l'un des quatre lasers est couplée au module de balayage par fibres optiques (1). Les faisceaux se combinent sur la cascade de miroir (2) où ils sont centrés et alignés avec l'axe optique. Deux miroirs de galvanomètre à balayage (3) permettent de diriger la lumière sur l'échantillon, qui est balayé par le faisceau de lumière dans un mode point par point. La lumière fluorescente émise par l'échantillon est dirigée vers les détecteurs en passant d'abord par le miroir dichroïque (4) pour la séparer de la lumière laser réfléchie, puis à travers le « pinhole » (5), qui permet de sélectionner la lumière fluorescente provenant du plan focal de l'objectif, et enfin par un autre séparateur de faisceau (6), où il est fractionné et dirigé sur les deux détecteurs PMT1 (7) et PMT2 (8).



**Figure 3.19.** (A) Schéma du trajet optique de l'illumination laser sur un microscope droit Zeiss avec tête confocale LSM 700, (B) Trajectoire des photons dans la tête confocale.



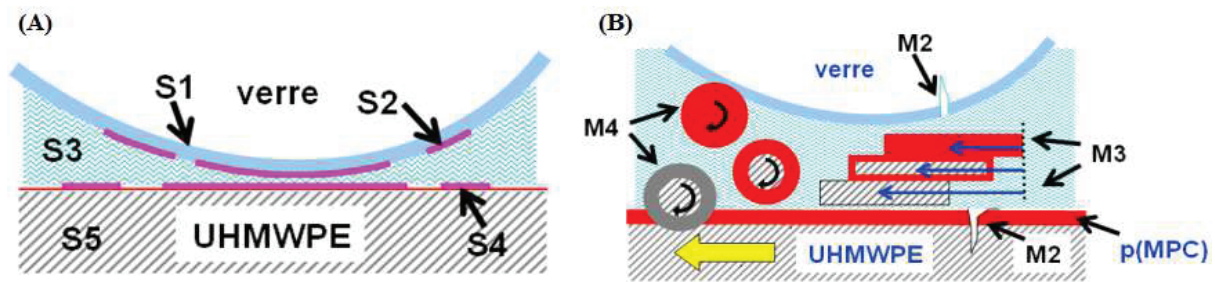
**Figure 3.20.** A) Schéma des différents types de visualisation. B) Visualisation en lumière blanche avant frottement d'un contact UHMWPE / verre en présence de solution saline physiologique. C) Visualisation en lumière bleue du lubrifiant - fluide synovial reconstitué contenant de phospholipide fluorescent NBD-PC. D) Visualisation en microscopie confocale de la surface UHMWPE greffé avec p(MPC) marqué à la rhodamine 6G.

La Figure 3.20A schématise les différentes configurations des visualisations optiques. En microscopie conventionnelle (épifluorescence), dans l'octogone défini par le diaphragme de l'objectif du microscope, pour les visualisations en microscopie classique, on peut distinguer la zone de contact délimitée par le cercle en pointillés fins, le lubrifiant ou la surface de l'échantillon hors contact. La Figure 3.20B montre un exemple de visualisation du contact *in situ*, avant frottement par microscopie optique en lumière blanche. Sur cette image on peut remarquer la présence de zones en contact direct qui correspond aux pics des rugosités (flèche 1 – zones plus foncées), et de zones hors contact qui se trouvent entre les pics des rugosités (flèche 2 – zones plus claires). La figure 3.20C montre un exemple de visualisation du fluide synovial reconstitué contenant des phospholipides fluorescents NBD-PC en microscopie optique d'épifluorescence en lumière bleue. On remarque la présence d'agglomérats de liposomes (voir chapitre 6). La figure 3.20D présente une image confocale de la surface de UHMWPE greffée avec une couche de p(MPC) fluorescente marquée à la rhodamine 6G. Cette couche semble combler les stries de polissage du substrat UHMWPE (flèche 1 – strie de polissage couverte par le p(MPC)) mais qui peut former aussi des petits îlots de p(MPC) (flèche 2).

#### 3.4.4. Méthodologie d'analyse des visualisations *in situ* du contact afin de comprendre les différents mécanismes tribologiques

Afin de définir les différents mécanismes tribologiques d'après l'analyse des visualisations *in situ*, on va premièrement associer la nomenclature tribologique (présenté

dans le chapitre 1) aux composants de notre contact notés de S1 à S5 (Fig. 3.21 A) et les mécanismes d'accommodation de vitesse notés de M1 à M4 (Fig. 3.21 B).



**Figure 3.21.** A) Analyse des composants du contact tribologique. B) Analyse des mécanismes d'accommodation de vitesse.

Ainsi :

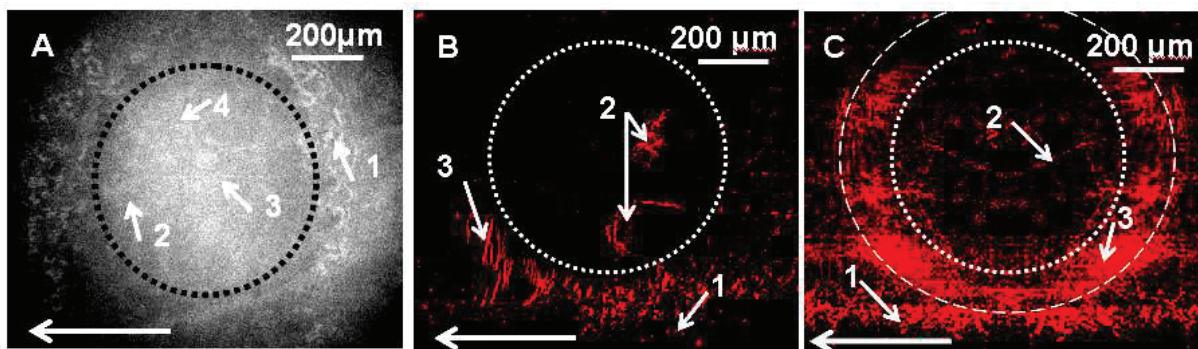
- S1 – représente le premier corps en contact = la surface en verre.
- S2 - représente la couche de particules détachées par frottement des corps en contact (UHMWPE et verre), mélangées avec le lubrifiant et étalées par frottement sur la surface verre en formant une couche des « complexes de surface » du verre.
- S3 – représente la couche du troisième corps qui circule en contact sans se fixer sur les corps en contact. Cette couche peut-être composée de phase aqueuse (solution saline) mais aussi de particules solides résultant de la dégradation du contact ou des particules de lubrifiant – assemblages moléculaires (liposomes, p(MPC) en solution)...
- S4 – représente la couche des « complexes de surface » du UHMWPE qui peut-être formée avant frottement (couche p(MPC) greffée sur la surface UHMWPE), ou au cours de frottement (particules détachées des corps en contact de UHMWPE et de verre et mélangées avec le lubrifiant et étalées par frottement sur la surface UHMWPE).
- S5 – représente la surface en UHMWPE sans greffage p(MPC). Cette surface peut présenter une couche superficielle ayant une morphologie et des propriétés mécaniques modifiées par le frottement – ce qu'on appelle couche de transformation tribologique de la surface UHMWPE (TTS-UHMWPE).
- M1 – représente déformation élastique (non présentée dans cette thèse).
- M2 – représente la fissuration du premier corps verre ou UHMWPE.
- M3 – représente le cisaillement du contact ; les particules détachées sous cisaillement forment des plaquettes, soit en UHMWPE, soit en p(MPC) soit un mélange des deux.
- M4 – représente le roulement des particules détachées. Ces particules sont en UHMWPE, en p(MPC) ou mélange des deux.

A partir des visualisations *in situ* du contact et des visualisations après frottement des corps en contact, on localise l'accommodation des vitesses dans chaque composant tribologique S1-S5 et on décrit la conséquence mécanique de cette accommodation par des modes repertoriés d'accommodation des vitesses M1- M4. L'association entre les composants S1-S5 et les modes M1-M4 nous donne le mécanisme de frottement pour chaque type de contact. Par exemple, la Figure 3.22 montre un exemple de visualisation qui nous conduit à définir le mécanisme de frottement d'un contact UHMWPE greffé avec p(MPC) contre du verre en présence de solution saline physiologique:

L'image A montre la visualisation *in situ* pendant le frottement par microscopie optique en lumière blanche. En regardant l'évolution de ce type d'image au cours du temps on

peut repérer des particules éjectées hors du contact (petits îlots plus clairs -flèche 1) (S4M3), un lissage de la surface au cours de frottement qui donne une trace visible sur la zone frottée (zone plus sombre - flèche 2) (S5M3), des stries de polissage qui ne sont pas encore lissées (ligne plus claire - flèche 3), des particules qui circulent en contact pendant le frottement (petits îlots mobiles en vidéo-microscopie et plus clairs - flèche 4) (S3M3).

Les images B-C montrent des visualisations *in situ* pendant le frottement par microscopie confocale laser (lumière verte). Elles permettent de suivre la dégradation de la couche de p(MPC) marquée avec la rhodamine 6G au cours du frottement. Ainsi sur la figure B (visualisation après environ 1h de frottement), on remarque que la couleur rouge de l'image n'est plus uniforme : dans le contact on observe la formation de plaquettes plus rouges orientées dans le sens du frottement (flèche 2, S4M3) tandis qu'à l'extérieur du contact, on observe des petits îlots rouges (flèche 1, S3M3) et des rouleaux à la sortie du contact (flèche 3, S3M4). Sur la figure C (visualisation après environ 8h de frottement), on remarque que le bord du contact est plus rouge (flèche 3) par rapport au centre du contact (flèche 2), ce marquage du bord du contact ne bouge pas avec le glissement du contact ce qui nous indique qu'il y a une accumulation de p(MPC) sur le verre (premier corps fixe) (S2M3). Cette accumulation de p(MPC) sur le verre varie en intensité et en largeur en fonction du temps de frottement. Parallèlement à cette accumulation, on remarque au cours du frottement l'accumulation de petits îlots rouges hors du contact (flèche 1) qui sont mis en mouvement durant le frottement et qui marquent le bord de la trace de frottement présente sur le substrat UHMWPE après frottement (S3M3).



**Figure 3.22.** Visualisation du contact au cours du frottement d'un contact UHMWPE greffé avec p(MPC) / verre en présence de solution saline physiologique (les cercles en pointillés fins correspondent aux parties en contact). A) Visualisation en lumière blanche. B) - C) Visualisation en microscopie confocale d'une couche de p(MPC) greffée chargée à la rhodamine 6G. Les flèches sont discutées dans le texte.