



HAL
open science

Greffage de polymères biomimétiques sur implants articulaires en polyéthylène : contrôle du comportement tribologique

Na Wang

► **To cite this version:**

Na Wang. Greffage de polymères biomimétiques sur implants articulaires en polyéthylène : contrôle du comportement tribologique. Biomécanique [physics.med-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10059 . tel-01082235

HAL Id: tel-01082235

<https://theses.hal.science/tel-01082235>

Submitted on 13 Nov 2014

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

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

Thèse

Greffage de polymères biomimétiques sur
implants articulaires en polyéthylène: contrôle
du comportement tribologique

Délivrée par
l'Université Claude Bernard Lyon 1

pour obtenir
le grade de docteur

Ecole Doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité : Biomécanique

par
Na WANG

Master de l'Université de Strasbourg, France

Soutenue le 15 Avril 2013 devant la Commission d'examen

| | | | |
|----------------------------|------------|----------------------|-----------------------|
| BERTHIER Yves | DR | INSA Lyon | Examineur |
| DENAPE Jean | Professeur | ENI de Tarbes | Rapporteur |
| PICART Catherine | Professeur | INP Minatec Grenoble | Rapporteur |
| PORTINHA Daniel | MdC | INSA Lyon | Examineur |
| RIEU Jean Paul | Professeur | UCB Lyon | Directeur de thèse |
| TRUNFIO SFARGHIU Ana-Maria | CR | INSA Lyon | Co-Directeur de thèse |
| VERDIER Claude | DR | UJF Grenoble | Examineur |

Cette thèse a été préparée au sein de l'Institut Lumière Matière (ILM) UMR 5306 CNRS-UCB Lyon et du Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures (LaMCoS) UMR 5259 CNRS-INSA de Lyon

Résumé

Les maladies ostéoarticulaires représentent environ 10% de l'ensemble des pathologies identifiées en France chaque année. Pour l'instant aucun traitement opérationnel permettant la réparation du tissu cartilagineux n'est disponible, hormis la pose d'un implant articulaire. Malgré de nombreux efforts pour développer de nouveaux matériaux pour les implants articulaires, leur durée de vie *in vivo* s'avère souvent très décevante par rapport aux extrapolations faites à partir de simulations *ex vivo*. Les discordances entre les durées de vie *in vivo* et *ex vivo* sont principalement imputées aux conditions d'essais *ex vivo* insuffisamment réalistes vis-à-vis des propriétés physico-chimiques des lubrifiants biologiques. Ces lubrifiants sont des milieux moléculaires complexes qui, sous contraintes tribologiques, créent des couches moléculaires sur les surfaces frottantes des implants articulaires modifiant ainsi leur comportement tribologique.

Les études antérieures menées au LaMCoS et à l'ILM ont montré en particulier que les couches phospholipidiques adsorbées sur les surfaces d'un contact articulaire modèle sain réduisent drastiquement le coefficient de frottement jusqu'à des valeurs aussi faibles que ~ 0.001 , similaires à celles supposées *in vivo* [Trunfio-Sfarghiu'08]. Ces études ont aussi montré que les surfaces des implants métalliques favorisent l'accrochage des couches phospholipidiques ce qui n'est pas le cas des surfaces d'implants polymériques en polyéthylène [Trunfio-Sfarghiu'07].

Dans ce contexte, ce travail vise à agir sur la réactivité physicochimique des surfaces frottantes des implants articulaires en polyéthylène haute densité (UHMWPE) afin de maîtriser l'accrochage des molécules biologiques de type phospholipidique et ainsi d'augmenter leurs performances tribologiques. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la fonctionnalisation des surfaces de UHMWPE par le greffage des polymères p(MPC) (poly(2-méthacryloyloxyethyl phosphorylcholine) qui présentent des têtes phospholipidiques. Le comportement tribologique des surfaces de UHMWPE nues ou greffées a été testé et interprété à l'aide des caractérisations physicochimiques et nanomécaniques des couches de p(MPC).

L'ensemble des résultats montre que l'activation physicochimique des surfaces de UHMWPE par des couches de p(MPC) peut favoriser la lubrification des surfaces polymères d'implant mais cela nécessite un contrôle des conditions de polissage du UHMWPE et des conditions de greffage (densité surfacique, épaisseur, accrochage chimique, adsorption physico-chimique) afin de garantir une bonne tenue mécanique et tribologique. En particulier, nous avons montré qu'il existe en fait deux types de couche de p(MPC). La première est greffée chimiquement sur la surface (liaison covalente) et peut donner de bonnes propriétés lubrifiantes pour la surface UHMWPE lorsqu'elle est réalisée avec une bonne densité de greffage. La seconde est adsorbée et fortement liée à la première mais elle peut être éliminée par une extraction forte de type Soxhlet. Elle confère à l'UHMWPE de très bonnes propriétés lubrifiantes, mais, sa durée de vie en frottement est variable en fonction des conditions physico-chimiques d'obtention et des propriétés mécaniques de surface de UHMWPE. D'autre part, la présence du lubrifiant biologique qui peut s'adsorber dans le contact (substitut du fluide synovial à base de liposomes) peut favoriser la lubrification des surfaces de UHMWPE-p(MPC) même si la couche de p(MPC) est peu dense et peu épaisse.

A mes parents, qui m'ont motivés pour venir
faire la thèse en France et qui m'ont soutenue
tout au long de cette période.

Remerciements

Ce travail de thèse est la compilation de travaux réalisés de 2009 à 2013 dans trois laboratoires : l'Institut Lumière Matière (ILM) de l'Université Claude Bernard Lyon 1, le Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures (LaMCoS, INSA de Lyon) et le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP, INSA de Lyon).

Je tiens à remercier le cluster Macodev de la Région Rhône-Alpes qui m'a offert une bourse de thèse et INSAVALOR qui m'a permis de la compléter et de vivre ces 3 ans et demi de recherche à Lyon. Je remercie en particulier Elena López Cavaillé (Assistante du Cluster MACODEV) pour sa gentillesse et son aide.

Je remercie également les nombreux laboratoires et leurs directeurs qui m'ont accueilli tout au long de ces années. Je remercie Alfonso San Miguel, directeur du LPMCN (avant la naissance de l'ILM), Alain Combescure, directeur du LaMCoS, et Etienne Fleury, directeur de l'IMP, pour m'avoir offert un environnement de travail idéal. Merci également à toute l'équipe de biophysique de l'ILM et l'équipe de biomécanique TMI du LaMCoS.

Je remercie également les différents membres du jury qui ont évalué cette thèse en particulier Madame Catherine PICART et Monsieur Jean DENAPE pour la lourde charge leur incombant au titre de rapporteur. Merci aussi à Monsieur Claude VERDIER et Monsieur Yves BERTHIER pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse.

Un très grand merci à mes encadrants Monsieur Daniel Portinha, Madame Ana-Maria TRUNFIO SFARGHIU co-directrice de ma thèse, Monsieur Jean-Paul RIEU directeur de ma thèse pour tout leur soutien tout au long de la thèse et pour m'avoir offert la possibilité d'entrevoir le monde de la recherche. Je vous remercie tous les trois pour votre encadrement, votre confiance, la patience et la liberté que vous m'avez toujours accordé et qui a abouti au succès de ce travail. Cet encadrement a été d'une grande qualité scientifique dans une ambiance toujours agréable et stimulante

Un grand merci à Claude Godeau pour le polissage de mes échantillons de thèse, Agnès Piednoir pour ses conseils avisés et sa bonne humeur sur la partie AFM et Sylvie Descartes pour son aide technique pour les observations par ESEM et SEM.

Les collègues de bureau : Magdalena-Carla Corneci, Hayet Heguib, Mathieu Lambert, qui au cours de la thèse m'ont très bien acceptée et ont contribué à l'atmosphère sympathique de ce travail.

Encore merci aux collègues des trois équipes que j'ai fréquentés: Luciana Bostan, Bogdan Munteanu, Ionut Matei, Livia Cueru, Guillaume Colas, Nicoleta Crisan, Fangfang DUAN, Tomita-Vasilica Stirbat, Irina Pelin, Dragos Mirea, Chen Jing, Chen Sen-Bin, Deng Yuan-Ming, Peng Zhen,..... pour leur gentillesse et toute l'aide et les conseils qu'ils m'ont apportés au cours de ces manipulations.

J'en profite également pour remercier les trois stagiaires, Vasile Baicu, Rabia el Kasmi, Mihaela Popa que j'ai eu la chance d'avoir à mes côtés et qui m'ont permis de bien avancer le travail de la thèse du côté expérimentations. Surtout Mihaela Popa qui m'a largement aidé et me laisse travailler tranquillement à mon côté avec aucun soucis... et il reste encore du monde...

Un grand merci à ma famille : mon père, ma mère, mes frères et ma sœur, qui m'ont beaucoup encouragé et m'ont donné leur soutien moral.

Abréviations

| | | | |
|-------|--|---------|---|
| AFM | Microscopie à force atomique | LDPE | Polyéthylène basse densité |
| APTES | Triéthoxysilane d'aminopropyle | LLDPE | Polyéthylène basse densité linéaire |
| ATR | Réflexion totale atténuée | MET | Microscopie électronique en transmission |
| ATRP | Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes | MPC | 2-Méthacryloyloxyethyl phosphorylcholine |
| Bipy | Bipyridine | MLV | Vésicules multi-lamellaires |
| Bp | Benzophénone | NAG | (1,4)-N-Acétyl-D-glucosamine |
| BTPAm | 2-Bromo-2-méthyl-N-[3-(triéthoxysilyl) propyl] propanamide | NBD-PC | 1-Palmitoyl-2-{6-[(7-nitro-2-1,3-benzoxadiazol4yl)amino]hexanoyl}-sn-glycero-3-phosphocholine |
| Co | Cobalt | PC | Phosphatidylcholine |
| Cr | Chrome | PCe | Phosphorylcholine |
| DDM | n-Dodecyl-beta-D-maltoside | PE | Polyéthylène |
| ECM | Matrice extracellulaire | PEG | Polyéthylène glycol |
| EDX | Analyse EDX=Analyse dispersive en énergie (rayons X) | PEHD | Polyéthylène haute densité |
| EELS | Spectromètre de pertes d'énergie d'électrons | PG | Protéoglycane |
| EHD | Elastohydrodynamique | PTFE | Polytétrafluoroéthylène |
| ESCA | Spectroscopie électronique pour analyse chimique | SAPL | Surface-Active PhosphoLipids |
| ESEM | Microscope électronique à balayage environnemental | SFA | Machine à forces de surfaces |
| FS | Fluide synovial | SZP | Protéines de zone superficielle |
| FTIR | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier | Ti | Titane |
| GAG | Glycosaminoglycane | TRIS | Tris(hydroxyméthyl)aminométhane |
| GCU | (1,3)-D-glucuronique | TRITC | Tetraméthylrhodamine isothiocyanate |
| HA | Acide hyaluronique | TTS | Transformations tribologiques superficielles |
| HD | Hydrodynamique | UHMW PE | Polyéthylène à très haut poids moléculaire |
| HEMA | Hydroxyéthylméthacrylate | UV | Ultraviolet |
| HDPE | Polyéthylène haute densité | VHP | Peroxyde d'hydrogène vaporisé |
| HR | Humidité relative | XPS | Spectrométrie photoélectronique X |
| LGP | Lipophosphoglycane | | |

Symboles

| | | | |
|----------------|---------------------------------|-----------|---|
| a | demi-angle pointe AFM | n_2 | indice de réfraction de l'échantillon |
| ab | Acétone + benzophénone | η | Viscosité du fluide |
| d | déflexion (AFM) | θ | angle d'incidence du faisceau |
| E | module d'Young | φ | déphasage |
| E* | Module d'Young apparent | δ | distance indentée |
| F _o | force de répulsion | P | pression |
| f | fréquence | R | Rayon de courbure |
| h | épaisseur | T | force tangentielle |
| K | coefficient d'usure (chap. 1) | Si | sites |
| K | Raideur du levier AFM | μ | coefficient de frottement / facteur de frottement |
| Ke | constante de proportionnalité | v | vitesse relative |
| M _j | modes | v | Coefficient de Poisson |
| N | nombre | \bar{v} | nombre d'onde de la lumière |
| n ₁ | indice de réfraction du cristal | Z | position relative |

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| Résumé | 3 |
| Remerciements | 4 |
| Introduction et positionnement | 1 |
| PARTIE A: | 5 |
| Positionnement: Biotribologie des implants articulaires | 5 |
| Chapitre 1: | 7 |
| Etat de l'art scientifique | 7 |
| 1.1. <i>Bases de tribologie</i> | 8 |
| 1.1.1. Introduction à la tribologie | 8 |
| 1.1.2 Troisième corps et triplet tribologique..... | 9 |
| 1.1.3 Mécanisme d'accommodation des vitesses par un troisième corps liquide : Lubrification | 10 |
| 1.1.4 Mécanisme d'accommodation des vitesses par un troisième corps solide..... | 12 |
| 1.2 <i>Biotribologie</i> | 13 |
| 1.2.1 Mécanisme..... | 14 |
| 1.2.2 Premier corps - Le cartilage articulaire..... | 14 |
| 1.2.3. Troisième corps - Le fluide synovial | 19 |
| 1.2.4. Structure discontinue du fluide synovial | 22 |
| 1.3 <i>Pathologies articulaires et nécessité de recourir à l'arthroplastie totale</i> | 25 |
| 1.4 <i>Conclusions</i> | 28 |
| Chapitre 2 : | 31 |
| Objectifs et stratégies scientifiques | 31 |
| 2.1. <i>Choix du polyéthylène UHMWPE</i> | 32 |
| 2.1.1. Cristallinité et propriétés mécaniques | 32 |
| 2.1.2. Influence du processus de mise en forme sur la structure volumique du UHMWPE | 33 |
| 2.1.3 Influence de la fabrication sur les propriétés surfaciques du UHMWPE | 34 |
| 2.1.4. Conclusion sur le polyéthylène choisi pour cette thèse | 35 |
| 2.2 <i>Choix de la molécule biologique à greffer</i> | 36 |
| 2.3 <i>Choix du dispositif tribologique</i> | 39 |
| 2.3.1 Types de tribomètre | 41 |
| 2.3.2 Dispositif tribologique choisi | 43 |
| 2.4 <i>Conclusion</i> | 45 |
| PARTIE B: | 47 |
| Méthodologie et développement des méthodes de caractérisation | 47 |
| Chapitre 3 : | 49 |
| Méthodes expérimentales | 49 |
| 3.1. <i>Polymérisation radicalaire</i> | 50 |
| 3.2. <i>Protocoles expérimentaux de greffage sur verre et UHMWPE</i> | 52 |
| 3.2.1. Greffage de p(MPC) sur substrat de verre | 52 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.2. Protocole de polissage des substrats en UHMWPE..... | 53 |
| 3.2.3. Greffage de MPC sur substrat en UHMWPE | 54 |
| 3.2.3.1 Méthode de greffage | 54 |
| 3.2.3.2. Conditions expérimentales de polymérisation | 55 |
| 3.2.3.3. Nettoyage des échantillons | 56 |
| 3.3. Méthodes de caractérisation | 57 |
| 3.3.1. Caractérisation de couches p(MPC) greffées par imagerie AFM et spectroscopie de force..... | 57 |
| 3.3.1.1. Principes | 57 |
| 3.3.1.2. Paramètres d'acquisition des mesures par AFM..... | 61 |
| 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..... | 62 |
| 3.3.1.4. Validation de la méthodologie sur échantillon verre-g-p(MPC)..... | 65 |
| 3.3.2. Caractérisations de surface | 67 |
| 3.3.2.1. Mesure de l'angle de contact avec l'eau..... | 67 |
| 3.3.2.2. Profilométrie Optique | 67 |
| 3.3.2.3. Microscopie électronique à balayage environnemental (ESEM) couplé a la spectroscopie EDX | 68 |
| 3.3.2.4. Spectroscopie infrarouge ATR FTIR..... | 68 |
| 3.3.2.5. Spectrométrie Photoélectronique X (XPS) | 70 |
| 3.3.2.6. Cryocoupes | 70 |
| 3.4. Analyses tribologiques | 70 |
| 3.4.1. Dispositif de frottement..... | 71 |
| 3.4.2. Mesure de coefficient de frottement | 72 |
| 3.4.3. Méthodes d'observation <i>in situ</i> du contact au cours de frottement..... | 74 |
| 3.4.4. Méthodologie d'analyse des visualisations <i>in situ</i> du contact afin de comprendre les différents mécanismes tribologiques..... | 77 |
| Chapitre 4:..... | 81 |
| Caractérisation physico-chimique multi-échelle d'implants rugueux fonctionnalisés avec p(MPC)..... | 81 |
| 4.1 Morphologie et topographie des surfaces UHMWPEab-g-p(MPC) | 82 |
| 4.2. Analyse physico-chimique de surface..... | 84 |
| 4.2.1. Analyse de mouillabilité..... | 84 |
| 4.2.2. Analyse dispersive en énergie (spectroscopie EDX couplée à l'ESEM)..... | 84 |
| 4.2.3. Analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS)..... | 85 |
| 4.2.4. Analyse par Spectroscopie infrarouge ATR FTIR..... | 87 |
| 4.3 Estimation de l'épaisseur par nano-indentation AFM..... | 87 |
| 4.4 Estimation de l'épaisseur par microscopie confocale et ESEM de cryocoupes..... | 90 |
| 4.5 Discussions et conclusions | 92 |
| PARTIE C: | 95 |
| Analyses et Résultats du greffage p(MPC) sur UHMWPE | 95 |
| Chapitre 5:..... | 97 |
| Influence des traitements mécaniques et physico-chimiques sur les propriétés tribologiques des implants avant et après greffage p(MPC)..... | 97 |
| 5.1. Influence du polissage..... | 98 |
| 5.1.1. Morphologie des substrats UHMWPE après polissage | 98 |
| 5.1.2. Influence du polissage sur les propriétés mécaniques de surface du UHMWPE..... | 100 |
| 5.1.3. Influence du polissage sur le comportement tribologique du UHMWPE..... | 100 |
| 5.1.4. Analyse des surfaces UHMWPE en fonction du type de polissage après greffage p(MPC) | 104 |
| 5.2 Influence du traitement physico-chimique des surfaces sur les propriétés mécaniques et tribologiques du polyéthylène non greffé | 113 |

| | |
|--|------------|
| 5.2.1. Morphologie des échantillons après traitement | 113 |
| 5.2.2. Influence des traitements physico-chimiques sur les propriétés mécaniques de surface du UHMWPE | 113 |
| 5.2.3. Influence des traitements physico-chimiques sur le comportement tribologique du UHMWPE | 115 |
| 5.3. Conclusions | 118 |
| Chapitre 6: | 119 |
| Contribution à la lubrification des couches de p(MPC) greffées ou adsorbées sur UHMWPE | 119 |
| 6.1. Multi-Analyse des couches de p(MPC) en fonction des conditions de greffage avant Soxhlet | 120 |
| 6.1.1. Morphologie des échantillons greffés | 120 |
| 6.1.2. Mesure de l'épaisseur et de la rigidité des échantillons greffés | 122 |
| 6.1.3. Propriétés tribologiques | 125 |
| 6.2. Effet de l'extraction par Soxhlet | 128 |
| 6.2.1. Morphologie et mouillabilité des échantillons greffés après Soxhlet | 129 |
| 6.2.2. Mesure de la quantité de p(MPC) par IR | 130 |
| 6.2.3. Epaisseur et rigidité de la couche greffée après Soxhlet | 131 |
| 6.2.4. Comportement tribologique après extraction Soxhlet | 134 |
| 6.2.4.1. Test de frottement | 134 |
| 6.2.4.2. Visualisation par microscopie confocale de fluorescence | 136 |
| 6.2.4.3. Visualisation de la dégradation après frottement | 137 |
| 6.3. Influence du lubrifiant sur les propriétés tribologiques d'implants en UHMWPE | 139 |
| 6.3.1. Frottement UHMWPE / verre | 139 |
| 6.3.2. Frottement UHMWPE greffé p(MPC) / verre | 141 |
| 6.4. Influence du Fluide Synovial (FS) reconstitué | 143 |
| 6.4.1. Test de frottement en présence de FS reconstitué | 143 |
| 6.4.2. Visualisation des dégradations | 144 |
| 6.5. Discussion : Origines des comportements tribologiques | 145 |
| 6.5.1. Rôle lubrifiant des couches de p(MPC) | 145 |
| 6.5.2. Influence des conditions de greffage sur la structure des couches de p(MPC) | 147 |
| 6.5.2.1. Greffage en présence de photo-initiateur (ab) | 147 |
| 6.5.2.2. Greffage en absence de photo-initiateur | 147 |
| 6.5.2.3. Présence de polymère greffé et polymère libres sur le substrat : influence de la température et du photo-initiateur | 148 |
| Conclusions et perspectives | 153 |
| Annexes | 157 |
| Annexe 1: Couples de frottement rencontrés en arthroplastie totale | 159 |
| Annexe 2 : Structures et propriétés mécaniques des PE utilisés en implantologie | 161 |
| Annexe 3: Calibration de la lampe UV | 165 |
| Annexe 4: Catalogue non exhaustif de techniques d'analyse de surface | 169 |
| Annexe 5: Code d'analyse des mesures de nano-indentation (C++) | 176 |
| Annexe 6: Protocole d'obtention de bicouches lipidiques supportées par la technique de co-adsorption de micelles mixtes lipide-détergent | 180 |
| Annexe 7: Protocole de fabrication du Fluide Synoviale reconstitué | 181 |
| Bibliographie | 183 |

Introduction et positionnement

Les maladies ostéoarticulaires représentent environ 10% de l'ensemble des pathologies identifiées en France chaque année [Bulletin d'information en économie de la santé n°111(2006)]. Ces maladies inflammatoires et dégénératives des articulations sont pour la plupart consécutives au vieillissement ou à un traumatisme. Elles évoluent vers l'usure des cartilages ce qui se traduit par un handicap sévère. Pour l'instant aucun traitement permettant la réparation du tissu cartilagineux n'est vraiment disponible, hormis la pose d'un implant articulaire (arthroplastie). Par conséquent, l'industrie des implants articulaires constitue un enjeu économique important : 80 000 prothèses de hanches et 30 000 prothèses de genoux sont implantées chaque année en France, ce qui représente annuellement un marché de 500 millions d'euros, le marché mondial étant environ vingt fois supérieur [CETIM Informations 196(2006)]. Malgré de nombreux efforts pour développer de nouveaux matériaux pour les implants articulaires leur durée de vie *in vivo* s'avère souvent très décevante par rapport aux extrapolations faites à partir de simulations *ex vivo*. Ainsi, environ 10% des patients opérés d'une arthroplastie dans le monde sont réopérés au cours des dix années suivantes.

Les discordances entre les durées de vie *in vivo* et *ex vivo* des implants articulaires sont principalement imputées aux conditions d'essais *ex vivo* insuffisamment réalistes vis-à-vis des particularités mécaniques et physico-chimiques de l'environnement biologique. Cet environnement est un milieu moléculaire complexe qui agit en fonction des sollicitations tribologiques constituées de petits et de grands débattements. Ainsi :

- lors des petits débattements à l'interface implant/os (Fig. 1a), un descellement de l'implant peut se produire par ostéolyse générée par les localisations des contraintes mécaniques, et/ou par inflammation du tissu osseux générée par l'activation physico-chimique des surfaces d'implant en contact avec l'os. (Fig. 1b) [Ingham'05]
- lors des grands débattements (Fig.1a) entre les deux composants de l'implant (tête et cupule, voir section 1.3), l'activation physico-chimique des surfaces frottantes favorise l'adsorption des couches moléculaires sur ces surfaces ce qui modifie leur résistance à l'usure (Fig.1c) [Trunfio-Sfarghiu'07] [Wimmer'03] [Moro'04].

Les actions de l'environnement biologique sur les implants peuvent s'additionner, comme par exemple dans le cas des implants en polyéthylène pour lesquels l'usure des surfaces frottantes (siège des grands débattements) produit des particules qui migrent à l'interface implant/os (siège des petits débattements) qui génèrent l'inflammation du tissu osseux (Fig.1d) ce qui entraîne le descellement des implants [Williams'04]. Cette réaction inflammatoire est entretenue par des particules de polyéthylène très réactives et c'est pour cela que les recherches actuelles visent à minimiser la réactivité de ces particules en les recouvrant avec des molécules biomimétiques et ainsi augmenter leur biocompatibilité.

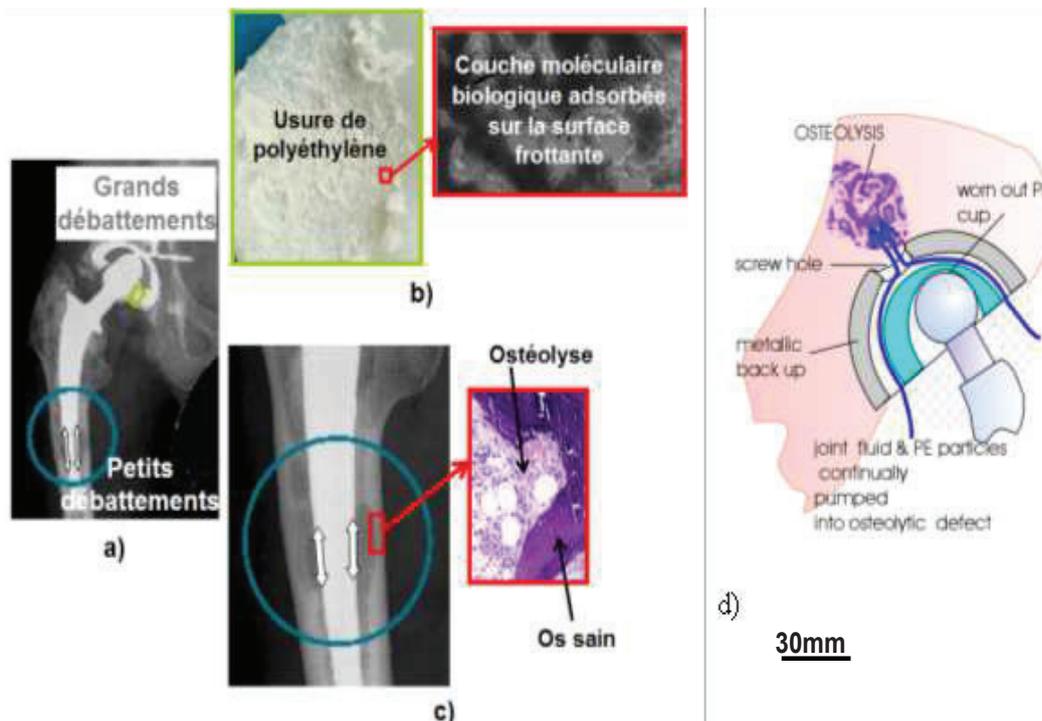


Figure 1. Exemple des différents types d'actions de l'environnement biologique affectant la durée de vie d'un implant en polyéthylène. Il s'agit ici d'un implant de la hanche avec un composant implanté dans l'os fémoral et l'autre composante implantée dans l'os coxal ; a) localisation des petits déplacements sur le composant fémoral et des grands débattements entre la tête fémorale et la composante coxale, c) ostéolyse visible sur la radiographie par les zones gris foncé par rapport au gris clair – os sain : détail - coupe histologique de l'os prélevée dans la région identifiée sur la radiographie – on remarque l'ostéolyse par une densité d'os beaucoup plus faible que sur les zones saines. b) usure du polyéthylène en présence des couche moléculaires biologiques adsorbées sur la surface frottante ; d) exemple du couplage entre l'usure de la composante coxale en polyéthylène qui entraîne l'ostéolyse par migration des particules d'usure.

Dans ce contexte, cette thèse vise à analyser des solutions d'optimisation des implants en polyéthylène afin de minimiser le frottement et l'usure de surfaces frottantes en grands débattements par la fonctionnalisation avec des couches moléculaires biomimétiques. Dans ce contexte, la littérature montre que la formation des couches moléculaires de type polyelectrolytes [Klein'06][Uri'02;03][Chen'09] ou de type multicouche phospholipidique [Trunfio-Sfarghiu'07][Corneci'11][Gale'07a ;07b] peut donner un très faible coefficient de frottement et minimiser l'usure.

La stratégie de cette thèse est de favoriser la formation d'une couche biomimétique sur les surfaces d'implant en polyéthylène par greffage des têtes phospholipidiques afin :

1. d'obtenir des particules d'usure couvertes de têtes phospholipidiques, donc biocompatibles, ce qui doit minimiser le processus inflammatoire et limiter les réactions d'ostéolyse [Nowak'00] [Kimura'07] [Ishihara'09] [Nakaya'99] [Goda'07; 09] ;
2. de favoriser la bio-lubrification soit par action directe des têtes phospholipidiques soit par l'adsorption des assemblages lipidiques présents dans le lubrifiant biologique (liquide synovial)

La thèse est structurée en six chapitres (voir structure synthétique Fig. 2).

Le **1er chapitre** a pour but de faire une synthèse bibliographique sur le domaine de la bio-tribologie du contact articulaire en insistant sur l'action du milieu biologique dans le fonctionnement d'une articulation synoviale saine ou prothétique. Cette synthèse permet d'expliquer nos choix pour l'étude des surfaces d'implant en polyéthylène afin d'optimiser leurs interactions avec le milieu lubrifiant biologique.

Le **2ème chapitre** décrit la stratégie scientifique suivie afin de choisir : 1) les substrats en polyéthylène dont les propriétés volumiques et surfaciques se rapprochent le plus des surfaces réelles des implants (UHMWPE), 2) le type de molécule biomimétique à coupler à ces surfaces afin d'optimiser leurs interactions avec le milieu lubrifiant biologique (MPC), 3) le type d'analyse tribologique afin de comprendre les mécanismes par lesquels l'accrochage de molécules biomimétiques pourra améliorer la lubrification de ces surfaces.

Dans le **3ème chapitre**, nous présentons les méthodes employées afin de greffer la molécule biomimétique MPC sur les surfaces en polyéthylène UHMWPE, de caractériser les propriétés structurales, physico-chimiques, nanométriques ainsi que tribologiques des surfaces greffées.

Le **4ème chapitre** présente les premiers résultats concernant la caractérisation multi-échelle d'une surface d'implant UHMWPE. La surface nue est très rugueuse (RMS~0.5 μm) mais les couches greffées de p(MPC) sont capables de combler ces grandes rugosités.

Le **5ème chapitre** étudie par une analyse tribologique l'influence des prétraitements mécaniques (polissage) et physico-chimiques (trempage dans des solvants permettant l'amorçage de la réaction de greffage radicalaire) des surfaces en polyéthylène greffées et non greffées. Chacun de ces traitements a clairement un effet sur le coefficient de frottement et les dégradations éventuelles du substrat en UHMWPE même lorsque celui-ci est couvert d'une couche de p(MPC).

Le **6ème chapitre** a pour but d'approfondir notre compréhension des mécanismes tribologiques énoncés au chapitre 5. Les conditions physico-chimiques du greffage ont été étudiées, des lavages poussés de la couche de p(MPC) par Soxhlet afin d'extraire les couches adsorbées des couches greffées ont été réalisés. Nous testons les propriétés lubrifiantes de solutions de surnagent de p(MPC) obtenues durant les réactions de polymérisation et de greffage. Les résultats de ce chapitre confirment l'existence des deux types de couches de p(MPC) : la couche adsorbée ayant un fort rôle lubrifiant qui permet de couvrir les rugosités du polyéthylène, et la couche greffée, moins lubrifiante et dépendant fortement de la densité de greffage. Enfin, nous étudions le comportement tribologique des surfaces en polyéthylène greffées avec un lubrifiant biomimétique (fluide synovial reconstitué).

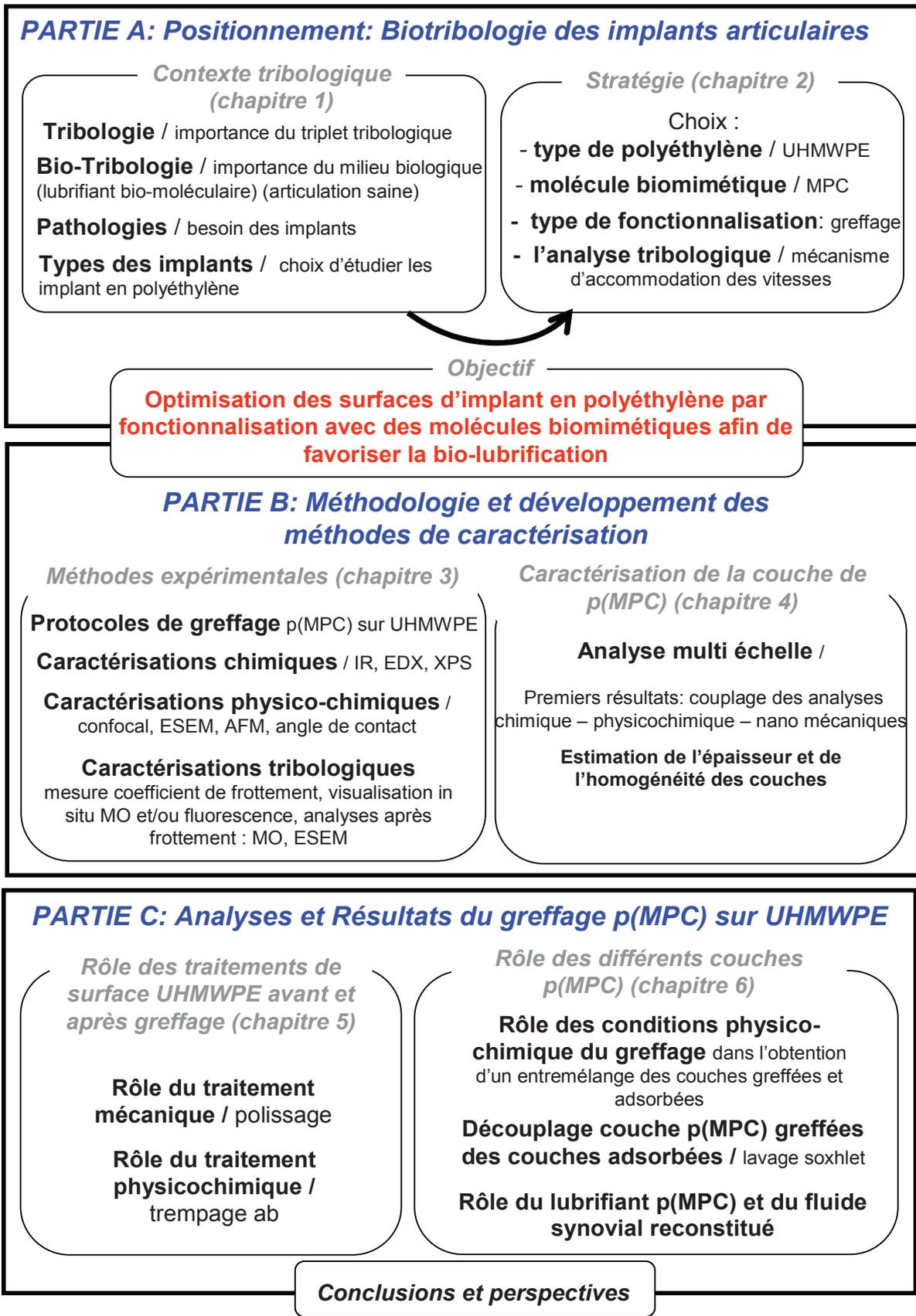


Figure 2. Structure synthétique de la thèse avec les principaux paramètres expérimentaux étudiés

PARTIE A:

Positionnement:
Biotribologie des implants
articulaires

Chapitre 1:

Etat de l'art scientifique

“Dieu a fait les solides mais les surfaces sont l'oeuvre du Diable.”

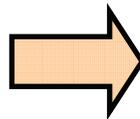
W. Pauli

Cette thèse se concentre sur l'étude tribologique des surfaces frottantes des implants articulaires afin d'augmenter leur durée de *vie in vivo* par diminution de l'usure en essayant de reproduire le fonctionnement d'une articulation saine, c'est à dire en utilisant des molécules biomimétiques pour favoriser la lubrification.

Dans ce contexte, ce chapitre a pour but de faire une synthèse bibliographique sur la bio-tribologie en insistant sur l'action du milieu biologique dans le fonctionnement d'une articulation synoviale saine ou prothétique.



Hanche normale



Prothèse de hanche

Figure 1.1. Illustration de deux types de surface de hanche : normale et avec prothèse.

1.1. Bases de tribologie

1.1.1. Introduction à la tribologie

Le mot 'Tribologie' a été proposé dans un rapport historique de Peter Jost (1966) [Mang'11]. Ce mot est dérivé du mot Grec τριβο ("tribo") qui signifie gratter, frotter. La définition de tribologie est la suivante : « science et technologie qui permettent le mouvement relatif entre deux surfaces qui interagissent » [OCDE]. Le domaine de la tribologie concerne le frottement, la lubrification et l'usure, le plus souvent appliqué à la conception des roulements.

La tribologie est présente dans la plupart des activités de l'homme et son domaine s'est largement étendu depuis cinquante ans. On peut citer le comportement d'une articulation de hanche, le glissement d'une roue de voiture ou d'un ski sur la glace et la neige, la production de sons musicaux générés par exemple par le frottement de l'archet contre les cordes d'un violon, les têtes de lecture des disques magnétiques d'ordinateur, la mise en forme des matériaux... [Frêne'11] [Zambelli'98].

Définition des lois du frottement

La plupart des problèmes du quotidien concernant le frottement peuvent se comprendre sur la base des lois du frottement, proposées premièrement par Léonard de Vinci en 1699. Vinci a postulé que la force tangentielle que l'on doit appliquer pour permettre le glissement d'un corps est proportionnelle à la charge et ne dépend pas de la surface de contact.

Plus tard Amontons (1699) puis Coulomb (1781) ont vérifié les principales lois régissant le frottement entre deux solides :

(1) la force de frottement tangentielle T pour mettre en mouvement un solide est proportionnel au poids N du solide posé sur le plateau horizontal.

(2) pour un poids N donné, cette force ne dépend pas de l'étendue des surfaces de contact, mais seulement de la nature de ces surfaces (bois poli ou rugueux, bois ou métal, *etc...*).

Ces deux lois (1) et (2) peuvent être exprimées par la formule : $T = \mu_s N$

Le rapport μ_s représente le "coefficient de frottement statique" qui est une constante dépendant de la nature des deux matériaux en contact et de leur état de surface. Sa valeur est par exemple de l'ordre de 0,5 pour du bois sur du bois, de 1 pour une semelle de chausson d'escalade en caoutchouc sur un rocher. En outre Coulomb innove en étudiant le frottement de deux surfaces en mouvement l'une par rapport à l'autre. A l'issue d'un grand nombre d'expériences menées avec le même dispositif, Coulomb conclut que, pendant le mouvement, les lois (1) et (2) restent vérifiées. Mais pour la plupart des corps, la force de frottement est plus faible qu'au repos (le coefficient de frottement dynamique μ est plus faible). Coulomb énonce enfin une troisième loi, propre au frottement des corps en mouvement :

(3) pour la plupart des matériaux, le coefficient de frottement est indépendant de la vitesse de glissement.

Au fil de ses expériences Coulomb arrivera à conclure que la reproductibilité de ses essais est obtenue lorsqu'il enduit les surfaces de "vieux oint" et fut le premier à mettre en doute les lois d'Amontons ! Par conséquent, actuellement il est reconnu que le coefficient de frottement n'est pas une caractéristique du volume des matériaux en contact, mais il dépend fortement de l'état des surfaces et des couches lubrifiantes qui séparent les corps en contact.

Suite à ce constat, depuis les années 1950, la tribologie est passée de l'étude des massifs (volumes) à celle des surfaces.

De plus, il a été montré que le type de mouvement, les charges appliquées, les vitesses relatives, la température et la durée du frottement peuvent influencer la valeur du coefficient de frottement. Tous ces paramètres ont été regroupés dans la notion du système mécanique ou mécanisme qui définit les sollicitations locales du contact.

Ainsi, au début des années 1970, Godet [Godet'84] introduit la notion de troisième corps et du triplet tribologique afin d'aider à la compréhension de la dynamique des interfaces, des mécanismes de frottement et d'usure [Berthier'95] [Linck'05].

1.1.2 Troisième corps et triplet tribologique

L'étude d'un mécanisme frottant nécessite la compréhension de phénomènes apparaissant à différentes échelles, d'où l'introduction du concept de triplet tribologique (Figure 1.2). Ce concept du triplet tribologique (les premiers corps, le troisième corps et le mécanisme) donne une unité à la tribologie et permet l'appréhension des phénomènes relatifs au frottement.

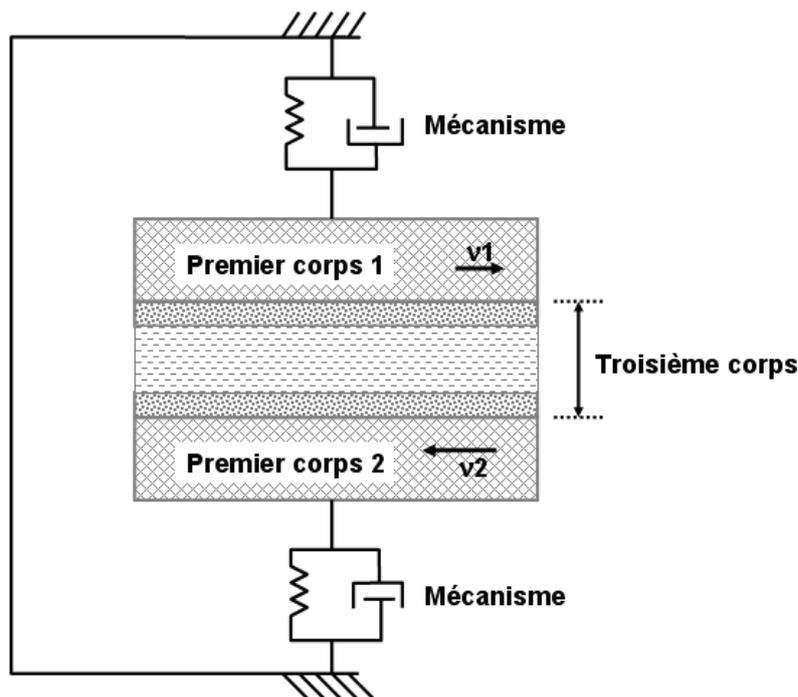


Figure 1.2. Schéma du triplet tribologique. v_1 et v_2 sont les vitesses des premiers corps en mouvement.

Les deux premiers corps sont les zones superficielles des massifs en contact. Ils sont soumis directement aux sollicitations dues au fonctionnement du contact [Zambelli'98]. Très souvent ces premiers corps subissent des transformations superficielles dues aux actions des contraintes tribologiques (contraintes normales et de cisaillement) ce qui fait que leur structure et leurs propriétés dans les zones superficielles ne sont pas les mêmes que dans le volume, ce qu'on appelle généralement : Transformations Tribologiques Superficielles (TTS)

Le troisième corps est la zone intercalaire et permet l'accommodation de la différence de vitesses des premiers corps. Ce troisième corps peut être produit *in situ* (3^{ème} corps naturel) ou introduit dans le contact (3^{ème} corps artificiel). Ce troisième corps peut présenter des dimensions de différents ordres de grandeur (nanométrique, micrométrique) suivant le

mécanisme considéré, et possède au moins quatre fonctions dans un contact : (a) séparer les premiers corps et éventuellement limiter leur usure. (b) transmettre et distribuer la charge (force normale). (c) accommoder les vitesses de cisaillement (force tangentielle) entre les premiers corps. (d) évacuer la chaleur du contact [Linck'05]. En contact avec les premiers corps, le troisième corps peut s'accrocher plus ou moins fortement sur les surfaces frottantes en créant des couches moléculaires appelées généralement « complexes de surfaces »

Le mécanisme (système mécanique contenant les premiers corps) est à l'origine des sollicitations subies par le contact et inversement. Il y a couplage entre le domaine proprement tribologique et le comportement mécanique, thermique et physico-chimique du mécanisme lui-même [Fay'11]. Si la mécanique est la science du mouvement, la tribologie est la science qui permet le mouvement. En tribologie, le mécanisme gouverne les conditions de travail des contacts en leur transmettant les charges statiques ou dynamiques, et en leur imposant une cinétique, une température et un environnement [Zambelli'98]. Le frottement dépend donc autant du mécanisme que des matériaux en contact, c'est pourquoi il ne faut pas parler de « coefficient de frottement », mais de « facteur de frottement » même si l'usage maintient l'appellation coefficient de frottement.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de frottement et d'usure, différents moyens d'analyse de l'évolution du contact au cours du frottement ont été mis au point dans les dernières décennies. Ces moyens d'analyse se basent souvent sur la visualisation *in situ* du contact et ont pour but de décrire l'endroit et le type de mouvement qui caractérise la transmission du mouvement entre les deux corps en contact qui bougent à des vitesses différentes. C'est pourquoi on les appelle également « analyse du mécanisme d'accommodation des vitesses ».

1.1.3 Mécanisme d'accommodation des vitesses par un troisième corps liquide : Lubrification

Un lubrifiant est un troisième corps de faible résistance au cisaillement dont le rôle principal est de réduire le frottement et l'usure des premiers corps. Ce lubrifiant peut être en phase liquide, solide ou gazeuse, mais, idéalement on parle de lubrification quand les premiers corps sont complètement séparés par un film fluide.

Quand la friction dans le contact est due aux efforts de cisaillement dans le film lubrifiant on parle de régime hydrodynamique. (Figure 1.3a). Dans ce régime, l'épaisseur d'un film fluide de lubrifiant dépend de la vitesse relative v , de la viscosité η du lubrifiant et de la charge F_n induisant une pression P .

Si le film ne suffit pas à séparer complètement les surfaces frottantes des premiers corps (Figure 1.3c), alors le frottement se fait par interaction des aspérités. L'épaisseur du film diminue : c'est le régime limite. Différents régimes de lubrification peuvent être identifiés selon le mode de portance (film fluide ou aspérité) et la valeur du frottement. [Fay'11] [Wooley'05]. En régime mixte, les efforts de frottement résultent simultanément d'effets hydrodynamiques dans le film fluide et d'interactions entre les aspérités (Figure 1.3b).

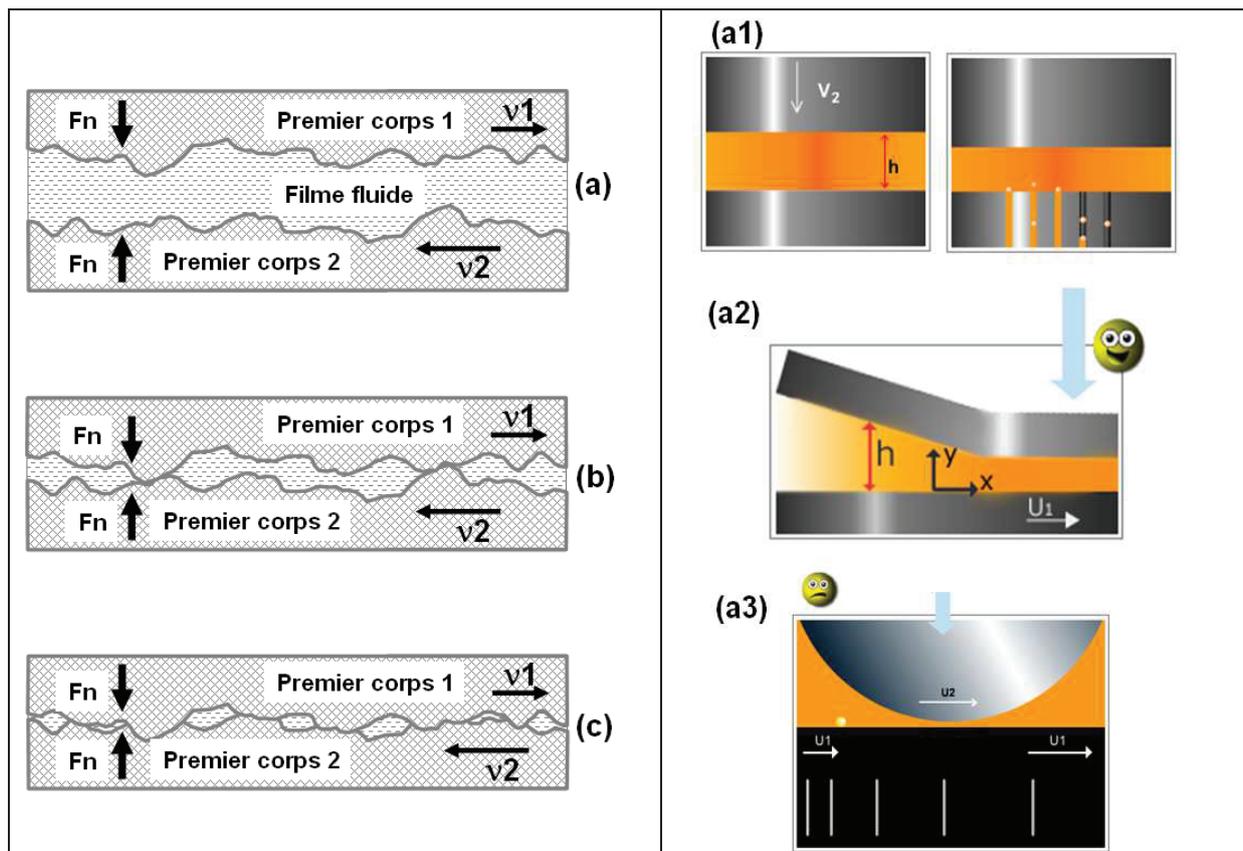


Figure 1.3. Variation de l'épaisseur de film lubrifiant dans divers régimes : (a) Régime hydrodynamique, (b) Régime mixte, (c) Régime limite. (a1-a3) 3 types de portance du régime hydrodynamique

La courbe de Stribeck (Figure 1.4) est une représentation classique des régimes de lubrification [Stribeck'02]. Elle est utilisée pour "expliquer" l'évolution de certains phénomènes de ces régimes, via les variations du coefficient de frottement, en fonction de divers paramètres : charge, viscosité, vitesse.

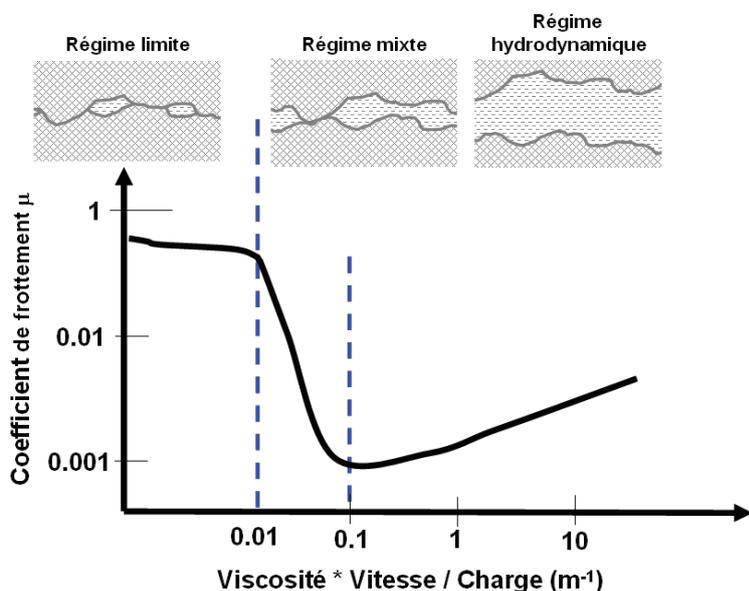


Figure 1.4. Courbe de Stribeck qui exprime les variations du coefficient de frottement en fonction du paramètre combiné (viscosité * vitesse / charge). Le passage d'un régime à l'autre (valeurs typiques du paramètre combiné et du coefficient de frottement issues de la littérature) détermine l'épaisseur du film entre les deux surfaces [Pellier'12] [Cizaire'03].

Dans le cas du régime limite, aux fortes pressions et aux faibles vitesses, l'épaisseur de film est proche de zéro et la charge est principalement supportée par les aspérités des premiers corps. Les valeurs du coefficient de frottement μ sont élevées et déterminées par les propriétés des surfaces ainsi que par les propriétés physico-chimiques des molécules adsorbées sur les premiers corps. La caractéristique de ce régime est l'invariance du coefficient de frottement par rapport à la vitesse et la pression.

En régime hydrodynamique (HD), aux faibles pressions et fortes vitesses, le film lubrifiant séparant les surfaces est suffisamment épais pour empêcher tout contact entre les premiers corps et supporter la pression. La viscosité du lubrifiant intervient également dans la représentation de Stribeck car plus ce lubrifiant est visqueux, plus le film lubrifiant a tendance à être épais.

Les régimes de lubrification hydrodynamique sont caractérisés par des modèles théoriques. Ces modèles théoriques sont basés sur l'équation de Reynolds [Dowson'62] décrivant l'écoulement du film lubrifiant, éventuellement couplée à un modèle mécanique de déformation élastique des corps en contact (EHD). Ceci permet d'estimer l'épaisseur du film synovial, et la répartition de la pression pour une loi de viscosité donnée. Ainsi, dans ces modèles théoriques, la maintenance d'une épaisseur de film lubrifiant suffisamment épaisse peut-être assurée par trois types de mécanismes lubrifiants (ou trois types de portances hydrodynamiques) (Fig 1.3 a1-a3):

Portance de type « écrasement » : cette portance peut-être créée soit par une variation de la vitesse normale de la paroi d'un des premiers corps, soit par une augmentation du débit de fluide lubrifiant à travers la surface poreuse du premier corps. (Fig. 1.3a1)

Portance de type « coin d'huile » : cette portance est caractéristique de la rentrée du lubrifiant dans le contact glissant et tend à diminuer la section de l'écoulement ce qui entraîne une augmentation de la pression ; elle est dépendante de la vitesse tangentielle et de la viscosité du lubrifiant (Fig. 1.3a2);

Portance de type « étirement » : cette portance est généralement négative et défavorable à la lubrification, on la rencontre peu fréquemment dans la lubrification, elle apparaît surtout dans les problèmes de mise en forme (étirage, laminage ...) et elle est liée à la variation de la vitesse longitudinale provoquée par la déformation des solides (Fig. 1.3a3)

La rugosité des surfaces est l'un des paramètres qui régit au premier ordre le passage d'un régime à l'autre.

Le régime mixte est un régime intermédiaire entre les régimes limites et hydrodynamiques. Il apparaît lorsque les contacts entre les aspérités des surfaces ne peuvent pas être négligés. Dans ces conditions, le niveau de frottement est le résultat de ces deux types de contact: contacts solide/solide et contact solide /liquide et la fraction de la surface de contact en régime limite [Fay'11].

1.1.4 Mécanisme d'accommodation des vitesses par un troisième corps solide

Dans le cas où le troisième corps est solide (particules d'usure, complexes de surface, revêtements), il n'a pas de lois physiques expliquant le mécanisme d'accommodation des vitesses en fonction de l'épaisseur du film et des sollicitations mécaniques : les mécanismes d'accommodation des vitesses sont le plus souvent descriptifs. Ainsi, la notion d'accommodation des vitesses est précisée en fonction de l'épaisseur du contact, en indiquant le lieu où elle se produit (site d'accommodation) et comment elle se produit (mode). Les sites

sont notés « Si », les modes « Mj », un mécanisme d'accommodation de vitesse ou de déplacement se note alors « SiMj ». Une représentation schématique est donnée sur la figure 1.5. S1 et S5 correspondent aux 1^{er} corps, S3 représente la partie volumique du 3^{ème} corps d'épaisseur de l'ordre de la dizaine de micromètre. S2 et S4 sont les complexes de surfaces (écrans), d'une épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Pour ce qui est des modes, il sont au nombre de quatre : déformation élastique M1, fissuration M2, cisaillement M3, et roulement M4 [Linck'05][Fay'11]. Par exemple la lubrification fluide est caractérisée par un site d'accommodation de vitesses dans le volume du troisième corps fluide (S3) et un mode d'accommodation des vitesses par cisaillement (M3). On dit alors que le mécanisme d'accommodation de vitesses est de type S3M3 pour la lubrification hydrodynamique.

Par conséquent en se limitant au contact, 5 sites Si peuvent être activés avec pour chacun, 4 modes Mj soit 20 mécanismes d'accommodation, SiMj, possibles.

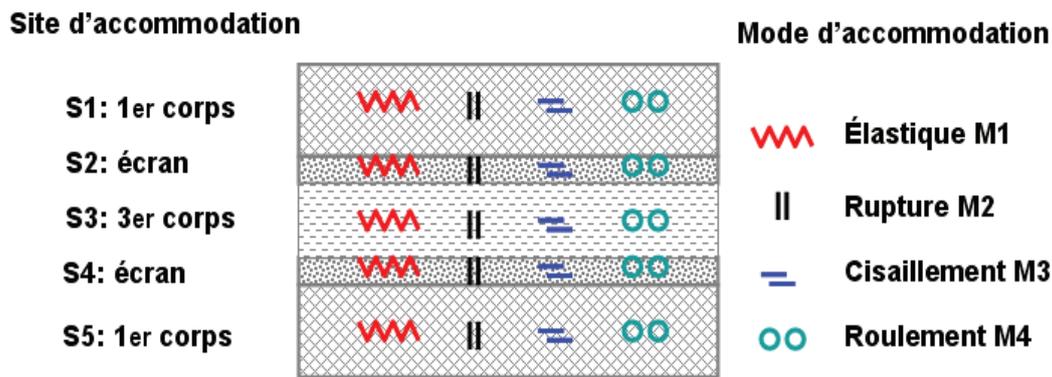


Figure 1.5. Représentation schématique des mécanismes d'accommodation des vitesses.

1.2 Biotribologie

La biotribologie est la composante de la tribologie qui étudie les triplets tribologiques vivants. Le mot biotribologie a été introduit par D. Dowson et V. Wright en 1973. Le triplet tribologique étudié ci-dessous est celui d'une articulation de type hanche, genou.

L'articulation est faite de deux pièces osseuses en regard, recouvertes d'un cartilage hyalin, enchâssées dans un sac ou capsule articulaire dont la face interne, intra-articulaire, est tapissée par la membrane synoviale. Cette membrane sécrète le liquide synovial qui vient baigner la cavité articulaire, et assure la nutrition du cartilage. Des ligaments intra articulaires assurent le maintien passif et la coaptation de l'articulation. A l'extérieur de la capsule articulaire les muscles dont les tendons se terminent à proximité de l'articulation assurent le maintien actif de l'articulation, sa protection, sa mobilité et sa stabilité [Ressource pédagogique, Toulouse III].

Les articulations synoviales saines « supportent » essentiellement un mouvement « sans friction » entre les segments de membres ($\mu = 0.002 \sim 0.01$) en transmettant des charges relativement élevées.

La Figure 1.6 illustre la structure d'une articulation mobile de hanche et les éléments du triplet tribologique. Les divers faisceaux de ligaments constituent la capsule articulaire (Fig 1.6a). Les composants principaux de la structure et leur représentation dans le système du triplet tribologique sont présentés sur les Figures 1.6b-c: les surfaces des cartilages articulaires et la synovie ou "fluide synovial", constituent respectivement les deux premiers corps et le troisième corps. Le système musculo-ligamentaire joue le rôle de mécanisme.

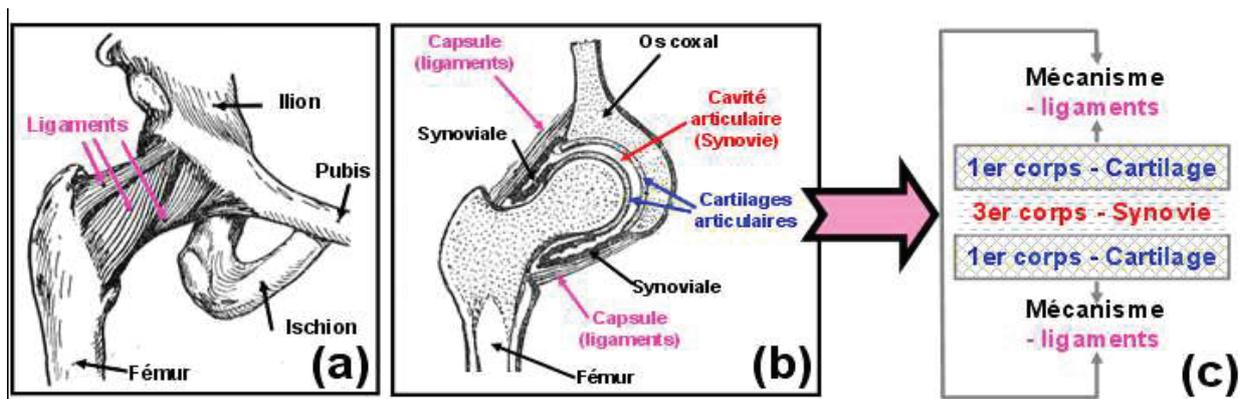


Figure 1.6. Articulation mobile de hanche. (a) Vue antérieure. (b) Vue en coupe. (c) Triplet tribologique articulaire.

1.2.1 Mécanisme

Le mécanisme met en mouvement les premiers corps du contact articulaire par l'intermédiaire du système neuromusculaire et du système ligamentaire. Le système neuromusculaire est le générateur du mouvement tandis que le système ligamentaire crée les « liaisons flexibles » entre les premiers corps qui limitent et stabilisent les mouvements articulaires, en imposant les « degrés de liberté cinématiques » [Wooley'05].

1.2.2 Premier corps - Le cartilage articulaire

Les premiers corps sont les cartilages articulaires qui recouvrent les extrémités osseuses. Ce type de cartilage est lisse, souple et élastique, compressible et extensible [Piednoir'08]. La fonction remarquable est essentiellement mécanique : faible frottement, résistance à l'usure, et support des charges [Sah'04]. Son épaisseur est variable selon l'articulation (entre 0.5 mm et 5 mm) en fonction de l'espèce et de la localisation (hanche, épaule...). L'épaisseur maximale se trouve dans les zones supportant le maximum de charge [Ressource pédagogique, Toulouse III].

Le cartilage adulte est un tissu conjonctif non vascularisé et non innervé : son remodelage est donc lent et il n'est pas douloureux. La douleur n'apparaît que lorsque les lésions du cartilage atteignent l'os, c'est-à-dire à un stade avancé des pathologies articulaires, d'où la difficulté du traitement. Le cartilage est nourri par la membrane et le liquide synovial. De plus, le cartilage qui ne contient pas de vaisseau lymphatique (tissu non lymphatique) possède une très faible résistance immunitaire aux maladies.

Les propriétés biomécaniques importantes et fonctionnelles du cartilage articulaire dépendent de la structure de la matrice extracellulaire sécrétée par les chondrocytes et composée de fibres de collagène et d'une substance bien hydratée, constituée de protéoglycanes (PG), de glycoprotéines, de macromolécules géantes, de protéines de liaison ainsi que des traces de phospholipides et d'élastine (Fig. 1.7). Cette structure est anisotrope et hétérogène. Le cartilage est considéré comme un matériau visco-élastique, perméable [Liang'08] et hautement organisé.

La surface du cartilage articulaire. La topologie de la structure superficielle externe du cartilage articulaire a été étudiée dans une solution physiologique par Jurvelin *et al.* [Jurvelin'96]. La couche la plus superficielle qui a 200-500 nm d'épaisseur est homogène, amorphe, composée de tissu acellulaire et non fibreux. Cuerra *et al.* [Cuerra'96] ont rapporté que la surface du cartilage articulaire sain est recouverte de multicouches constituées de phospholipides, de glycosaminoglycane et de protéines. Ces auteurs ont suggéré que cette forme de structure de membrane peut avoir un rôle protecteur dans la prévention du contact direct entre les cartilages articulaires et des agents toxiques présents dans le liquide synovial. Ils ont aussi suggéré que la couche lipidique agit comme un lubrifiant limite et est extrêmement importante pour le fonctionnement des articulations synoviales.

Il est intéressant d'examiner brièvement le rôle de la rugosité de surface du cartilage sur les régimes de lubrification: à l'œil, la surface du cartilage apparaît brillante, lisse et sans aspérités notables. Cependant, cette question de la rugosité de la surface est controversée. Davies *et al.* [Davies'62] suggèrent que la surface est très lisse, avec des irrégularités dans la gamme de 0.02 μm . Mais, en lavant bien la surface du cartilage, Dowson *et al.* [Dowson'68] ont mesuré des rugosités beaucoup plus grandes. Aujourd'hui, il est plus souvent admis que les aspérités ont une profondeur entre 0.3-6 μm [Soltz'03], et que beaucoup des complexes de surfaces pourraient combler cette rugosité dans le cas d'un cartilage sain. Par conséquent, les régimes de lubrification hydrodynamique peuvent fonctionner seulement si l'épaisseur du film lubrifiant dépasse 0.3-6 μm , dans le cas contraire on est plutôt dans un régime de lubrification mixte ou limite.

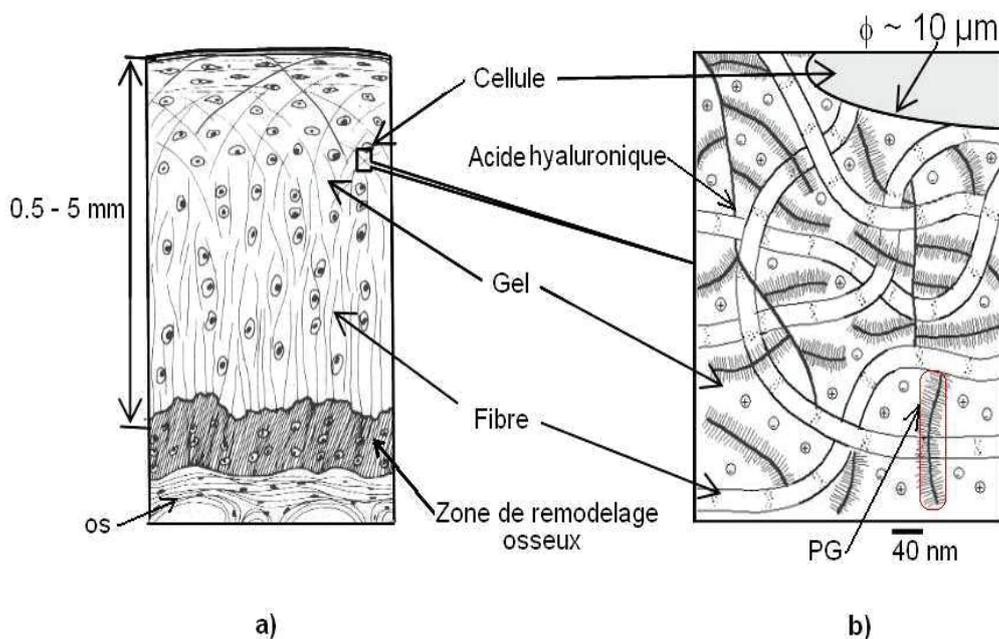


Figure 1.7. Schéma de la structure du cartilage articulaire a) vue microscopique en coupe b) vue à l'échelle moléculaire avec fibres de collagène, gel de protéoglycane et chondrocytes (cellules)

Les protéoglycane (PGs) sont des chaînes linéaires (polymères non ramifiées) que l'on trouve dans le cartilage articulaire. Elles forment un réseau fibrillaire (sous forme de gel) et permettent d'encaisser des déformations réversibles en compression. Elles sont constituées d'un grand nombre de monomères glycosaminoglycane (GAG), fixés par un noyau de protéines et formant une brosse.

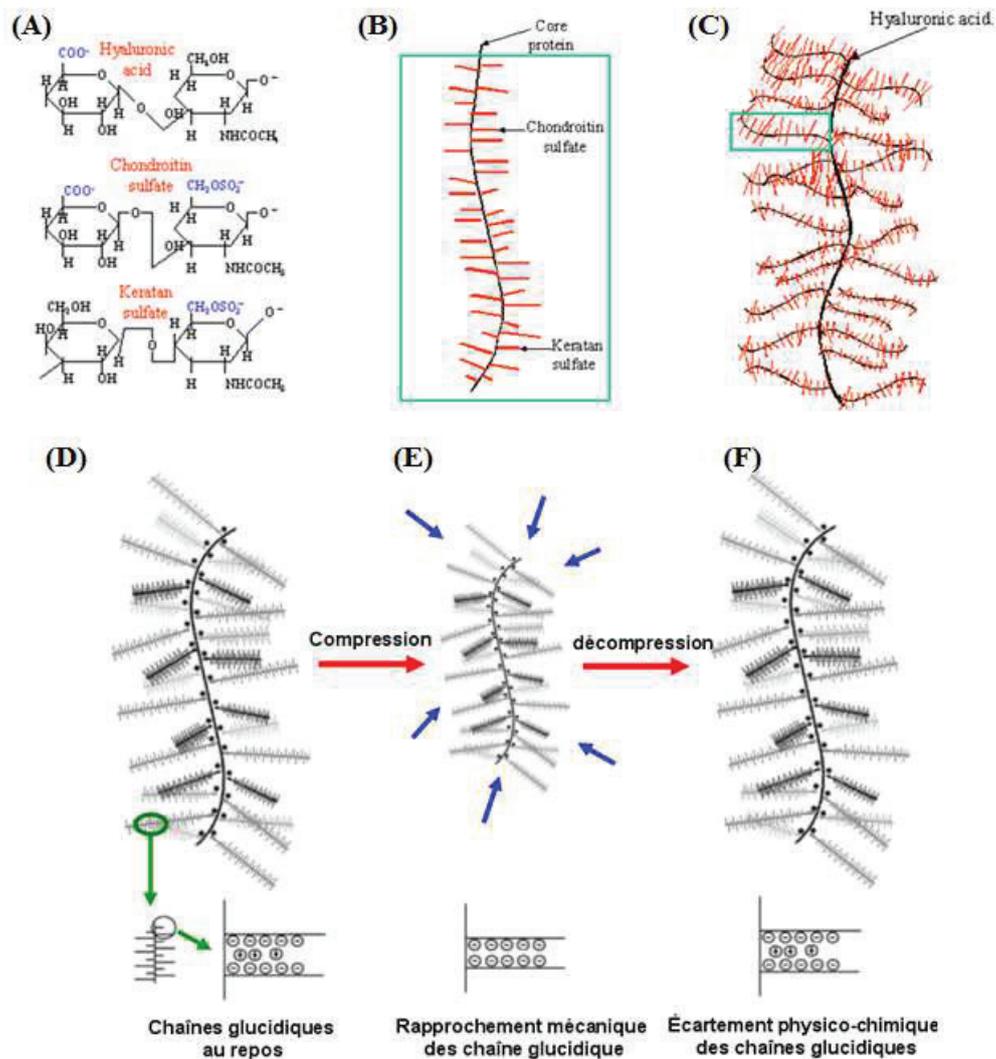


Figure 1.8. (A-C) Schéma de la structure des complexes de protéoglycanes. (A) Trois types de glycosaminoglycanes (GAG); (B) formation d'un protéoglycane individuel à partir de GAG (en rouge); (C) complexe résultant de l'assemblage de protéoglycanes individuels (rectangle vert) sur un squelette d'acide hyaluronique. (D-F) Couplage entre effet mécanique et physico-chimique dans le gel de cartilage articulaire. (D) effet physique (répulsion électrostatique) qui génère l'écartement des chaînes glucidique des assemblages de PG ; (E) effet mécanique qui rapproche les chaînes glucidiques et expulse l'eau et les ions positifs du cartilage ; (F) effet physico-chimique qui réintroduit l'eau et les ions positifs dans le cartilage [Loparic' 12].

On distingue plusieurs groupes de chaînes de GAG: les chondroïtine-sulfates/dermatane-sulfates (CS/DS) ; héparine/héparane-sulfates (Hep/HS) ; kératane-sulfates (KS) et l'acide hyaluronique (HA). HA est un GAG particulier car il ne possède pas de région protéique et est constitué d'une longue chaîne unique constituée de plusieurs centaines de résidus glucidiques totalement dépourvus de groupements sulfates.

Différentes unités disaccharidiques élémentaires des GAGs sont présentées sur les figures 1.8A. Un protéoglycane (PG) individuel constitué d'une base protéique sur laquelle un grand nombre de chaînes glycosaminoglycanes (GAG, indiquées en rouge) sont fixées, est représenté schématiquement sur la figure 1.8B. Un protéoglycane contient environ 30 kératane-sulfates et 100 chondroïtine-sulfates. Dans la matrice du cartilage, des protéoglycanes individuelles (encart vert sur la Fig. 1.8C) sont reliées à des GAG non sulfatés,

appelés acide hyaluronique, pour former un complexe géant avec une masse moléculaire d'environ 3.000.000. (Figure 1.8(c)) [Site protéoglycan] [Bui'09].

Ces complexes de PG sont fortement chargés, négativement de par leurs groupes carboxyl COO^- et sulfate SO_3^- ce qui génère des forces de répulsions électrostatiques. Ces forces sont neutralisées par les ions positifs (calcium, sodium...) du liquide interstitiel. Lors d'une compression mécanique (Fig. 1.8D-F), la déformation élastique du cartilage diminue l'écartement des chaînes PG, ce qui induit l'expulsion d'eau et d'ions positifs hors du cartilage articulaire. Lors de la décompression, l'eau et les ions positifs qui ont été expulsés sont réintroduits dans le cartilage. Cette circulation d'eau et d'ions dans et hors du cartilage peut être modélisée par la circulation d'un fluide dans un milieu poro-élastique. Cette structure poreuse est analogue à une éponge. Elle permet à l'eau à l'intérieur de se déplacer librement lors d'une compression. La taille des pores de la matrice est très faible, de l'ordre de 2 à 6,5 nm, et la perméabilité est donc assez faible [Gale'07a ; 07b].

Les fibres de collagène constituent la structure de la matrice, formant un réseau tridimensionnel de fibrilles moléculaires qui est disposé avec une orientation spécifique dans les différentes zones associées. Ce réseau de fibres piège le gel formé par les complexes de PG. Le collagène du cartilage offre une rigidité en traction alors que la rigidité à la compression provient des PG. Parmi les différents types de collagène (types I à XXVIII), on peut décrire les premiers : le collagène de type I intervient dans la formation de la peau, des tendons, des os et de la cornée, le collagène spécifique du cartilage est de type II (15-22% du poids humide du cartilage articulaire), tandis que le type III se retrouve au niveau du système cardiovasculaire. A lui seul le collagène II constitue 95 % des collagènes du cartilage normal. Il est constitué de trois chaînes protéiques torsadées et forme une structure en hélice triple caractéristique (300 nm de longueur et 1.5 nm de diamètre). Les assemblages de fibres forment une architecture particulière tridimensionnelle (Fig. 1.9) qui contribue aux propriétés en cisaillement et en traction des tissus [Trunfio Sfarghiu'06][Julkunen'08]. La structure en arceaux des fibres donne la résistance mécanique du cartilage en traction (module d'Young du réseau fibrillaire ~50 MPa). D'autre part cette structure limite la répulsion électrostatique des molécules composant le gel de la matrice du cartilage. Ainsi, l'ouverture des pores dans le cartilage sain est limitée à quelques dizaines de nanomètres, ce qui limite la quantité d'eau contenu dans le cartilage à 80% en volume [Trunfio Sfarghiu'06].

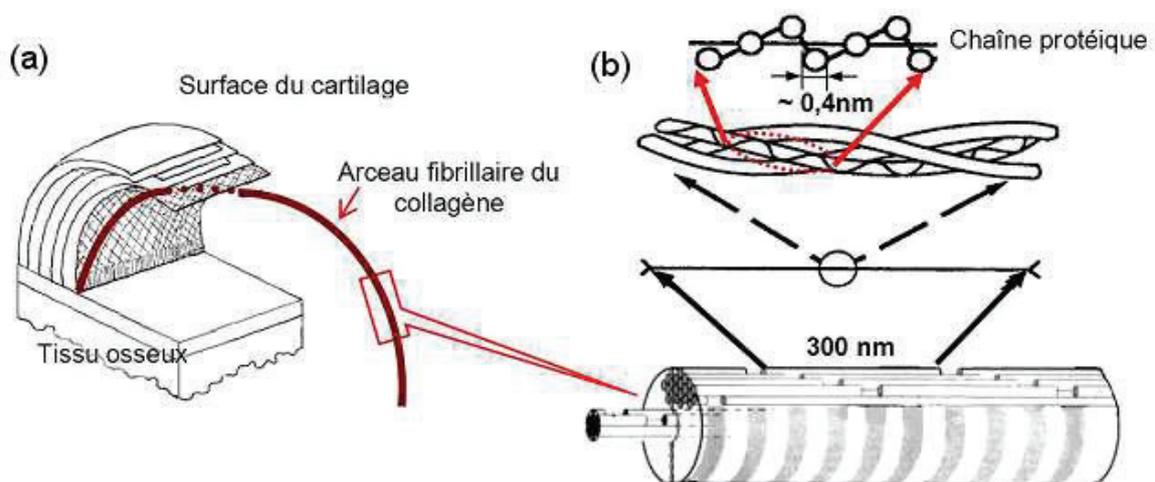


Figure 1.9. Structure fibrillaire du cartilage articulaire ; a) réseau d'arceaux de fibres ; b) assemblage des chaînes protéiques pour former une fibre.

Les chondrocytes. Les cellules du cartilage, appelées chondrocytes, sont sphériques (d'un diamètre de 10 à 40 μm) et comptent pour moins de 10% du volume total du cartilage [Trunfio Sfarghiu'06] [Cormier'03] [Site Chondrocyte]. Les chondrocytes sont responsables de la synthèse de la matrice extracellulaire du cartilage (fibre et gel) et de la croissance et la réparation des tissus cartilagineux. Ils maintiennent un équilibre entre l'anabolisme et le catabolisme des molécules appropriées. Ils permettent d'assurer la trophicité du cartilage en élaborant une substance fondamentale solide et poreuse, ainsi que le transport des éléments du métabolisme cellulaire depuis (anabolisme) et vers (catabolisme) le liquide synoviale par le phénomène d'imbibition [lettre d'information, 2001].

Biomécanique du cartilage articulaire. Le cartilage subit plus de 10^8 cycles de chargement sur une durée de vie de 80 ans. Même lors de nos simples activités quotidiennes comme la marche, les forces mécaniques imposées au cartilage sont plusieurs fois supérieures au poids du corps. Le pic des forces articulaires est de 1.2 à 7.2 fois le poids du corps dans le genou et de 2.5 à 5.8 fois le poids du corps dans la hanche [Neu'08]. Le fonctionnement efficace de l'articulation pendant huit décennies ou plus est assuré par le cartilage articulaire qui assure la résistance à l'usure, le support de charges et l'absorption des chocs. D'un point de vue biomécanique, toutes ces fonctionnalités et performances résultent de la nature multiphasique du cartilage articulaire (à la fois solide et liquide) [Trunfio Sfarghiu'06] [Lu'08] [Gerard'09] [Pearle'05] [Michigan Engineering] :

- Phase solide. La phase solide est constituée des fibres d'enchevêtrement de collagène et de PG dont l'interaction crée une matrice solide de fibres composites renforcées poroviscoélastique. Les fibres de collagène contribuent à maintenir une matrice poreuse perméable. Les PG sont enchevêtrés et compactés à l'intérieur de cette matrice. Lors d'une contrainte de compression brève, le cartilage se comporte comme une seule phase, incompressible, un matériau élastique, où le liquide interstitiel comprenant de l'eau, des électrolytes et des nutriments peut supporter plus de 90% de la charge [Loparic'12].
- Phase liquide. Lors d'une contrainte de compression assez longue, le liquide à l'intérieur du tissu peut s'écouler hors du tissu, comme de l'eau pressée hors d'une éponge. La facilité avec laquelle le fluide peut s'écouler à travers cette matrice poreuse solide est une mesure de la perméabilité ($k=10^{-13} - 10^{-12} \text{ m}^2$). Une faible perméabilité est généralement associée à de petits pores et à une dissipation d'énergie par frottement important. La perméabilité n'est pas constante à travers le tissu (en profondeur). Elle est la plus élevée à proximité de la surface et varie également avec la déformation du tissu. Quand le cartilage est comprimé, sa perméabilité diminue. Par conséquent, quand l'articulation est chargée, l'écoulement de fluide diminue en raison de la diminution de la perméabilité qui accompagne la compression [Mansour'09].

Le module d'élasticité global mesuré lors d'essais de compression après stabilisation de la migration d'eau et d'ions de la matrice cartilagineuse est d'environ 1 MPa. Un matériau incompressible implique des coefficients de Poisson proches de $\nu=0.5$. En revanche, la migration de la phase fluide hors du cartilage lors des sollicitations mécaniques réduit ce coefficient de Poisson à seulement 0.2. Cependant, cette valeur dépend de la perméabilité du cartilage, qui peut être modifiée par les assemblages moléculaires de la synovie. Un autre facteur physico-chimique vient influencer profondément l'hydratation des tissus cartilagineux et leurs propriétés mécaniques. Il s'agit de la pression osmotique plus grande dans le cartilage qu'à l'extérieur (estimée à 0.15MPa) due à l'excès de ions négatifs libres (Ca^{2+} , Na^+) qui sont

attirés par les charges de surfaces de la matrice cartilagineuse (groupes sulfate SO_3^- et carboxyle CO_2^-).

En conclusion, il y a trois principaux facteurs qui contribuent au comportement mécanique du cartilage articulaire : (a) le comportement élastique de la matrice solide, (b) la perméabilité et (c) la pression osmotique. Ces trois facteurs contribuent à la réponse en compression et en cisaillement du cartilage.

1.2.3. Troisième corps - Le fluide synovial

Le 3^{ème} corps du contact articulaire dans le cas sain est un liquide jaune pâle, clair et limpide, fortement visqueux, peu abondant et ne coagulant pas. Son apparente similitude de texture avec le blanc d'œuf lui à donner le nom de fluide synovial ou synovie (du grec ancien ovum, « œuf ») depuis Paracelse à la fin du XVe siècle [Damiano'05]. Les études de liquide synovial chez les mammifères ont trouvé des similitudes considérables entre les espèces, bien que des différences notables existent. La majorité des travaux a néanmoins été réalisée sur du fluide synovial de bovin, du fait de leur grande quantité disponible [Ressource CAL, Pennsylvania]. Le liquide synovial a trois rôles essentiels : (a) aide à la nutrition du cartilage articulaire par exemple en favorisant le transport du glucose, (b) lubrification, (c) élimination des produits métaboliques (lactate, gaz carbonique) provenant du cartilage articulaire.

Dans les plus grosses articulations, il y a à peine quelques gouttes de liquide synovial réparties sur les surfaces articulaires en vue de leur lubrification. C'est dire la difficulté du prélèvement et de l'analyse [lettre d'information, 2008]. Le volume du liquide synovial présent dans une articulation saine pour les genoux normaux est faible. Il est de l'ordre de 0,5 à 4 ml selon la taille de l'articulation [Kraus'07]. Sur une articulation de hanche, ce volume est encore plus petit [Knox'88]. Les valeurs de pH du liquide synovial normal sont entre 7,3 et 7,43 [Kitano'01].

Propriétés rhéologiques. Lorsque la viscosité d'un fluide est indépendante du taux de cisaillement, le fluide est qualifié de "newtonien". La plupart des travaux rhéologiques consacrés à la synovie le considèrent comme non "newtonien" et révèlent un comportement rhéofluidifiant : avec l'augmentation du taux de cisaillement, la viscosité diminue fortement. Mais, de par la difficulté de disposer d'un volume suffisant de synovie saine et à cause de problèmes de conservation, les valeurs des paramètres rhéologiques de la synovie sont difficiles à extraire et les des données bibliographiques présentent une grande dispersion [Trunfio Sfarghiu'06].

Composition du fluide synovial. Le fluide synovial se compose d'eau, d'ions, de quelques petites molécules telles le glucose, l'acide urique, la bilirubine etc [Ressource ARL] et surtout des macromolécules suivantes.

- **des protéines sériques** (protéines du sang), principalement l'albumine (~11 mg/mL) et les globulines (~7 mg/mL) soit au total environ 20g/l dans une articulation saine [Liang'08] [Mazzucco'03]. Ces protéines sériques sont des macromolécules ellipsoïdales d'un volume d'environ $4 \times 4 \times 14 \text{ nm}^3$ (ellipsoïdes bleus sur la Fig. 1.10). Leurs rôles principaux dans les organismes vivants sont de véhiculer des substances nutritives ou immunitaires (rôle

biologique) et d'équilibrer les pressions osmotiques extracellulaires et intracellulaires (rôle physico-chimique), donc de maintenir l'homéostasie des cellules et tissus. Les protéines sériques permettent de contribuer à l'augmentation de la viscosité de la synovie par enchevêtrement avec les chaînes moléculaires de l'acide hyaluronique HA (décrit ci-dessous) comme l'a montré l'étude de Oates *et al* [Oates'06] (Fig. 1.10). La microstructure proposée de ce « gel synovial » avec des protéines attachées les unes avec les autres et avec les chaînes de HA crée une structure d'« enchevêtrements » dans la solution.

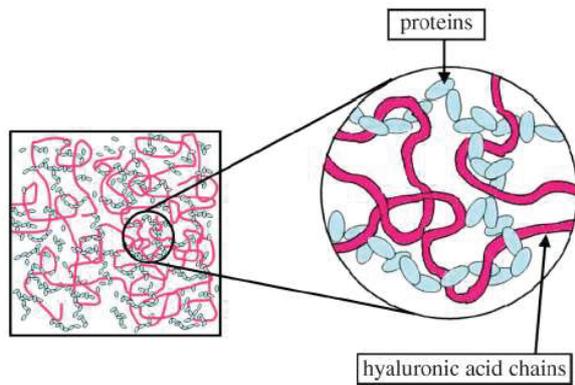


Figure 1.10. Structure proposée par Oates *et al* [Oates'06] du gel synovial avec les protéines sériques en bleu et les chaînes d'HA en rouge.

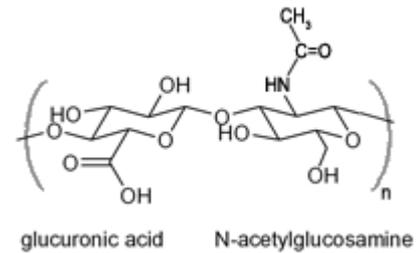


Figure 1.11. Structure du monomère d'acide hyaluronique.

- **de l'acide hyaluronique (HA)** est une molécule glucidique de la catégorie des glycosaminoglycanes (GAG), mais non sulfaté. Il a une structure bi-hélicoïdale à l'état solide, avec une alternance de deux monosaccharides: β (1,4)-N-acétyl-D-glucosamine (NAG) et β (1,3)-D-glucuronique (GCU) (Fig. 1.11). Il présente les caractéristiques suivantes : (1) un poids moléculaire d'environ 5 millions de Daltons ($1\text{Da} = 1,66018 \times 10^{-24} \text{g}$). Ce grand poids moléculaire lui interdit de pénétrer dans le cartilage articulaire; (2) un rayon de giration d'environ 70 nm et une longueur de chaîne étirée de $12 \mu\text{m}$ [Trunfio Sfarghiu'06] [Lepperdinger'04].

La molécule d'HA est très hydrophile, capable de se lier directement à 50000 molécules d'eau, soit quatre molécules d'eau par unité disaccharidique [Almond'97]. Sa grande concentration (3mg/ml) confère à la synovie une viscosité importante dans son état de gel [Schmut'82]. Ainsi l'HA est considéré comme le composant responsable des propriétés rhéologiques non newtoniennes du liquide synovial (la viscosité diminue avec la vitesse en présence d'HA) [lettre d'information 2008]. Néanmoins, HA n'est pas le seul constituant à contribuer aux performances tribologiques d'une articulation saine [Trunfio Sfarghiu'06].

- **des lipides**, de poids moléculaire 0.75 kDa présents à environ 0.1 g/l [Liang'08][Bole'62]. Les lipides synoviaux sont des phospholipides amphiphiles. Ils possèdent: une queue hydrophobe composée de deux chaînes d'acide gras dont 43 % sont saturées et 57 % sont insaturées (*i.e.*, avec au moins une double liaison) [Liang'08], une tête hydrophile composée d'un glycérol, d'un phosphate et d'un groupement spécifique déterminant le type de phospholipides. Dans une articulation normale, les principaux types de phospholipide sont les phosphatidylcholines (PC, 41 %), les phosphatidyléthanolamines (27 %) et les sphingomyelines (32 %) [Hussainova'08] [Sarma'01] (Figure 1.12)

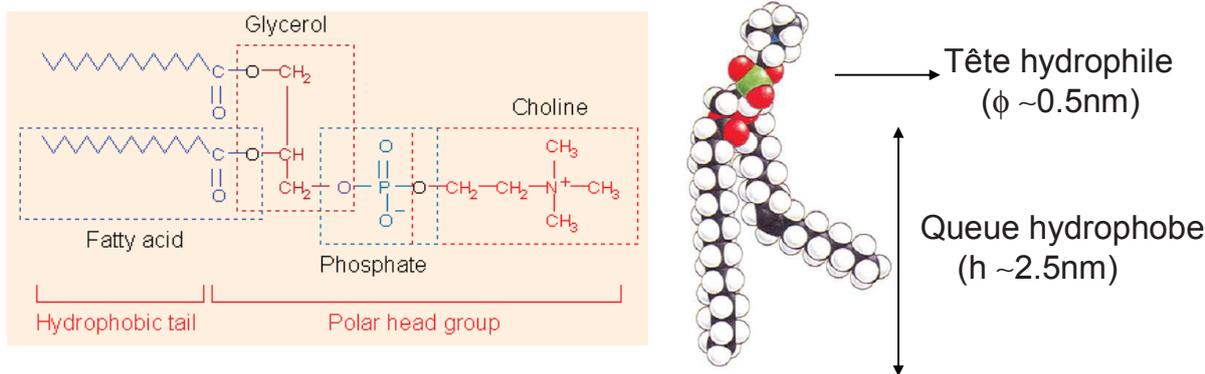


Figure 1.12.: Représentations équivalentes de la structure d'une molécule phospholipidique de PC.

De par la nature différente des deux extrémités de la molécule, les lipides ont tendance à s'auto-assembler en bicouches (planes ou courbées, Fig. 1.13A) car les queues hydrophobes non polaires perturbent trop le réseau de liaisons hydrogènes avec l'eau. De plus les queues peuvent interagir par liaisons Van der Waals et les têtes par des interactions dipolaires. Les têtes polaires sont souvent zwitterioniques : par exemple les PCs possèdent deux charges opposées sur le groupe phosphate et le groupe choline extérieure (Fig. 1.12). Cette dernière charge peut favoriser l'adsorption des couches lipidiques sur des surfaces chargées comme la surface du cartilage qui porte une charge négative à cause des molécules de PG.

Dans une articulation saine, les phospholipides s'organisent en multicouches planes (3 à 7 bicouches lipidiques empilées sur la surface du cartilage avec un espacement probablement proche de 2-3 nm entre elles, emprisonnant du sérum physiologique) ou en vésicules lipidiques (Fig. 1.13B) [Hills'02]. Cette organisation serait responsable de leurs propriétés lubrifiantes [Hills'84]. C'est ainsi que la réponse frictionnelle serait d'autant plus basse que le nombre de bicouches empilées ou que le rapport acide gras insaturé sur acides gras saturés augmenterait [Schwarz'98]. Néanmoins, la structure de ces multicouches lipidique est très instable et dépend des propriétés physico-chimiques de la synovie (sels, pH, température, pression hydrostatique, pression osmotique, taux d'oxygène) [Jurvelin'96]. Ces instabilités font qu'il est difficile d'obtenir des valeurs réalistes des paramètres physico-chimiques de la surface « frottante » du cartilage. Il est donc essentiel d'étudier les bicouches lipidiques articulaires dans un milieu hydrophile et antioxydant, afin d'en préserver leur structure. Ce milieu doit être aussi contrôlé en température, en pression hydrostatique et osmotique.

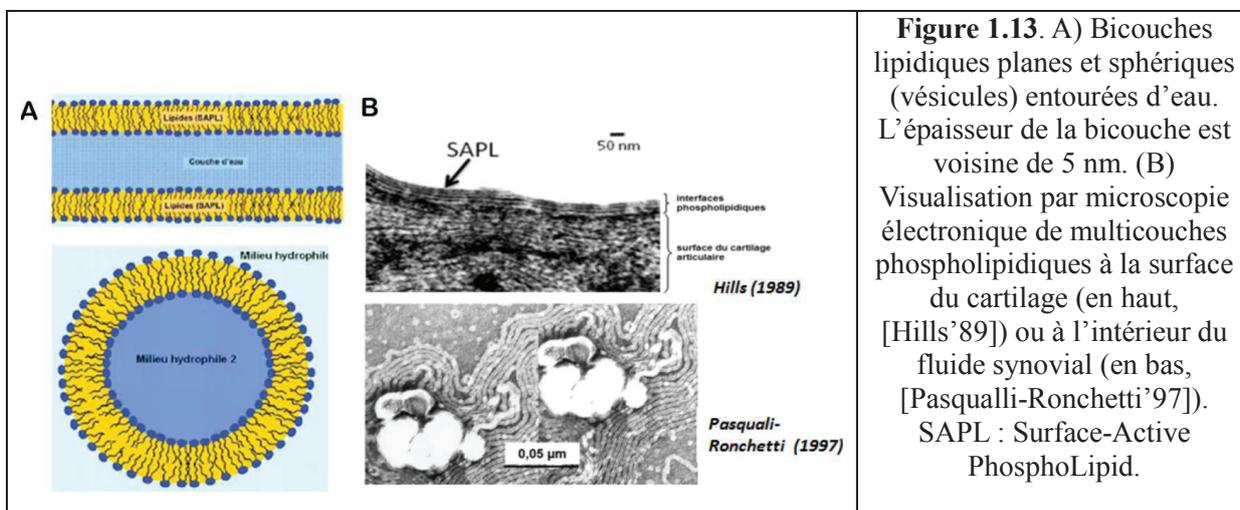


Figure 1.13. A) Bicouches lipidiques planes et sphériques (vésicules) entourées d'eau. L'épaisseur de la bicouche est voisine de 5 nm. (B) Visualisation par microscopie électronique de multicouches phospholipidiques à la surface du cartilage (en haut, [Hills'89]) ou à l'intérieur du fluide synovial (en bas, [Pasqualli-Ronchetti'97]). SAPL : Surface-Active PhosphoLipid.

-La lubricine, molécule glycoprotéique de poids moléculaire 227 kDa, présente à une concentration d'environ 0.2 g/l [Jay'07][Debby'09]. Il y a deux types de molécules glycoprotéiques présentes dans le fluide synovial, LGP-I et LGP-II (Lubricating GlycoPeptid I et II, un type de glycopeptide à haute poids moléculaire, [Swann'77]). Seul LGP-I posséderait une activité de lubrification du cartilage articulaire qui serait équivalente à celle du liquide synovial dans son ensemble à la même concentration, d'où le nom de lubricine pour LGP - I. Néanmoins, il a été montré que les prélèvements de lubricine renferment aussi des phospholipides qui pourraient être les vrais responsables de cette lubrification. Israelachvili *et al.* ont mesuré en effet des forts coefficients de friction avec la lubricine en concentration physiologique ($\mu \sim 0.02-0.2$) à cause d'effets d'emmêlements entre chaînes [Zappone'07]. Les micrographies électroniques (Fig. 1.14) ont montré que LGP-I est une molécule en forme de tige, mais flexible. Elle a une longueur d'environ 200 nm, une largeur qui varie entre 1 et 2 nm. Sa structure chimique est composée d'environ 50% en masse de vitronectine, de 40% d'hémopexine. Les 10% restants sont des parties protéiques. La partie vitronectine confère à la lubricine le rôle d'adhésif moléculaire, capable de se lier aussi bien aux fibres de collagène, qu'au gel du cartilage et aux couches lipidiques de la synovie [Schvartz'99]. La partie hémopexine quant à elle, confère à la lubricine le rôle d'antioxydant pour les molécules lipidiques [Tolosano'02] et assure donc l'intégrité des couches lipidiques présentes dans la synovie.

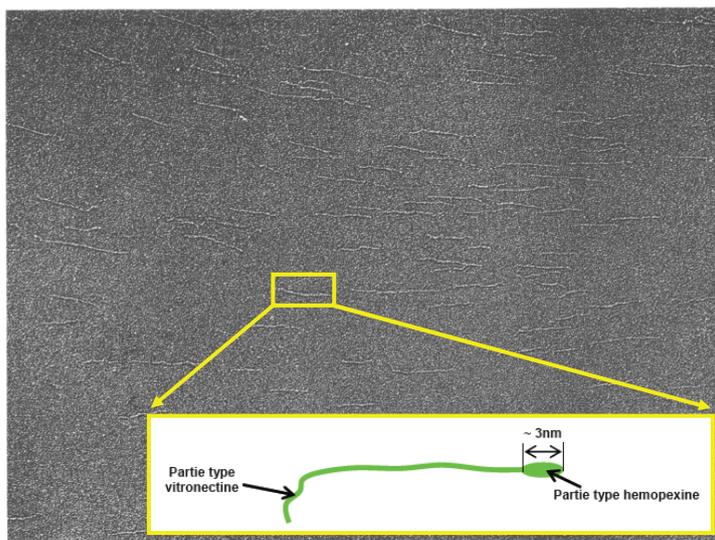


Figure 1.14. Microscopie électronique (MET) de molécules de lubricine LGP-I (grossissement $\times 6100$) [Swann'81] [Rhee'05]

1.2.4. Structure discontinue du fluide synovial

(Modèle proposé durant la thèse de A.-M. Trunfio-Sfarghiu – LaMCoS)

En régime de lubrification limite (marche), les articulations synoviales saines présentent un coefficient de frottement extrêmement faible (0.002-0,01) et stable sur plusieurs décennies [Mabuchi'94]. Plusieurs hypothèses existent sur le rôle de telle ou telle molécule ou structure supramoléculaire pouvant expliquer ces exceptionnelles performances mais beaucoup ne sont simplement jamais confrontées à des expériences *in vitro* avec un modèle réaliste de contact articulaire.

Fruit d'une longue collaboration entre le LaMCoS et le LPMC (ILM depuis le 1/01/2013), un biotribomètre permettant la visualisation des surfaces frottantes et constitué de deux surfaces hydrophiles transparentes (du verre et une lentille en polyHEMA souple et poreuse comme le cartilage) a été développé. De nombreuses expériences ont été réalisées avec des bicouches lipidiques et du fluide synovial reconstitué [Trunfio Sfarghiu'08] [Dekkiche'10][Corneci'11][Mirea'13]. Ces expériences ont mis en évidence les exceptionnelles propriétés lubrifiantes des bicouches lipidiques et ont validé le modèle proposé par A.-M. Trunfio-Sfarghiu durant sa thèse en 2006.

La structure proposée de la synovie est constituée de poches (tubes ou vésicules) formées de multicouches lipidiques qui sont remplies de gel synovial, lui-même constitué d'acide hyaluronique et d'albumine (Fig. 1.15). Les bicouches lipidiques externes à ces poches fusionnent entre elles pour remplir complètement le volume compris d'une part entre les poches et d'autre part entre les poches et les cartilages. En particulier les aspérités de profondeur micrométrique du cartilage peuvent être comblées par les poches de gel sans que cela affecte l'accommodation des vitesses de cisaillement. Cette accommodation se passe à l'échelle nanométrique (nous y reviendrons ci-dessous) dans les couches d'eau entre les bicouches lipidiques et non pas à l'échelle micrométrique. La stabilité structurale de ce « troisième corps » est assurée par la lubriline qui, de par son rôle antioxydant, permet la conservation des multicouches lipidiques, et de par son rôle adhésif réalise l'accrochage des multicouches sur la surface des premiers corps (cartilages) ou sur le gel synovial qui constitue l'intérieur des poches. Ce modèle de structure discontinue du fluide synovial a été validé par études biologiques [Nizan'01] [Ostalowska'05] et des tests mécaniques (AFM, frottement) [Mirea'13].

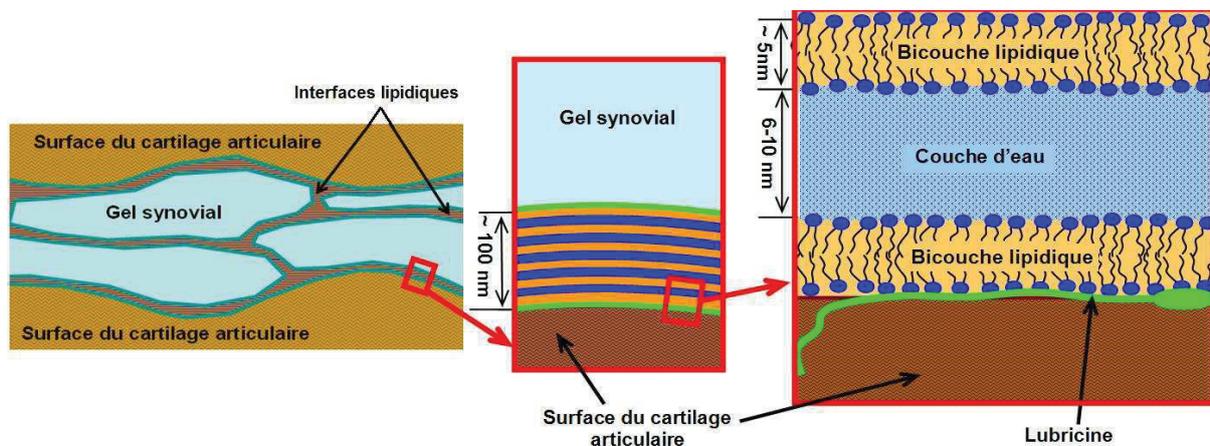


Figure 1.15. Structure discontinue du 3ème corps (synovie). Gauche) Poches lipidiques de gel synovial. Milieu et droite b) Interface entre le cartilage et le gel synovial composé d'un empilement de multicouches lipidiques entre lesquelles se passe l'accommodation des vitesses.

Principes de l'accommodation des vitesses du fluide synovial par les bicouches lipidiques.

Comme on l'a dit, un empilement de 3 à 7 bicouches de phospholipides séparées par des fines couches d'eau (2-3 nm) est observé sur la plupart des surfaces biologiques frottantes (cartilage, poumons, cornée...). Les expériences menées avec une seule bicouche en contact montrent des coefficients de frottement très grands [Yoshizawa'93][Briscoe'06]. En revanche, d'autres études ont montré que lorsque les cartilages sont couverts de plus de deux bicouches, le coefficient de friction est aussi bas que $\mu \sim 0.01$ et reste stable dans le temps [Higaki'97 ; 98]. Plus récemment, Goldberg *et al.* [Goldberg'11] ont mesuré des coefficients de frottement

aussi bas que $\mu \sim 10^{-5}$ pour des pressions allant jusqu'à 12 MPa lorsque des vésicules lipidiques en phase gel sont dans le contact. Cette étude confirme les mesures menées dans l'équipe depuis 2008. Avec une seule bicouche en contact, le frottement reste élevé, mais il peut être réduit de près de deux ordres de grandeur ($\mu=0.002$) par rapport à des surfaces hydrophiles nues en verre et pHEMA lorsque deux bicouches en phase gel sont déposées [Trunfio Sfarghiu'08]. Les solutions aqueuses à pH contrôlé (tampon) ou les ions peuvent augmenter la cohésion des bicouches fluides et ainsi les maintenir dans le contact ce qui "réduit l'usure et le frottement" [Dekkiche'10] [Corneci'11]. Ainsi ces études indiquent que l'accommodation des vitesses doit être localisée au sein de la couche aqueuse piégée entre les bicouches lipidiques plutôt qu'à l'intérieur de la bicouche.

Plusieurs études [Klein'06][Raviv'02 ;03][Chen'09] ont proposé que les propriétés lubrifiantes de diverses surfaces chargées (bicouches lipidiques, surfaces de mica ou brosses denses de polyélectrolytes) sont identiques en présence d'ions hydratés. Une fois immergées dans l'eau, ces surfaces attirent les sphères d'hydratation constituées d'ions et d'eau liée à ces ions (Fig. 1.16). Les faibles coefficients de frottement seraient dus à la fois à la grande résistance en compression de ces sphères et à leur grande mobilité en présence des molécules d'eau libres : ceux-ci se comportent comme un « roulement à bille moléculaire ».

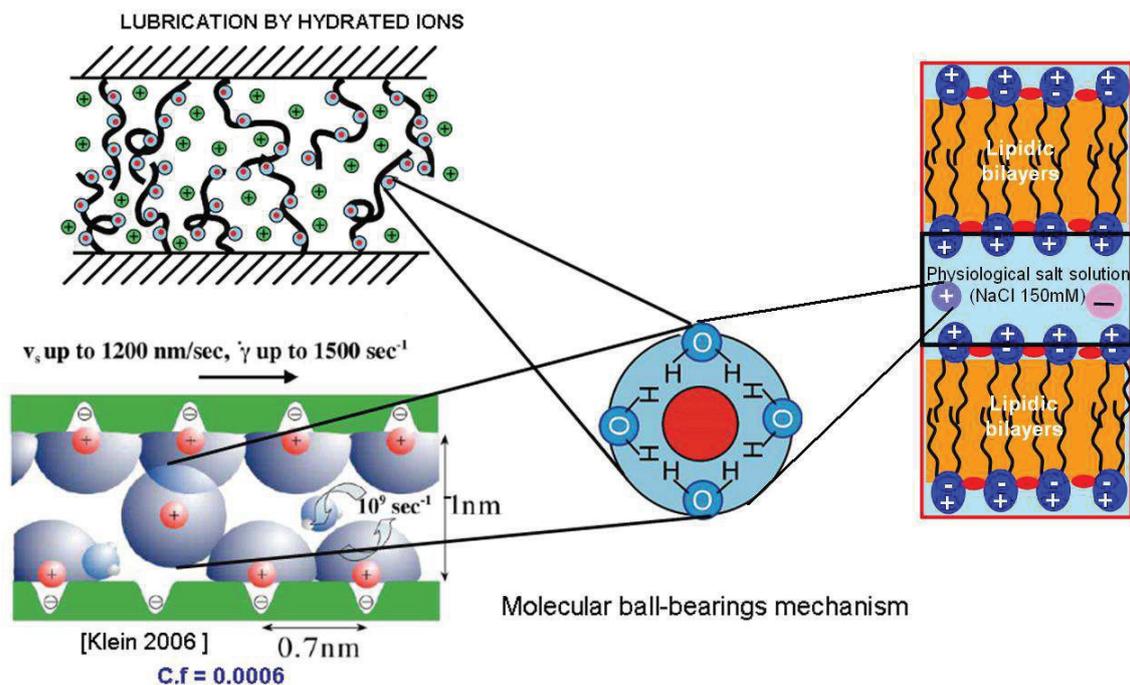


Figure 1.16. Mécanisme de lubrification par des surfaces chargées (en bas, mica, en haut à gauche - brosses moléculaires chargées) proposé par J. Klein et collaborateurs [Raviv'02 ; 03]. Ces surfaces attirent des sphères d'hydratation composées d'un ion central attirant plusieurs molécules d'eau autour de lui. Le même mécanisme peut exister avec des bicouches lipidiques chargées ou zwitterioniques (à droite).

En conclusion, les données physico-chimiques ainsi que les constats et les interprétations biologiques et mécaniques accréditent l'idée que la structure de la synovie proposée est hautement discontinue. **Les aspérités de profondeur micrométrique du cartilage peuvent être comblées par les poches de gel sans que cela affecte l'accommodation des vitesses de cisaillement qui s'effectue dans les fines couches d'eau séparant les bicouches lipidiques empilées les unes sur les autres.**

Cette structure va dans le sens de l'intuition de Charnley, pionnier de l'implantation de prothèses articulaires, qui dès 1959 pensait que la synovie formait des amas, voire des rouleaux qui favorisaient le régime de lubrification limite articulaire. La structure proposée permet aussi d'expliquer la dispersion des mesures de viscosité de la synovie, qui serait due à la non formation ou à la destruction des couches lipidiques sur les parois des rhéomètres classiques si l'on ne prend pas garde à l'hydrophilie de ces surfaces [Trunfio Sfarghiu'06]. De même pour les mesures tribologiques entre surfaces pas ou peu hydrophiles sans traitement spécifique (polyéthylène, métal), un mauvais ancrage des premières bicouches peut suffire à perturber la structure proposée dans son ensemble.

1.3 Pathologies articulaires et nécessité de recourir à l'arthroplastie totale

Comme on vient de le voir, le corps humain a trouvé des solutions remarquables pour éviter l'usure des articulations synoviales par un système de lubrification en phase aqueuse, maintenue même dans des conditions sévères de lubrification (lubrification de type limite) par l'action de couches moléculaires auto-assemblées adsorbées sur les surfaces de cartilage (multicouches lipidiques et/ou polyélectrolytes). Ainsi, les mouvements des cartilages articulaires séparés par le liquide synovial de l'articulation génèrent des coefficients de frottement inférieur à 0.01 avec des durées de vie *in vivo* supérieures à 70 ans sans aucune usure.

Malheureusement, avec le vieillissement de la population, on assiste à une augmentation significative du nombre de pathologies présentant un déficit de lubrification articulaire. Ainsi, les maladies ostéoarticulaires représentent environ 10% de l'ensemble des pathologies identifiées en France chaque année [Bulletin d'information en économie de la santé 111(2006)]. Ces maladies inflammatoires et dégénératives des articulations sont pour la plupart consécutives au vieillissement ou à un traumatisme et évoluent vers l'usure des cartilages, ce qui se traduit par un handicap sévère. Pour l'instant aucun traitement permettant la réparation du tissu cartilagineux n'est vraiment disponible, hormis la pose d'un implant articulaire (arthroplastie). Par conséquent, l'industrie des implants articulaires constitue un enjeu économique important : 80 000 prothèses de hanches et 30 000 prothèses de genoux sont implantées chaque année en France, ce qui représente un marché de 500 millions d'euros par année, le marché mondial étant environ vingt fois supérieur [CETIM Informations 196(2006)]. Les deux articulations les plus couramment remplacées sont le genou et la hanche car se sont les articulations les plus invalidantes dans la vie courante [Michigan Engineering], Le nombre de remplacements de hanche se situe entre 500.000 et 1 million dans le monde et par année, tandis que le nombre total de remplacements du genou effectués dans le monde par

an se situe entre 250 000 et 500 000. Environ 65% de l'ensemble des remplacements de hanche est consécutif à une arthrose [Michigan Engineering], Ces deux types d'implant d'articulation de hanche et de genou ont beaucoup de succès dans la récupération de la mobilité articulaire sans douleur pour les patients. L'idée de base de l'arthroplastie est de remplacer les surfaces articulaires malades par des matériaux synthétiques.

L'implantation d'une prothèse articulaire répond à plusieurs compromis qui seront dictés par:

- L'état clinique et notamment le degré d'usure des différents constituants de l'articulation.
- Les moyens d'union restants (ligaments et muscles).
- Les choix raisonnés de l'opérateur (chirurgien) concernant les implants utilisés et leur mode de fixation.

Quelle que soit l'articulation, on peut classer les différentes prothèses articulaires en plusieurs types :

1. **Le caractère partiel ou complet** de l'articulation remplacée. On parle alors de prothèse partielle ou unicompartimentaire (prothèse de resurfaçage, prothèse céphalique ou intermédiaire de hanche, prothèse unicompartimentaire de genou, prothèse humérale simple) ou de prothèse totale (hanche, genou, épaule ...).
2. **Le mode de fixation.** La fixation par du ciment (méthacrylate de méthyle) utilisé pour obtenir une fixation primaire de la prothèse (Fig. 1.17A) a été développé par Charnley et a permis le développement fulgurant des prothèses totales de hanche. L'inconvénient principal est la défaillance de la fixation à long terme passé 10 à 15 ans (descellement, fragilité osseuse par ostéolyse, Fig. 1.17B). La fixation sans ciment diffère radicalement. On peut utiliser soit un vissage direct de la prothèse (technique désormais abandonnée) ou l'impaction en force d'un implant prothétique recouvert d'une surface poreuse favorisant la repousse osseuse autour de la prothèse (surface ostéo-conductrice telle que l'hydroxyapatite) (Fig. 1.17C).
3. **Le degré de contrainte.** Moins une prothèse est contrainte moins la défaillance mécanique risque d'apparaître puisqu'elle sera moins sollicitée. Cette défaillance mécanique peut se manifester par une usure prématurée, un descellement des implants ou même une fracture des différentes pièces. Initialement, les prothèses articulaires étaient très contraintes (prothèses à charnières). L'amélioration des implants s'est faite à partir d'une diminution des contraintes. Néanmoins, une prothèse non contrainte nécessite un bon environnement osseux, musculaire et ligamentaire sinon une fêlure articulaire de type mécanique surviendra et pourra induire une luxation ou une usure précoce. Cet état de fait est remarquablement illustré par les différents types de prothèses de genou qui vont des plus contraintes (prothèse charnière – Fig. 1.18A) aux moins contraintes mimant au mieux le fonctionnement véritable d'un genou telles que les prothèses à roulement-glisement avec plateaux mobile (Fig. 1.18B) ou à double mobilité (Fig. 1.18C).
4. **Le type de matériau** utilisé pour la fabrication de la prothèse et surtout pour l'articulation des différents composants (on parle de couple de frottement – voir annexe 1). Là encore il s'agit bien souvent d'un compromis, le but du jeu étant de diminuer l'usure qui, par ses micro-débris générés par le frottement, va être responsable d'une ostéolyse et donc d'un descellement de la prothèse. Quelle que soit la localisation articulaire, le couple le plus utilisé est le couple métal/polyéthylène mais c'est celui qui donne le plus d'ostéolyse. De nouveaux couples de frottement appelés dur-dur sont utilisés depuis une trentaine d'années. Ils ont surtout été

développés pour l'arthroplastie de hanche (couple métal-métal et couple céramique-céramique). L'objectif est de diminuer l'usure avec ces couples dur-dur. Les inconvénients sont : 1) un manque de recul et des risques inhérents au matériau utilisé (risque de métallose en cas de couple métal-métal ou de casse par fragilité de la céramique dans le cas du couple céramique-céramique), 2) l'augmentation des phénomènes acoustiques grincements générés par des instabilités du contact frottant et amplifiés dans le cas des matériaux durs. En particulier, ces phénomènes posent un problème pour les implants dur-dur implantés aux Etats-Unis, où le surpoids de la population amplifie encore ces phénomènes.

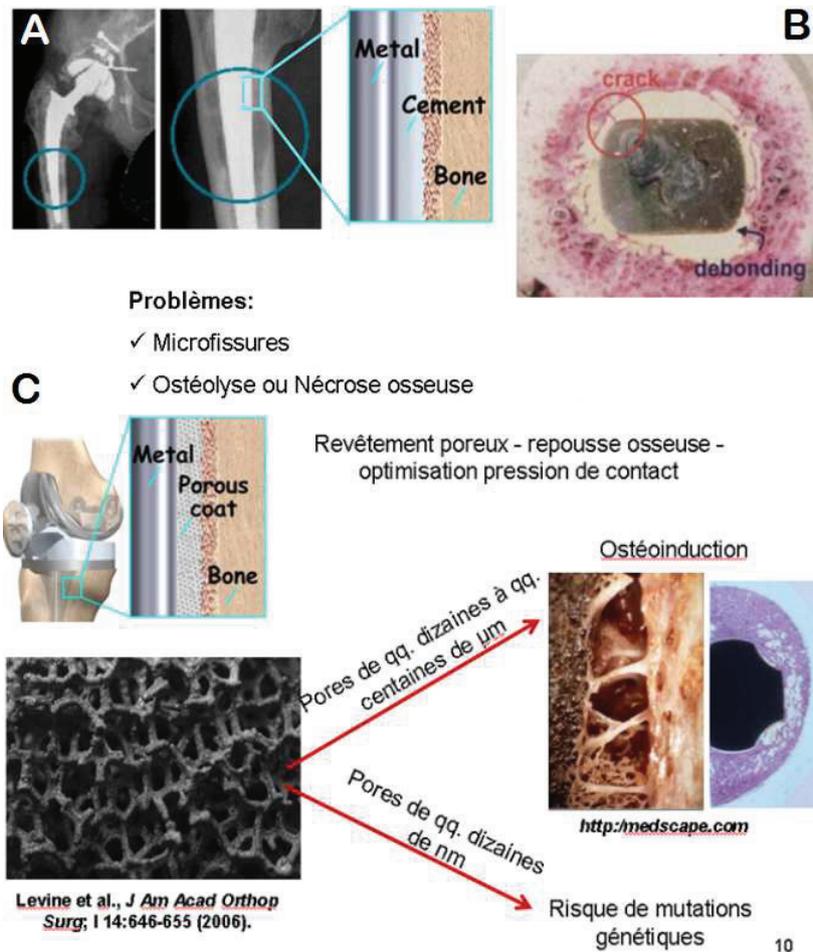


Figure 1.17. Problèmes rencontrés lors de l'implantation d'une prothèse articulaire.

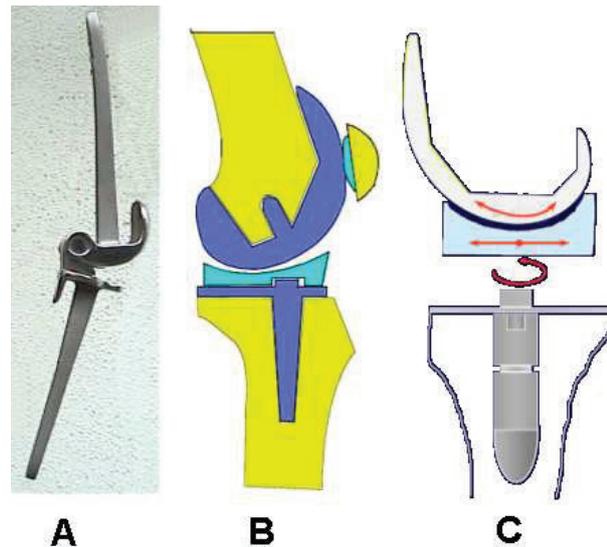


Figure 1.18. Différents mécanismes de prothèse de genou des plus contraintes (A) aux moins (B-C).

Malgré l'évolution des matériaux et techniques d'arthroplastie, les implants articulaires posent encore des problèmes liés à leur durée de vie *in vivo* qui nécessite pour environ 10% des patients des reprises avant 10 ans de fonctionnement. Ces problèmes sont dus principalement à l'action du milieu biologique qui agit sur les implants en modifiant la réactivité des premiers corps par accrochage de molécules biologiques avec augmentation ou diminution de leur usure. Le milieu biologique peut aussi agir sur les particules détachées : en les isolant par formation d'une barrière biologique, ce qu'on appelle des particules "bio-inertes" (ce sont dans la plupart des cas des particules biocompatibles); en favorisant la croissance des tissus biologiques dans les cas où ces particules ont une biocompatibilité de type "bio-active" (*e.g.*, poudres d'hydroxiapatite) ; en déclenchant une réaction inflammatoire qui induit l'ostéolyse et le décèlement de l'implant, dans ce cas les particules sont appelées "inflammatoires".

1.4 Conclusions

Les cartilages articulaires ont un comportement mécanique remarquable. Ils possèdent un coefficient de frottement très faible, ils s'usent peu et résistent aux contraintes mécaniques. Il a été montré *in vitro* que les couches moléculaires de type phospholipidique et les polyélectrolytes que l'on retrouve à l'interface cartilage / fluide synovial dans une articulation saine, permettent un fonctionnement tribologique avec un minimum de frottement, une localisation du glissement dans les couches aqueuses qui pourraient fonctionner comme des « roulements à bille moléculaires ».

L'augmentation des pathologies articulaires mène à des traitements prothétiques nécessitant le remplacement de toute une articulation par des matériaux synthétiques (arthroplastie totale). Malgré l'évolution des couples de frottement pour les matériaux utilisées en arthroplastie le meilleur choix reste le couple métal contre polyéthylène. Mais, ce couple génère des problèmes liés aux particules d'usure du polyéthylène : leur quantité importante et leur grande réactivité pouvant générer l'ostéolyse et le descellement de l'implant. Le contrôle des particules d'usure des implants en polyéthylène est donc un

problème d'actualité dans la recherche visant à augmenter les durées de vie *in vivo* des implants articulaires. C'est dans ce contexte que **cette thèse vise à contrôler l'usure des implants en polyéthylène par couplage des couches moléculaires biomimétiques sur leurs surfaces frottantes en favorisant l'obtention des particules moins inflammatoires et des mécanismes de bio-lubrification similaires à l'articulation saine.**

Chapitre 2 :

Objectifs et stratégies scientifiques

Cette thèse est centrée sur l'étude tribologique des implants en polyéthylène ultra haute densité UHMWPE. Ceux-ci restent les plus utilisés en clinique grâce à leurs bonnes propriétés d'amortissement des chocs, à leur fonctionnement sans corrosion et sans bruit sonore. Mais, malgré leur fréquente utilisation, ces implants en UHMWPE "s'usent beaucoup" et posent des problèmes d'ostéolyse à cause des débris d'usure souvent inflammatoires et peu bio-compatibles.

Par conséquent, l'objectif de cette thèse est de tester des solutions d'optimisation des surfaces d'implant en polyéthylène par fonctionnalisation avec des molécules biomimétiques afin de favoriser l'obtention des particules moins inflammatoires et des mécanismes de biolubrification similaires à l'articulation saine.

Pour répondre à cet objectif, plusieurs questions se posent :

- De la multitude des propriétés volumiques et des moyens de mise en forme des implants, lesquels choisir comme modèle pour notre étude afin d'être le plus réaliste par rapport aux surfaces d'implant et afin d'assurer une bonne reproductibilité expérimentale ?
- De la multitude des molécules biomimétiques existantes et connues pour réduire la réaction inflammatoire, lesquelles pourraient avoir les bonnes propriétés tribologiques et assurer une bonne biolubrification par rapport au lubrifiant naturel (liquide synovial) ?
- De la multitude des simulateurs tribologiques existants pour tester le comportement tribologique des surfaces d'implant, lequel utiliser afin de tester les nouvelles surfaces d'implant en UHMWPE greffées, afin de comprendre les mécanismes par lesquels les couches biomimétiques peuvent agir afin de favoriser la biolubrification ?

Ainsi, ce chapitre comporte trois sous-parties qui décrivent la stratégie scientifique suivie afin de répondre à ces questions et de choisir la méthodologie et sa mise en œuvre (décrite dans les chapitres 3 et 4) qui nous va permettre dans les chapitres 5 et 6 de donner quelques réponses à l'objectif de ce travail.

2.1. Choix du polyéthylène UHMWPE

Le polyéthylène (PE) a été synthétisé pour la première fois en 1898 par le chimiste allemand Hans Von Pechmann qui l'obtint « accidentellement » en chauffant du diazométhane. Ruhrchemie AG, prédécesseur de Ticona entreprit la fabrication commerciale de la résine de PE à haut poids moléculaire dans les années 1950. La petite histoire se plaît à accréditer la thèse selon laquelle ce sont des français qui l'ont fait connaître à Charnley qui utilisait à l'époque le polytétrafluoroéthylène (PTFE Téflon) pour l'arthroplastie. Le polyéthylène des débuts utilisé par Charnley (1960) était stérilisé chimiquement. Plus près de nous, la société actuellement leader dans la fabrication de PE destiné à un usage chirurgical propose ses résines sous les dénominations de GUR 1020, 1120, 1050, 1150 dont le premier chiffre (1) indique qu'il est destiné à l'implantation en orthopédie, le second (1 ou 0) note la présence ou l'absence de stéarate de calcium utilisé pour fluidiser le polymère au cours de l'usinage, le troisième indique le poids moléculaire et le quatrième est un code à usage interne.

2.1.1. Cristallinité et propriétés mécaniques

Le polyéthylène est une paraffine, substance blanche, inerte et biocompatible. C'est l'un des polymères les plus simples et les moins chers, obtenu par polymérisation de la molécule d'éthylène ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) (Fig. 2.1a). Ainsi le polyéthylène est une chaîne de carbones liés chacun à deux atomes d'hydrogène (Fig. 2.1b).

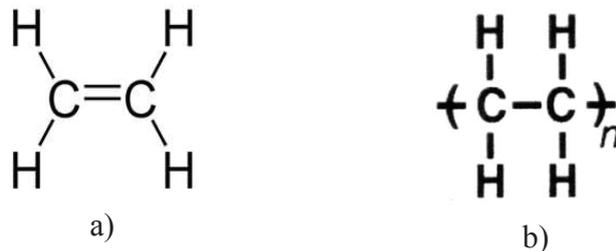


Figure 2.1. a) Formule de la molécule d'éthylène. b) Molécule de Polyéthylène ; « n » définit le nombre moyen d'unités de répétition.

Ses caractéristiques telles que haute ou basse densité, lui sont conférées par sa masse moléculaire, la longueur des chaînes qui le composent et leur organisation. Ce qui donne son « très haut poids moléculaire » (UHMWPE = Ultra High Molecular Weight Polyethylene) au polyéthylène est la longueur de la chaîne des polymères : 15 à 120 fois plus longue que celle du PE Haute Densité (HDPE). Les polymères existent sous une forme amorphe (de plus faible densité) ou sous une forme semi cristalline de structure bien organisée. L'aptitude d'un polymère à cristalliser est liée à la conformation spatiale des chaînes qui le constituent. Les polymères ayant les pourcentages de zones cristallines les plus élevés ont un module d'élasticité supérieur ce qui s'accompagne d'une meilleure résistance à la propagation des fissures, mais ils sont également plus sensibles aux effets de l'oxydation ce qui active les particules d'usure et pose le problème de l'inflammation. Le polyéthylène utilisé en orthopédie a un taux de cristallinité de l'ordre de 45 à 50 %.

Le taux de cristallinité est un paramètre important pour les propriétés volumiques du matériau (densité, module d'Young, allongement à la rupture, retrait plastique, etc.) mais également pour les propriétés tribologiques [wikipedia : taux de cristallinité]. Ainsi, l'étude de

K.S. Kanaga Karuppiah *et al.* [Kanaga Karuppiah'08] montre que l'augmentation de la cristallinité de la surface de UHMWPE diminue le coefficient de frottement mesuré à l'échelle microscopique et nanométrique, même pour une faible différence de cristallinité. Ce résultat est relié à une augmentation de la dureté et du module d'élasticité à l'échelle macroscopique tandis qu'à l'échelle nanométrique il a été montré que la résistance à l'usure est plus élevée dans les régions comportant plus de cristallites (Figure 2.2).

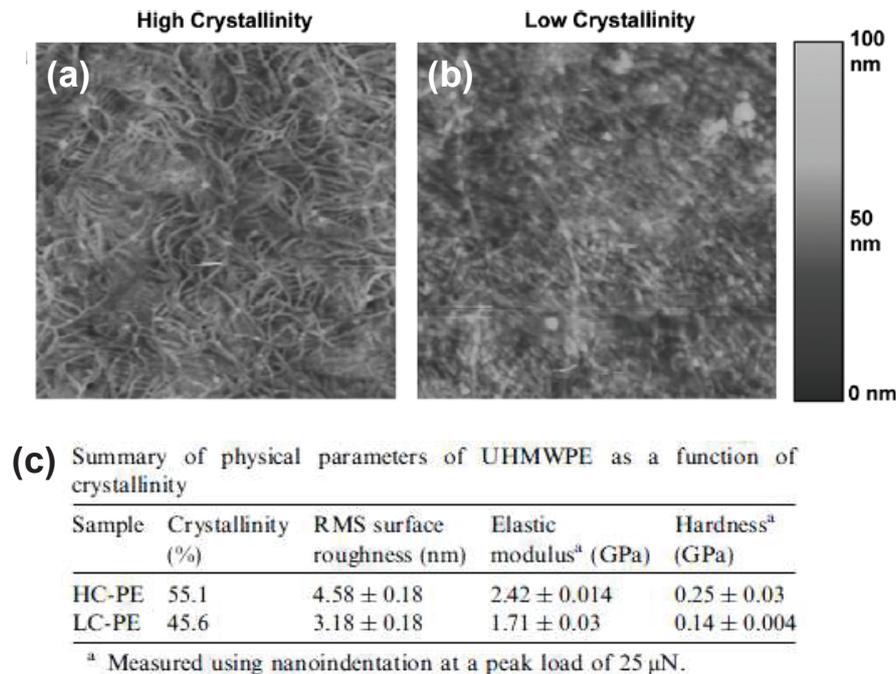


Figure 2.2 Morphologie d'échantillons hautement cristallins (a) et faiblement cristallins (b) imagée par AFM. (c) tableau des paramètres physiques en fonction de la cristallinité.

2.1.2. Influence du processus de mise en forme sur la structure volumique du UHMWPE

Les implants orthopédiques en UHMWPE sont fabriqués à partir de résine en poudre agglomérée et mise en forme. Il existe trois processus de mise en forme :

- usinage à partir de barres extrudées (Fig. 2.3a).
- usinage à partir de plaques compressées (Fig. 2.3b).
- moulage direct de la poudre sous haute pression dans un moule ayant la géométrie de l'implant final (Fig. 2.3c).

Ces processus de mise en forme ont une influence importante sur la structure cristalline du matériau car il rend la matière soit anisotrope soit isotrope. Ainsi, le moulage qui se fait à partir d'une matière fondue, donne un matériau aux propriétés volumiques isotropes par rapport à l'extrusion qui fait passer une matière fluide par une filière et génère des matériaux très anisotropes [Gridaine'09]. Clairement, différentes orientations des chaînes de polymères ou des cristaux existent selon les directions des efforts durant la mise en forme. De même, une faible vitesse de refroidissement au cours de la mise en forme influence la formation des cristaux.

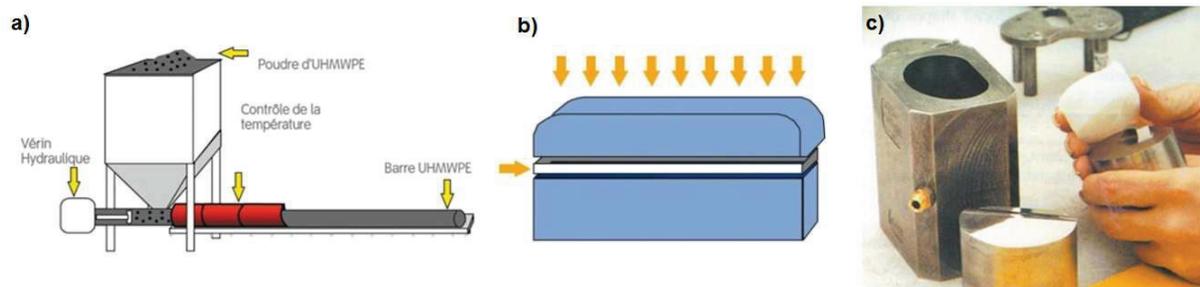


Figure. 2.3. Mise en forme de UHMWPE : a) par usinage à partir de barres extrudées, b) par usinage à partir de plaques compressées, c) par moulage direct de la poudre sous haute pression dans un moule ayant la géométrie de l'implant final.

Afin d'étudier comment varie la structure cristalline en fonction de la méthode de fabrication, on a choisi deux types de UHMWPE existants sur le marché et donnant comme spécification commerciale la même gamme de modules d'élasticité et de taux de cristallinité : le premier type de UHMWPE a été livré en barre (procédé de fabrication par extrusion) tandis que le deuxième a été livré en plaque (procédé de fabrication par plaques compressées). A partir de ces deux types de UHMWPE on a fabriqué des petits échantillons cylindriques prélevés respectivement au milieu du cylindre et au milieu de la plaque. Chaque type d'échantillon cylindrique UHMWPE a été coupé en couche mince de $10\mu\text{m}$ d'épaisseur à l'aide d'un microtome. Afin de visualiser la structure cristalline de ces couches minces nous avons utilisé la microscopie optique à lumière polarisée en transmission. La Figure 2.4a montre la présence de grands cristaux (flèche rouge), d'environ une centaine de micromètres de diamètre pour les échantillons UHMWPE prélevés à partir de cylindres. La Figure 2.4b montre que les cristaux sont de très petite taille (flèche rouge) de l'ordre de quelques micromètres de diamètre pour les échantillons UHMWPE prélevés à partir des plaques.

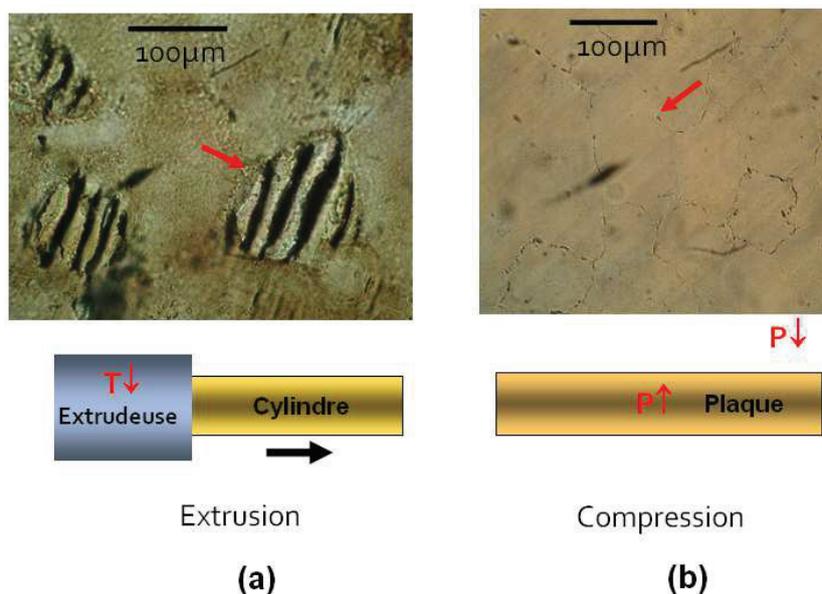


Figure 2.4 : Structure du volume de UHMWPE pour différents procédés de mise en forme ; a) présence de grands cristaux par le procédé d'extrusion en barres ; b) présence de petits cristaux par le procédé de compression formant en plaques. Les flèches rouges pointent vers les cristaux.

2.1.3 Influence de la fabrication sur les propriétés surfaciques du UHMWPE

Comme cette thèse vise à améliorer les propriétés tribologiques du polyéthylène par greffage de couches moléculaires biomimétiques, nous avons initialement cherché à utiliser

les surfaces de UHMWPE les plus lisses possibles afin de pouvoir bien caractériser les couches greffées. Ainsi nous avons testé deux moyens pour obtenir des surfaces lisses : (1) par moulage direct, et (2) par polissage de plaques compressées. Les images en microscopie optique de transmission réalisées sur des coupes minces de 10 μm d'épaisseur obtenues par microtome sont présentées à la Figure 2.5. La surface obtenue par moulage (Fig 2.5a) possède une peau plus amorphe ($\sim 100 \mu\text{m}$ d'épaisseur \sim) par rapport au volume plus cristallin du même échantillon. La surface de UHMWPE polie ne montre par contre aucune différence à l'échelle de la microscopie optique par rapport à son volume (Fig 2.5b).

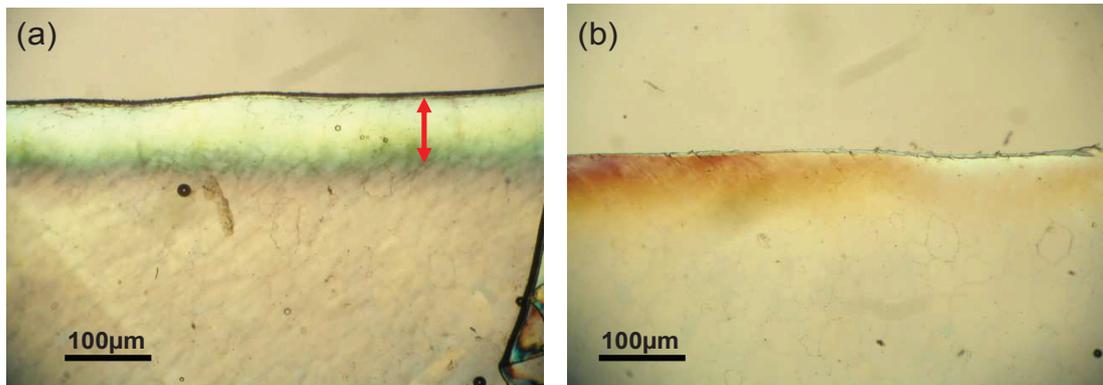


Figure 2.5. Visualisation par microscopie optique en transmission avec une technique de polarisation de tranches de UHMWPE coupées à l'aide d'un microtome. La surface est en haut des images et le volume en bas. a) Échantillon de UHMWPE obtenu par injection montrant une peau de 100 μm environ d'épaisseur (flèche), b) Échantillon de UHMWPE obtenu par compression et poli.

Suite à ce constat, nous avons contacté des fabricants d'implants orthopédiques qui nous ont confirmé les problèmes de « peau » de surface du polyéthylène UHMWPE obtenu par moulage. Également lorsque le polissage est trop important, il peut générer une peau de surface par plastification. La présence de ces peaux pose des problèmes importants d'usure des implants et ceci contraint les industriels à ne viser que des rugosités minimales de 200 nm (RMS) à l'aide de protocoles de polissage mécaniques automatiques ou manuels modérés et contrôlés, réalisés en général par des entreprises spécialisées en polissage.

2.1.4. Conclusion sur le polyéthylène choisi pour cette thèse

Comme nous avons trouvé un meilleur taux de cristallinité volumique pour le UHMWPE prélevés à partir de cylindres nous avons choisi ce type de polyéthylène comme référence. Ainsi, nous avons utilisé un polyéthylène UHMWPE (Chirulen[®] 1050, MediTECH, USA) en barre extrudée qui a été usiné sous forme de cylindre ($\phi 12\text{mm}$, épaisseur 3mm). Afin de s'affranchir au maximum du problème de l'anisotropie, on n'utilise que la zone centrale de la barre.

Nous avons comparé un polissage mécanique réalisé par un industriel spécialisé en polissage (Struers S.A.S., Champigny sur Marne, France) mais sur lequel nous avons peu de détails techniques, avec une autre technique de polissage manuelle reproductible et maîtrisée dans notre laboratoire (décrite dans le chapitre 3, paragraphe 3.2.2). Afin d'enlever les résidus du polissage, les échantillons ont été lavés dans une solution d'éthanol pendant 30 min sous ultrason puis séchés naturellement à température ambiante. Nous verrons au chapitre 5 qu'il

existe même après greffage des différences importantes entre les résultats tribologiques selon l'opérateur qui a réalisé le polissage.

2.2 Choix de la molécule biologique à greffer

La modification des surfaces des implants métalliques, polymères ou céramiques par greffage de molécules permet d'améliorer leur biocompatibilité et leurs performances dans un environnement biologique (interaction physicochimique moléculaire, cellulaire et tissulaire). Il peut être important de réduire l'adhésion bactérienne (risque d'inflammation) ou au contraire de favoriser une adhésion cellulaire spécifique.

Une colonisation cellulaire de l'implant peut dans certains cas conduire à des effets indésirables : cataracte secondaire, formation de thrombus, infection bactérienne, et d'autres réactions indésirables comme l'ostéolyse et le descellement des implants articulaires [Kernick'97]. Si l'on veut diminuer l'adhésion des cellules afin d'éviter ces problèmes il faudra minimiser l'adsorption des protéines sur les surfaces d'implant. En effet, lorsqu'on introduit un implant artificiel dans un organisme vivant, l'adsorption des protéines est le premier phénomène qui entraîne ensuite l'adhésion cellulaire, d'où le risque de colonisation bactérienne (Figure 2.6).

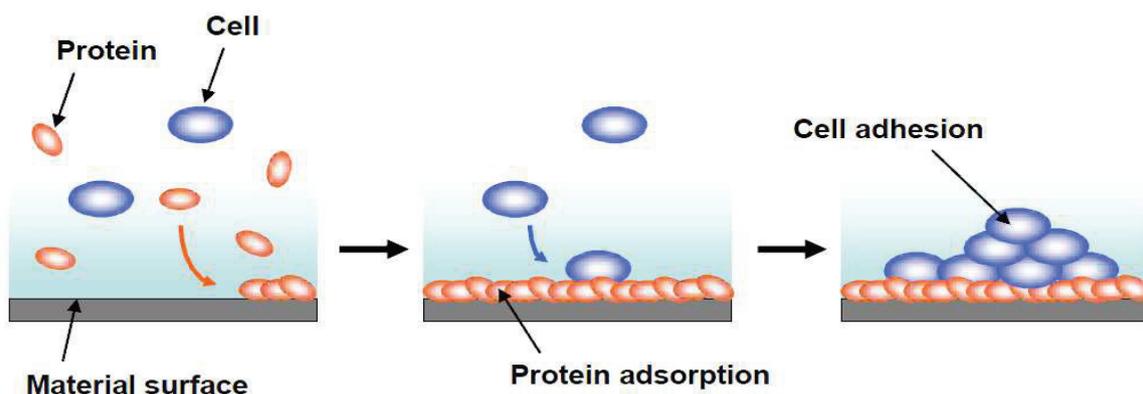


Figure 2.6 : Etapes schématisques de la colonisation d'une surface étrangère par un tissu environnant. Adsorption de protéine puis adhésion cellulaire.

Il y a donc **un intérêt considérable pour des surfaces qui pourraient inhiber ou empêcher l'adsorption des protéines**. Une approche prometteuse permettant de limiter l'adsorption des protéines sur les surfaces est de les recouvrir d'un type de molécules mimant les têtes lipidiques, avec par exemple un groupe phosphorylcholine (PC). En effet, il a été montré que l'adsorption des protéines sur bicouches lipidiques est très limitée [Ueda'91] et les forces d'adhésion entre les têtes lipidiques et les protéines sont pratiquement nulles [Mirea'13].

Au contraire **si l'on veut favoriser l'adhésion des cellules** afin de permettre la croissance tissulaire et ainsi une forte intégration du matériau implanté dans le tissu, l'utilisation de revêtements poreux à base d'hydroxyapatite, de pyrocarbone ou d'oxyde de titane permet un meilleur accrochage des implants articulaires dans l'os. Cet accrochage est bénéfique en ce qui concerne la transmission des charges normales dans l'articulation, évitant les problèmes d'ostéolyse et fracture osseuse, mais peut s'avérer très traumatisant dans les cas d'une reprise d'implant à cause par exemple d'une forte usure des surfaces frottantes ou des

problèmes acoustiques. C'est pour cela qu'actuellement les cliniciens préfèrent implanter des implants cimentés (voir chapitre 1) qui permettent une reprise facile et moins traumatisante.

L'adsorption de biomolécules ayant des propriétés lubrifiantes ou protectrices contre l'usure est une voie très prometteuse pour améliorer le fonctionnement tribologique d'un implant dans l'organisme vivant. Ainsi, il a été montré que certains implants articulaires en acier se couvrent d'un dépôt protéique lors de leurs fonctionnements *in vivo*, ce qui empêche les phénomènes de tribo-corrosion et produit un troisième corps "accommodant" qui permet ainsi l'obtention d'une usure très faible [Wimmer'03]. Mais, le rôle des protéines dans le comportement tribologique des implants est controversé et dépend fortement de la nature chimique et de l'usinage de ces implants. Ainsi, les études de K. S. Kanaga Karuppiyah *et al.* effectuées sur des surfaces d'implant en polyéthylène [Kanaga Karuppiyah'06] montrent une augmentation du frottement en présence des protéines. Le taux de cristallinité et l'énergie de surface du UHMWPE peuvent influencer le mécanisme d'adsorption des protéines et le comportement en frottement. Ainsi, les études de M. Kernick *et al.* [Kernick'97] montrent que l'ajout de protéines dans le lubrifiant d'un implant PE/céramique conduit à un abaissement du taux d'usure avec une production de débris très fins.

D'autres études visent à réduire l'adsorption des protéines pour éviter les phénomènes de thrombose. En effet cette adsorption, lorsqu'elle existe, entraîne le dépôt de caillots de sang sur les surfaces des implants qui peuvent être entraînés par la circulation sanguine et créer de graves problèmes de santé. Afin de réduire l'adsorption des protéines, les implants sont souvent revêtus d'un **revêtement polymère hydrophile** (hydrogels, polyéthylène glycol PEG) [wikipedia: Polymer_adsorption]. D'autre part ces revêtements de polymères hydrophiles sont étudiés aussi pour améliorer les propriétés lubrifiantes des surfaces frottantes des implants car en contrôlant les propriétés mécaniques et physico-chimiques des hydrogels, on peut obtenir des propriétés mimant celles du cartilage articulaire [Pan'07][Covert'03] [Freeman'00].

D'autres études montrent que **l'adsorption des lipides** sur les surfaces polymères des implants peut réduire leur usure en améliorant la lubrification [Foy'99][Gale'07a ;07b] [Purbach'02]. Par contre, les mécanismes de formation et la résistance *in vivo* de ces couches adsorbées ne sont pas encore bien compris. C'est pour cela que des études récentes visent à comprendre les mécanismes de formation et d'interaction entre différents composants protéiques et lipidiques d'une part, et avec les surfaces d'implant d'autre part, afin de développer des surfaces biomimétiques pour les surfaces d'implant garantissant la résistance *in vivo* de ces couches adsorbées [Klein'06] [Lee'04] [Kyomoto'07a;07b ;08 ;10] [Moro'09][Nowak'00][Xu'10][Sawano'09].

Plusieurs types de composants moléculaires biologiques présents dans le liquide synovial (voir chapitre 1) ont été pris comme référence afin de les coupler aux surfaces des implants et les rendre biomimétiques. Parmi tous ces composants un rôle important est donné aux **(macro)molécules** chargées (soit négativement, soit zwitterioniques). Ces études se basent sur l'hypothèse datant des années '70 [Swann'72 ;74;75 ;78] et testée dans les années 2000 par J.Klein [Klein'06][Raviv'02 ; 03][Chen'09] montrant que la présence de glycoprotéines ou de polyélectrolytes flexibles (Lubricin, aggrécane, SZP et HA) favorise le glissement entre surfaces de mica avec un très faible coefficient de frottement. Si des polyélectrolytes forment une brosse ou pseudo-brosse dense, leur surface chargée attire les sphères d'hydratation constituées d'ions et d'eau liée à ces ions qui donnent un comportement remarquable en lubrification de type « roulement à billes moléculaire », comme décrit dans le chapitre 1 – Fig. 1.16 [Raviv'03].

La littérature propose plusieurs méthodes afin de fonctionnaliser les surfaces d'implant avec des molécules biologiques de type lipidique:

- **Adsorption physico-chimique de polyélectrolytes modifiés.** Cette technique se base sur l'auto-assemblage de polyélectrolytes, le plus souvent d'origine naturelle de type polysaccharide et modifiés par phosphorylation [Suflet'11][Dragan'07][Tang'06] en alternant molécules anioniques et cationiques. Ceci conduit à la formation de multicouches par le procédé « layer by layer ». Les groupements ioniques introduits, de charge alternativement opposée garantissent la cohésion et la résistance de l'auto-assemblage des multicouches de polyélectrolytes [Boudou'09a; 09b ;11].

- **Modification par greffage de polymères :** La méthode de greffage est la plus utilisée pour rendre les surfaces biomimétiques. Un certain nombre de monomères peuvent être greffés sur les surfaces de UHMWPE afin de modifier leur hydrophilie, leur biocompatibilité ou leurs propriétés tribologiques. Plusieurs exemples sont décrits dans la littérature : greffage de p(HEMA) (poly(Hydroxyethylmethacrylate)) [Gulec'06], un polymère hydrophile biocompatible qui favorise l'adsorption de bicouches lipidiques [Trunfio-Sfarghiu'07] ou encore par greffage de polymères à tête phospholipidique de type MPC (2-méthacryloyloxyéthyl phosphorylcholine) [Kyomoto'07a;07b ;08 ;10][Moro'09] [Nowak'00].

Notre choix de modification des surfaces d'implant en PE s'est porté sur la méthode de greffage du p(MPC), polymère zwitterionique à tête polaire de type phospholipidique. Le monomère MPC a été synthétisé pour la première fois par le groupe de Ishihara à l'Université de Tokyo [Ishihara'90] dans le but de reproduire la surface des membranes lipidiques sur les implants (Figure 2.7). En effet, il porte un groupement phosphatidylcholine (PC) zwitterionique, groupement que portent aussi les couches phospholipidiques des membranes cellulaires ce qui lui confère des très bonnes propriétés de biocompatibilité [Kyomoto'07a;07b ;08 ;10][Moro'09].

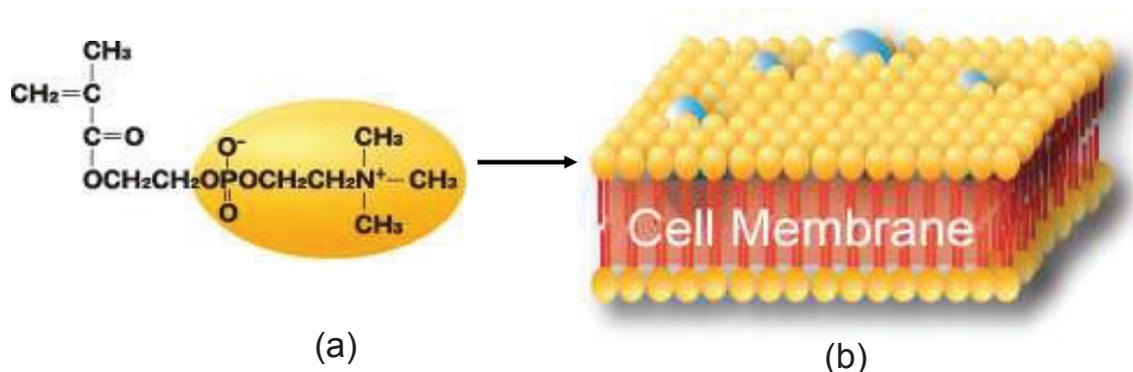


Figure 2.7 : Comparaison entre la structure de la molécule de MPC et celle de la membrane cellulaire.

Propriétés lubrifiantes du p(MPC). Plusieurs études montrent qu'en plus de leur propriété de biocompatibilité, les polymères p(MPC) greffés sur des surfaces présentent aussi de très bonnes propriétés tribologiques une fois hydratés. L'équipe de J. Klein a mesuré par machine de forces de surfaces de très faibles valeurs de coefficient de frottement jusqu'à $\mu \sim 0.004$ entre couches de p(MPC) greffées sur surfaces de mica atomiquement planes [Chen'09][Chen'11]. D'autres études ont aussi étudié le rôle tribologique de ces couches de p(MPC) obtenues par ATRP sur surfaces de silicium extrêmement lisses ($RMS < 0.1nm$) [Kobayashi'07] [Kitano'09][Feng'04]. Enfin, sur des substrats de UHMWPE ayant une rugosité assez réduite (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres), les couches de p(MPC) réduisent fortement l'usure sur simulateur de marche [Kyomoto'07a ; 07b ; 08][Moro'09]. L'épaisseur des couches est de l'ordre de la centaine de nanomètres au maximum dans toutes ces études. Mais cette épaisseur reste supérieure à l'amplitude typique des rugosités. Nous

verrons que dans notre cas, les rugosités du substrat UHMWPE choisi sont beaucoup plus grandes.

En conclusion, les travaux sur les propriétés lubrifiantes des couches de p(MPC) ont été réalisées soit avec des surfaces modèles très lisses (en proposant des théories de lubrification de type « roulement à billes moléculaire ») soit en quantifiant uniquement l'usure sur des surfaces plus réalistes. Ainsi le travail présenté dans cette thèse vise à valider si de telles théories de lubrification fonctionnent pour des surfaces plus réalistes comme celles des implants UHMWPE, ou si ces théories sont à modifier ; dans ce cas quel est le mécanisme d'accommodation des vitesses au niveau des couches moléculaires de p(MPC) qui expliquerait la diminution d'usure observé par Ishihara *et al.* ?

2.3 Choix du dispositif tribologique

Comme énoncé dans le chapitre 1, un système tribologique comprend trois éléments : les corps en contact (les premiers corps), le lubrifiant (le troisième corps) et le système mécanique qui impose les sollicitations locales (le mécanisme). Ainsi, en fonction de sollicitations données (pression de contact, vitesses relatives, température.....), l'objectif des essais tribologiques est d'améliorer les réponses du système tribologique (mécanisme d'accommodation des vitesses, force de frottement, usure, bruit, vibration.....)

La théorie simple de l'usure suggère que pour un polymère donné glissant sur une contre-face, le volume d'usure est proportionnel à la distance de glissement et à la charge normale. Ainsi, on définit le taux d'usure du polymère (appelé aussi coefficient d'usure) noté K ($K = \text{perte de volume} / (\text{distance de glissement} * \text{charge})$ exprimé en mm^3/Nm). Cependant, un certain nombre d'autres facteurs (vitesse, rugosité, lubrification ...) peuvent modifier la valeur de ce coefficient d'usure. Ainsi, les études tribologiques sont multiples et elles montrent qu'il y a plusieurs **facteurs qui contrôlent l'usure des surfaces UHMWPE** [Fisher'91].

1. La topographie de surface de la contre-face d'appui qui frotte contre le UHMWPE est l'un des plus importants facteurs qui contrôle le taux d'usure du polymère. Pour les surfaces lisses métalliques, il existe une relation directe entre la rugosité de surface et le taux d'usure du UHMWPE : une augmentation de la rugosité des surfaces RMS de 0,01 à 0.1 μm provoque une augmentation par 13 du taux d'usure du UHMWPE [Fisher'91]. Toute imperfection (défaut) dans la surface d'appui peut également augmenter le taux d'usure de façon très importante. Les surfaces d'un implant articulaire en UHMWPE concave ont un $R_a < 2\mu\text{m}$, les têtes métalliques ou céramique aient un $R_a < 0.05\mu\text{m}$ (ISO 21534).
2. La pression de contact peut aussi modifier le taux d'usure. Des études [Fisher'91] ont montré des taux d'usure beaucoup plus élevés se produisant lorsque les contraintes de contact sont proches de la contrainte de compression limite de UHMWPE. Ceci est particulièrement important dans la conception des prothèses de genou où les pressions de contact sont élevées, mais c'est aussi une considération pertinente dans la conception de la taille de la tête fémorale dans les hanches artificielles.

3. Le taux d'usure est également dépendant de la durée de l'essai. La durée des essais cliniques représentatifs pour les implants articulaires a été fixée à l'équivalent d'au moins 500 km de distance parcourue par un individu [Fisher'91].
4. Le type de lubrifiant utilisé peut aussi avoir un effet marqué sur le taux d'usure expérimental. Il faudra noter que les lubrifiants les plus utilisés pour estimer l'usure des implants articulaires sont soit la solution saline physiologique (Tris 150mM NaCl, pH 7.5) soit une solution de protéines de sérum bovin (20mg/ml albumine bovin, 150mM NaCl, pH 7.5). Cette solution protéique est considérée comme la référence actuelle - ISO 14242-1 – pour les tests industriels des implants articulaires. Par contre, des études récentes [Trunfio-Sfarghiu'07] montrent que d'autres composants moléculaires existant dans le lubrifiant biologique (liquide synovial) comme les lipides ou l'acide hyaluronique peuvent influencer le comportement tribologique des surfaces frottantes des implants articulaires. On note qu'après une opération d'arthroplastie, la membrane synoviale se régénère suite à la suture de la capsule articulaire et donc, dans les conditions non-inflammatoires, on peut considérer le fluide synovial semblable au cas sain.

Depuis les années 50, plusieurs études se sont intéressées à proposer des **mécanismes** afin de comprendre et contrôler l'**usure** des surfaces en polyéthylène. Le plus souvent ces mécanismes décrivent une **usure par simple action mécanique**, ne résultant pas de l'altération de ses propriétés physico chimiques : (1) **Usure par abrasion [Lancaster'69]**. Elle dépend de l'état de surface des composants prothétiques en vis-à-vis. Des implants rayés sont susceptibles d'arracher des petits fragments de matière au matériau le moins dur ou d'y tracer de véritables sillons. (2) **Usure par adhésion [Myshkin'06]**. Elle se produit sous l'effet du lissage des irrégularités de surface (stries d'usinage) par la tête métallique. De par leur congruence lorsque l'articulation est mise en charge, les deux surfaces articulaires adhèrent et ce phénomène s'accompagne du transfert d'une fine pellicule de polyéthylène sur la tête métallique. (3) **Usure par fatigue [Eiss'85]**. Bien représentée par la délamination qui fut un mécanisme d'échec historique des prothèses totales du genou au cours duquel, *in vivo* et avec le temps. Ce comportement s'inscrit en faux par rapport à la nature résistante et ductile de ce matériau. La dégradation par oxydation serait à l'origine de ce phénomène et les particules d'usure issues du PE oxydé pourraient entraîner davantage de réactions inflammatoires que les particules générées par d'autres mécanismes.

Les recherches ont montré que la délamination consécutive à l'oxydation était observée sur les inserts tibiaux en UHMWPE stérilisés aux rayons gamma dans l'air [Shibata'03]. Des études récentes essaient de minimiser ces actions mécaniques et physico-chimiques qui sont à l'origine de l'usure du UHMWPE. Ainsi des solutions d'optimisation sont actuellement proposées :

- Le polyéthylène hautement réticulé est renforcé par traitements successifs du type irradiation-réticulation, traitement thermique et stérilisation. [Delaunay'00] L'étape d'irradiation est induite soit par rayonnement gamma soit par faisceaux d'électrons à haute énergie. C'est à partir d'une dose d'irradiation supérieure à 5 Mrad, plus élevée que la dose requise pour stériliser, que le polyéthylène est considéré comme étant "hautement réticulé". La dose d'irradiation varie selon les fabricants. Cette étape est suivie par un traitement thermique au cours duquel le polyéthylène est amené à une température qui, selon les choix des industriels, est supérieure (refonte) ou inférieure (recuit) à la température de fusion du matériau (150°). Ceci amène des radicaux libres à se recombinaisonner et à former une réticulation additionnelle, éliminant ainsi les radicaux libres résiduels. Une étude de Spector [Spector'01] a montré que la résistance à

l'usure du polyéthylène augmente avec la dose d'irradiation. En particulier, le matériau refondu irradié à 10 Mrad permet également d'obtenir 96 % de réduction du volume de particules.

- Une alternative au traitement thermique est constituée par l'adjonction d'antioxydants (vitamine E = α -tocopherol).
- L'usinage réalisé à ce stade permet de supprimer la surface oxydée du polyéthylène.
- L'étape finale est celle de la stérilisation qui est le plus souvent un traitement de surface par exposition à l'oxyde d'éthylène ou par VHP (peroxyde d'hydrogène vaporisé) bien que certains fabricants fassent aussi le choix de la stérilisation par rayonnement gamma sous atmosphère inerte.

Par conséquent, la bibliographie montre que l'usure du UHMWPE est un phénomène complexe qui dépend de multiples facteurs. Malgré des efforts considérables pour diminuer cette usure, celle-ci reste toujours assez importante. De plus, les améliorations récentes (décrites plus haut) peuvent produire des particules d'usure plus inflammatoires. Dans ce contexte, ce travail se concentre sur l'analyse des mécanismes d'accommodation des vitesses par les couches biomimétiques de type p(MPC) greffées sur les surfaces frottantes de UHMWPE afin d'analyser leurs propriétés lubrifiantes. Pour cela il a fallu choisir entre différents types d'essais expérimentaux existants pour analyser le comportement tribologique des implants. Ainsi, le paragraphe qui suit décrit les différents types de tribomètres allant du type "pion/disque" aux simulateurs de marche qui ont été développés pour principalement évaluer la durée de vie "des matériaux" d'implant articulaire.

2.3.1 Types de tribomètre

1) Le tribomètre le plus utilisée dans le développement des nouveaux matériaux d'implant est le **tribomètre pion / disque** combiné très souvent à l'utilisation comme lubrifiant de l'albumine de sérum bovin (Fig. 2.8). Ce tribomètre peut donner des informations générales sur l'usure des matériaux qui peuvent s'avérer non réalistes par rapport aux durées de vie *in vivo* des implants. En effet, il ne respecte ni la cinématique ni les géométries des premiers corps, ni les raideurs, ni les conditions physicochimiques en utilisant des troisièmes corps dont la composition et la structure sont trop éloignées de celles du fluide synovial.

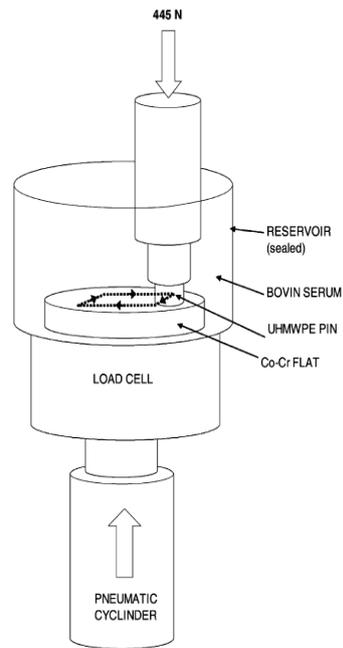


Figure 2.8 : Schéma d'un tribomètre pion-disque

2) Un autre tribomètre largement utilisé depuis 1978 [Unsworth'78] est le **tribomètre pendulaire** (Fig 2.9) qui reproduit la géométrie de l'articulation de hanche avec une ou deux rotations possibles. Son grand désavantage est qu'il fonctionne à l'inverse de l'articulation physiologique, la gravité faisant que les particules d'usure vont plutôt rester dans le contact modifiant ainsi le circuit tribologique par rapport au cas physiologique.



Figure 2.9 : Tribomètre pendulaire développé par Charnley pour évaluer la durée de vie des implants.

3) Développés plus récemment, les **simulateurs de marche** sont capables de reproduire la cinématique réelle d'une articulation pendant le cycle de marche. Le plus souvent, ils sont montés 4 à 6 en série (Fig. 2.10) Les inconvénients de ces simulateurs proviennent de ce que le fonctionnement d'un d'entre eux peut influencer le fonctionnement de son voisin.



Figure 2.10. Simulateur de marche six-stations afin de mesurer l'usure de la prothèse de genou. A droite, vu rapprochée d'une station avec les mouvements possible représentés [Johnson'01].

4) À l'échelle locale (mouvements nanométriques), **les machines de forces de surfaces (SFA pour Surface Force Apparatus)** ont été développées afin de caractériser plus en détail les mécanismes fondamentaux du frottement. Leur avantage est de disposer de capteurs très sensibles pour une mesure précise de coefficients de frottement même très faibles (ce qui actuellement est presque impossible sur les grands simulateurs) et d'une visualisation *in situ* du contact au cours du fonctionnement. Leur principal désavantage est d'une part qu'ils utilisent des surfaces modèles atomiquement planes, et d'autre part qu'ils fonctionnent sur des temps relativement courts (minutes à heures) ce qui fait qu'on ne peut pas avoir une estimation réaliste de l'usure.

2.3.2 Dispositif tribologique choisi

Nous avons choisi d'utiliser un dispositif expérimental qui est un compromis entre un tribomètre à grande résolution (SFA) et un tribomètre plus classique (pion - disque). Conçu au LaMCoS, ce biotribomètre a été développé pendant plusieurs thèses afin d'étudier le comportement tribologique des assemblages moléculaires formant le volume du liquide synovial (lubrifiant) et les deux interfaces liquide synovial / cartilage (revêtement lipidique format l'interface lubrifiant/corps en contact).

La figure 2.11 montre ce dispositif expérimental : on peut voir en haut l'objectif du microscope droit, en bas les deux lames élastiques permettant de mesurer la force tangentielle et entre les deux la zone du contact.

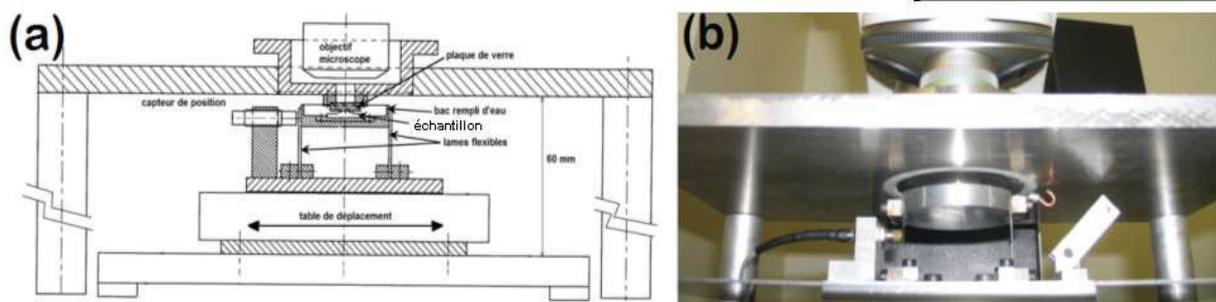


Figure 2.11. (a) Plan et (b) Photographie du biotribomètre du LaMCoS permettant une visualisation du contact. La configuration du contact montrée en (a) est en fait celle du simulateur de contact articulaire sain (voir aussi Fig. 3.15).

Ainsi les avantages de ce dispositif sont les suivants:

- pouvoir visualiser *in situ* (au cours du frottement) le contact par microscopie optique champ large (épifluorescence, réflexion en fond clair) et plus récemment en utilisant la microscopie confocale à balayage laser. Cet appareil permet de relier les mesures de coefficient de frottement avec la formation ou la dégradation (débris) des couches ou assemblages moléculaires biologiques dans le contact afin de mieux comprendre les mécanismes d'accommodation des vitesses dans ces assemblages moléculaires.
- avoir une mesure assez précise des faibles coefficients de frottement. Ainsi à l'aide d'un système de lames flexibles d'épaisseur et longueur variable et d'un capteur de position à courant de Foucault on peut mesurer des forces tangentielles de 10^{-4} N soit des coefficients de frottement de 10^{-4} avec une résolution de 10^{-6} .

Les désavantages ou les compromis expérimentaux de ce dispositif sont les suivants:

- afin de permettre la visualisation du contact on est obligé d'utiliser des contre-faces transparentes (en verre), mais ces contre-faces peuvent facilement être rendus biomimétiques en greffant ou adsorbant des molécules biologiques. D'autre part, le verre présente un module d'Young relativement plus élevé que celui du polymère comme c'est le cas pour les contre-faces des implants (métal ou céramique). De plus, plusieurs éléments entrant dans la composition du verre sont semblables à ceux que l'on retrouve dans les céramiques d'implant. Verre et céramiques ont à la fois des liaisons ioniques et covalentes, bien que les atomes sont plus ordonnés dans la plupart des céramiques. Le tableau 1 présente les différences des propriétés physiques du verre par rapport aux contre-faces des implants en céramiques (alumine qualité clinique) et de l'acier inoxydable de qualité clinique [Randall'84].
- Actuellement ce dispositif ne fonctionne que dans des conditions typiques de lubrification limite : faibles vitesses tangentielles (max 1 mm/s en glissement) et charge normale réduite à la gamme 1N et 6N ce qui en fonction des modules d'élasticité des matériaux en contact et des géométries choisies ne nous permet pas une large gamme de variation des pressions de contact. Dans notre cas, UHMWPE contre verre en borosilicate, on a pu faire varier la pression entre 7 et 13 MPa (par rapport à une pression variant de 0 à 15MPa pour une prothèse de hanche et de 0 à 40 MPa pour une prothèse de genou) et la vitesse relative entre 0.1 et 1 mm/s. Dans les faits, ces conditions sont très proches du fonctionnement normal d'un implant articulaire en régime de lubrification limite (faibles vitesses relatives, fortes pressions de contact) qui est le régime qui pose le plus de problèmes d'usure.

| Propriété | Verre | Céramique | Métal |
|-------------------------------|--|---|---|
| Analyse | 73 SiO ₂ ; 13.5Na ₂ O; 8CaO; 4MgO; 1Al ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃ | 99.5Al ₂ O ₃ ; SiO ₂ ; MgO; CaO; Cr ₂ O ₃ | 0.25C; 0.1-1Si; 1.0Mn; 1.0-3.0Ni; 15.5-20.0Cr; 0.045S; 0.045P; reste Fe |
| Dureté Brinell Knoop (GPa) | 330 | 600 | 160 |
| Résistance à la traction(MPa) | Dépendent taille | 262 | 589 |
| Module d'élasticité (GPa) | 74.5 | 372 | 210 |
| Chaleur spécifique (J/KgK) | 1033 | 880 | 462 |
| Conductivité thermique (W/mK) | 1.05 | 35.6 | 51 |
| Densité(Kg/m ³) | 2560 | 3850 | 7800 |

Tableau 1 : Propriétés mécaniques et physiques du verre, des céramiques et du métal.

2.4 Conclusion

En conclusion, ce chapitre montre la stratégie qui nous a guidée pour les choix des matériaux et systèmes expérimentaux :

- L'échantillon modèle pour les surfaces polymères d'implant articulaire: nous avons choisi le polyéthylène UHMWPE (Chirulen ® 1050, MediTECH, USA) en barre extrudée qui possède le meilleur taux de cristallinité. Afin de s'affranchir au maximum du problème de l'anisotropie, on n'utilise que la zone centrale de la barre. Les échantillons sont usinés sous forme de cylindre (φ12mm, épaisseur 3mm). Afin de s'affranchir des problèmes liés à la présence d'une « peau amorphe » surfacique due aux procédés de finition (moulage ou fort polissage), nous avons réalisé une finition des surfaces par un polissage modéré décrit dans les chapitres 3 et 5.
- La molécule MPC, comme molécule biomimétique pour la fonctionnalisation des surfaces de UHMWPE car ces molécules présentent à la fois : i) une très bonne biocompatibilité grâce à la présence des têtes lipidiques de type PC dans leur structure chimique et ii) des bonnes propriétés lubrifiantes : si la couche de p(MPC) greffée sur la surface présente une structure de brosse polymérique dense, elle pourrait favoriser un mécanisme de lubrification type « roulement à bille moléculaire ».
- Le dispositif de frottement, conçu au laboratoire LaMCoS, permet en même temps la mesure du coefficient de frottement et la visualisation *in situ* du contact par microscopie optique à fluorescence en utilisant de marqueurs moléculaires spécifiques. Cette possibilité de visualisation est fondamentale afin de mieux comprendre les mécanismes d'accommodation des vitesses dans ces couches moléculaires de MPC et donc, d'estimer leur rôle lubrifiant.

PARTIE B:

**Méthodologie et
développement des
méthodes de
caractérisation**

Chapitre 3 :

Méthodes expérimentales

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.

3.1. 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.

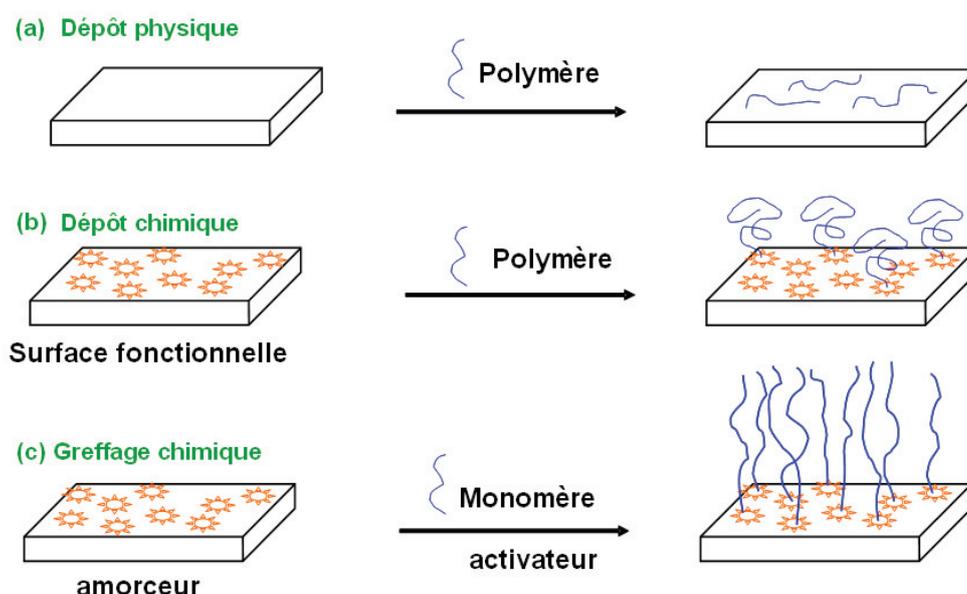


Figure 3.1. Différentes méthodes de modification de surface

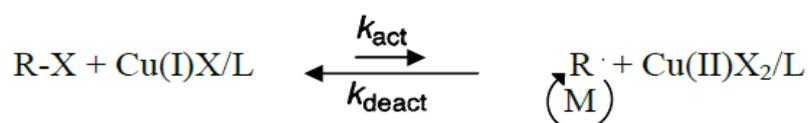
Puisqu'elle fait intervenir des liaisons covalentes entre le substrat et le polymère à greffer, la chimisorption permet de s'affranchir de ces derniers inconvénients. Toutefois, des différences existent entre les deux stratégies de greffage évoquées plus haut. Par « *grafting to* », des polymères préformés 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)X₂/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)X₂/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/cm² (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.

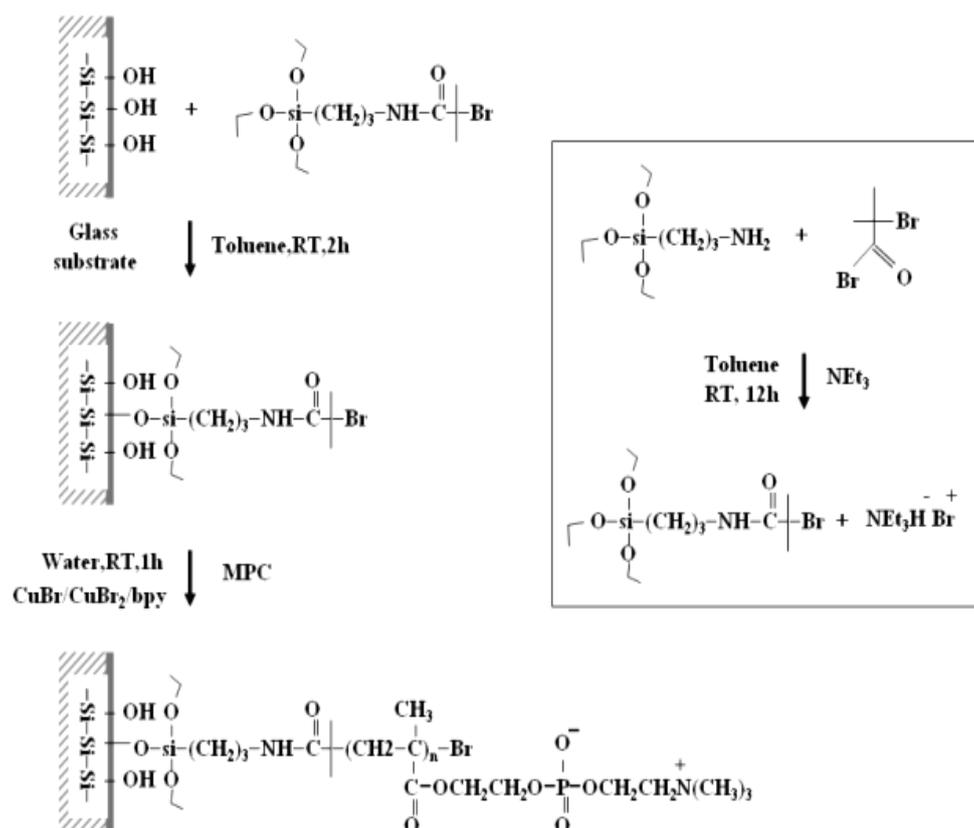


Figure 3.2. Protocole de greffage de MPC dans l'eau pure à température ambiante sur verre par ATRP. Encadré : synthèse de l'amorceur 2-bromo-N-(3 - (triéthoxysilyl) propyl)-2-méthylpropanamide.

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 (NEt₃HBr), 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 (ϕ 12,5 mm, épaisseur 3 mm) est activé par une solution piranha (H₂SO₄ / H₂O₂ = 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^(I)Br (0.15mmol, 21.3mg), Cu^(II)Br₂ (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^{er} flacon) est introduit au 2^{ème} 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 (ϕ 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.

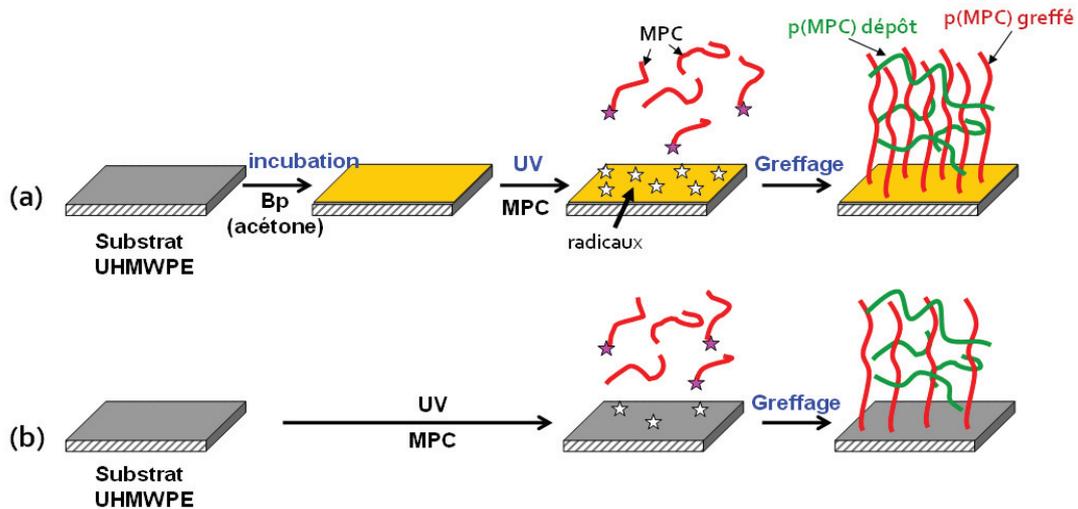


Figure 3.3. Protocole de greffage de MPC dans l'eau pure à température ambiante sur UHMWPE par UV irradiation avec deux méthodes différentes.

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 SchlenkTM, 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 H₂O 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.

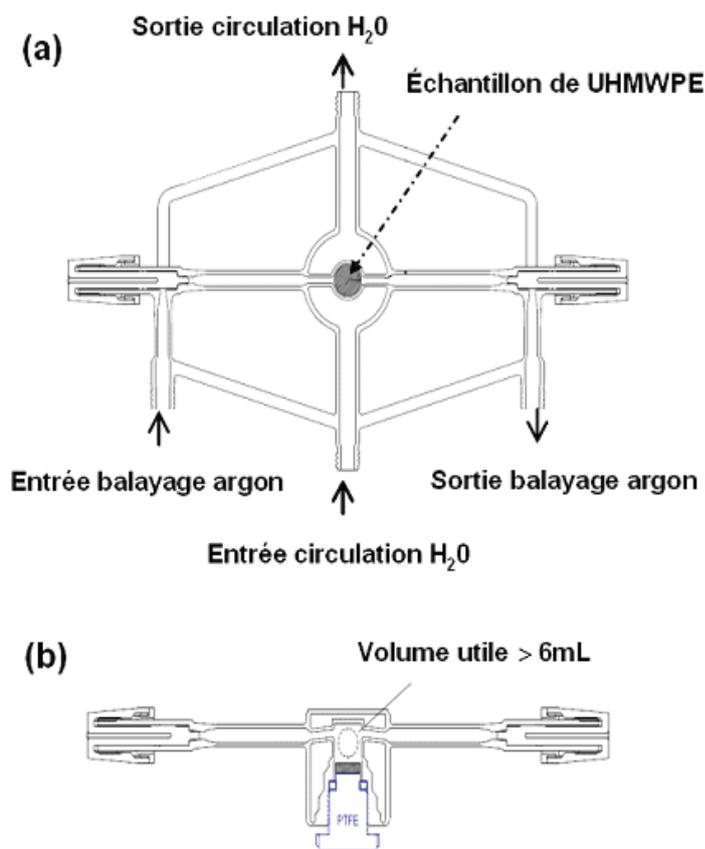


Figure 3.4. Dispositif expérimental utilisé pour les réactions d'irradiation thermostatées ; (a) : vue du dessus, (b) vue latérale.

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.

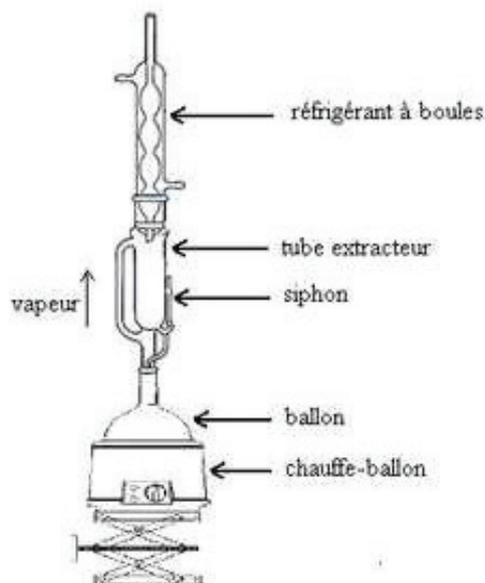


Figure 3.5. Schéma d'un extracteur de Soxhlet.

| 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).

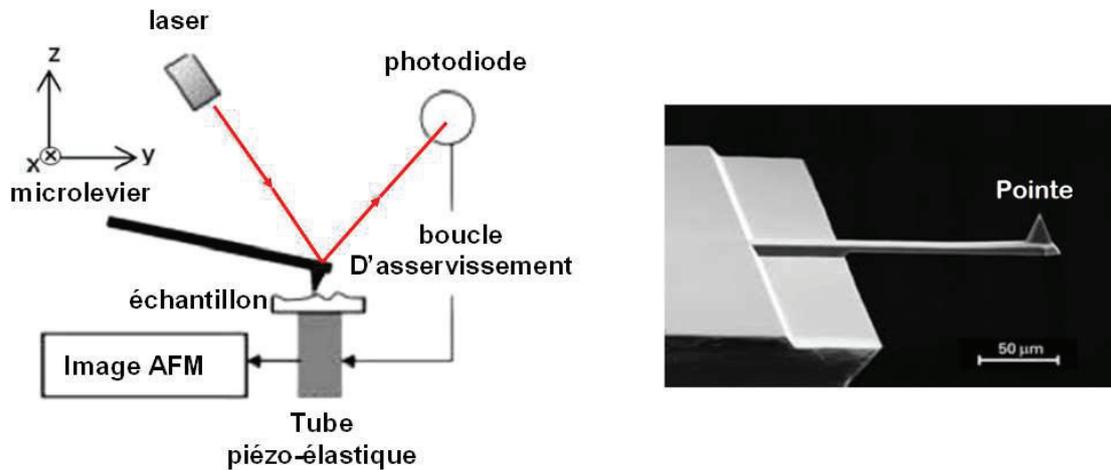


Figure 3.6. Gauche : Les principaux éléments du microscope à force atomique (AFM). Droite : Image MEB d'un micro-levier et de sa pointe.

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 φ 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 ($h = Z - F/K$).

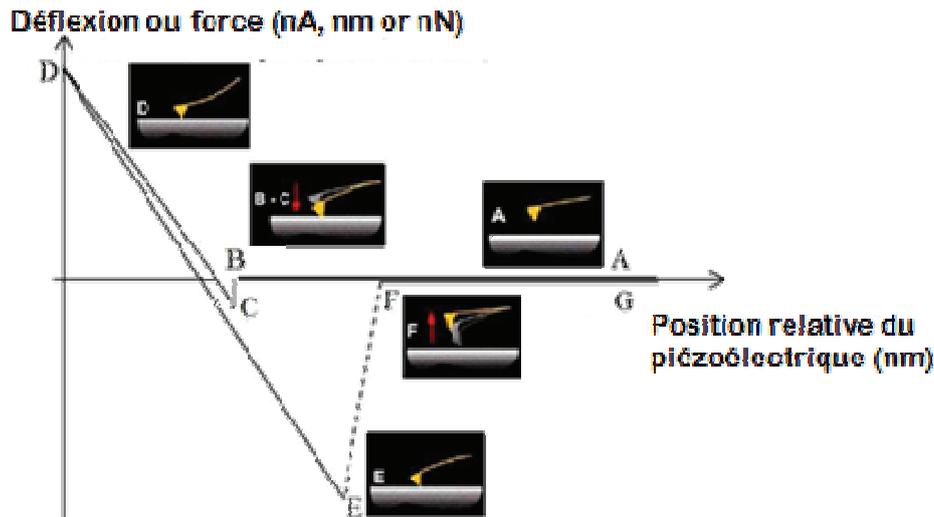


Figure 3.7. Représentation d'une courbe force- distance AFM typique (d'après AZoNano information, 2012).

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:

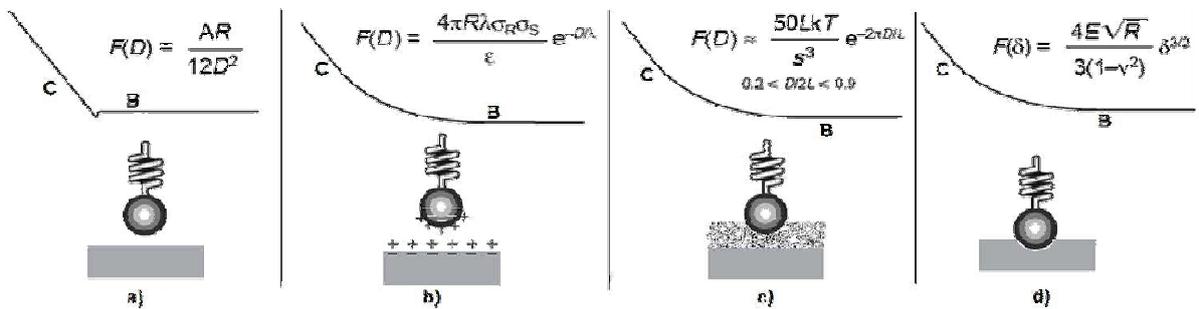
- la portion de courbe située entre le point D et le point E correspond au maintien en compression du contact « levier – surface testée ». Cette portion de courbe n'est pas toujours identique à la portion C – D, car elle est influencée par les forces d'adhésion entre la pointe et la surface, et parce 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 _R | Surface-charge density of sphere |
| k | Boltzmann's constant | ε | Dielectric of the medium | σ _S | 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 _L | Surface energy of the liquid | τ ₀ | 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.

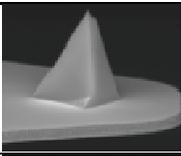
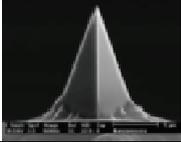
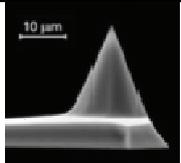
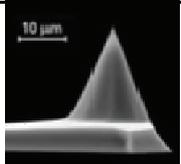
| Référence | Vue MEB pointe | Type de levier | Longueur (μm) | Raideur K (N/m) | Résonance (kHz) | Forme pointe (demi-angle °) | Rayon (nm) |
|-----------|---|----------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|------------|
| SNL |  | triangulaire | 205 | 0.12 | 23 | NC | 2 |
| PPP-NCLR |  | poutre | 225 | 48 | 190 | Pyramide (25°) | 10 |
| CSC21 |  | triangulaire | 110 | 2 | 105 | Conique (15°) | 20 |
| CSC11 |  | triangulaire | 200 | 0.35 | 28 | Conique (15°) | 20 |
| MFP-11100 |  | poutre | 125 | 40 | 300 | Pyramide (15°) | 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 : μ 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 δ 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.

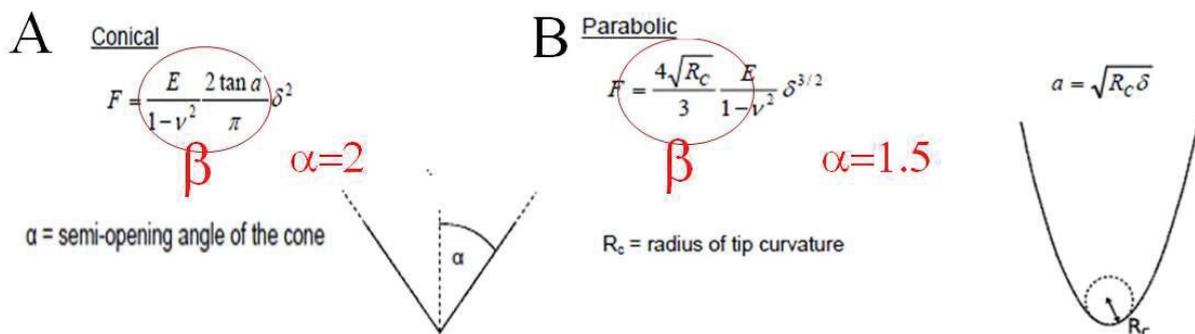


Figure 3.9. Force F d'un contact de Hertz dans le cas des deux principales géométries pouvant modéliser une expérience d'indentation par AFM :

A) cône-plan, B) sphère-plan. Le préfacteur β et l'exposant α 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 δ est la distance indentée, a est le demi-angle au sommet du cône (voir Tableau 3.2) et ν 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 δ 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 δ^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, $F = \beta \cdot \delta^\alpha = K(d - d_0) = K(Z - Z_0 - \delta)$

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

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

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

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 α pas de β .

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

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 ~ 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 μ 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

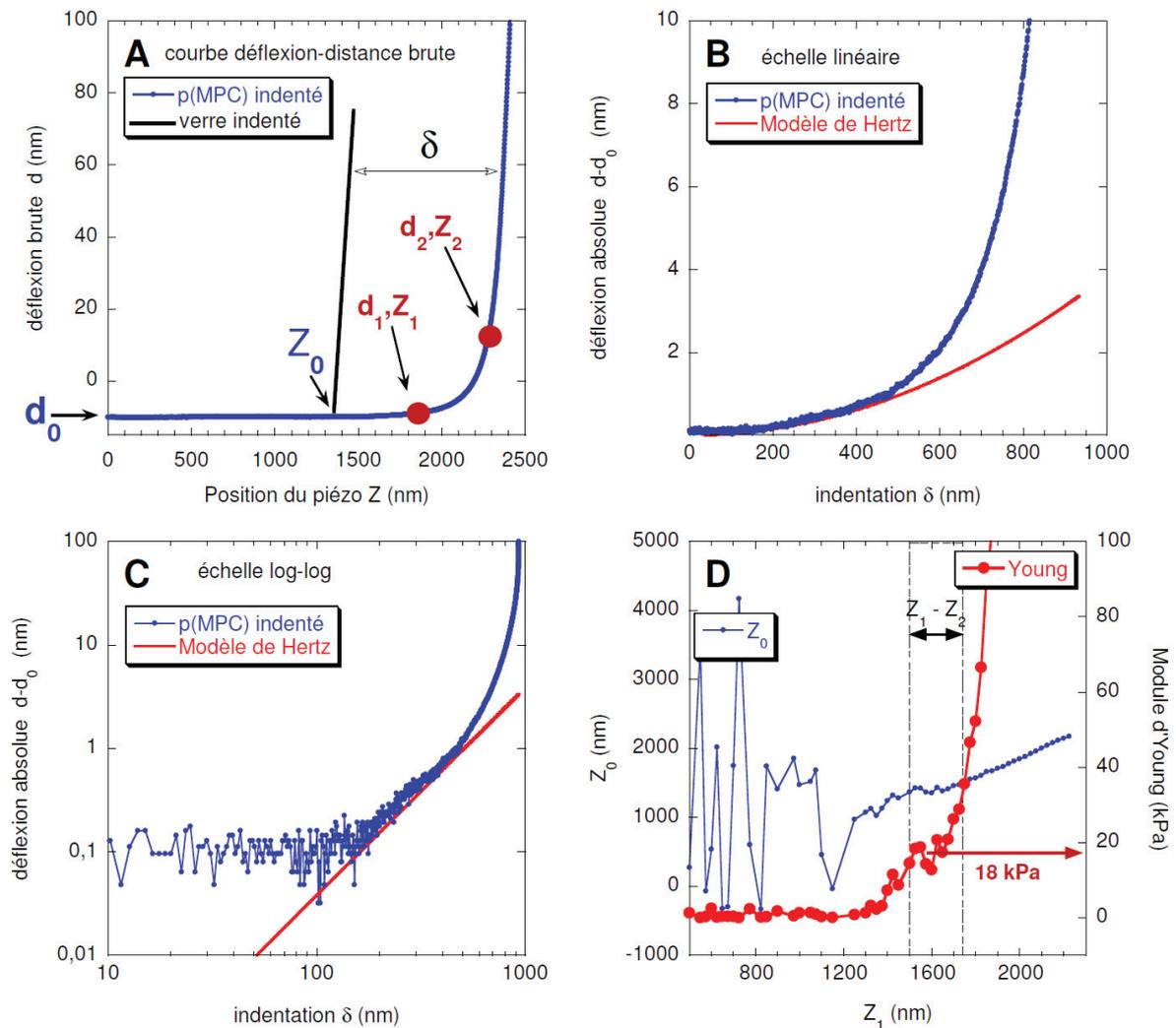


Figure 3.10. Exemples de mesure déflexion-distance sur une couche de p(MPC) adsorbée sur UHMWPE et sondée avec une pointe CSC11 de raideur mesurée $K=0.81$ nN/nm. (A) Courbe brute déflexion d – distance Z (points bleus pour le p(MPC)): le niveau de la ligne de base d_0

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 δ . (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 α,ω -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.

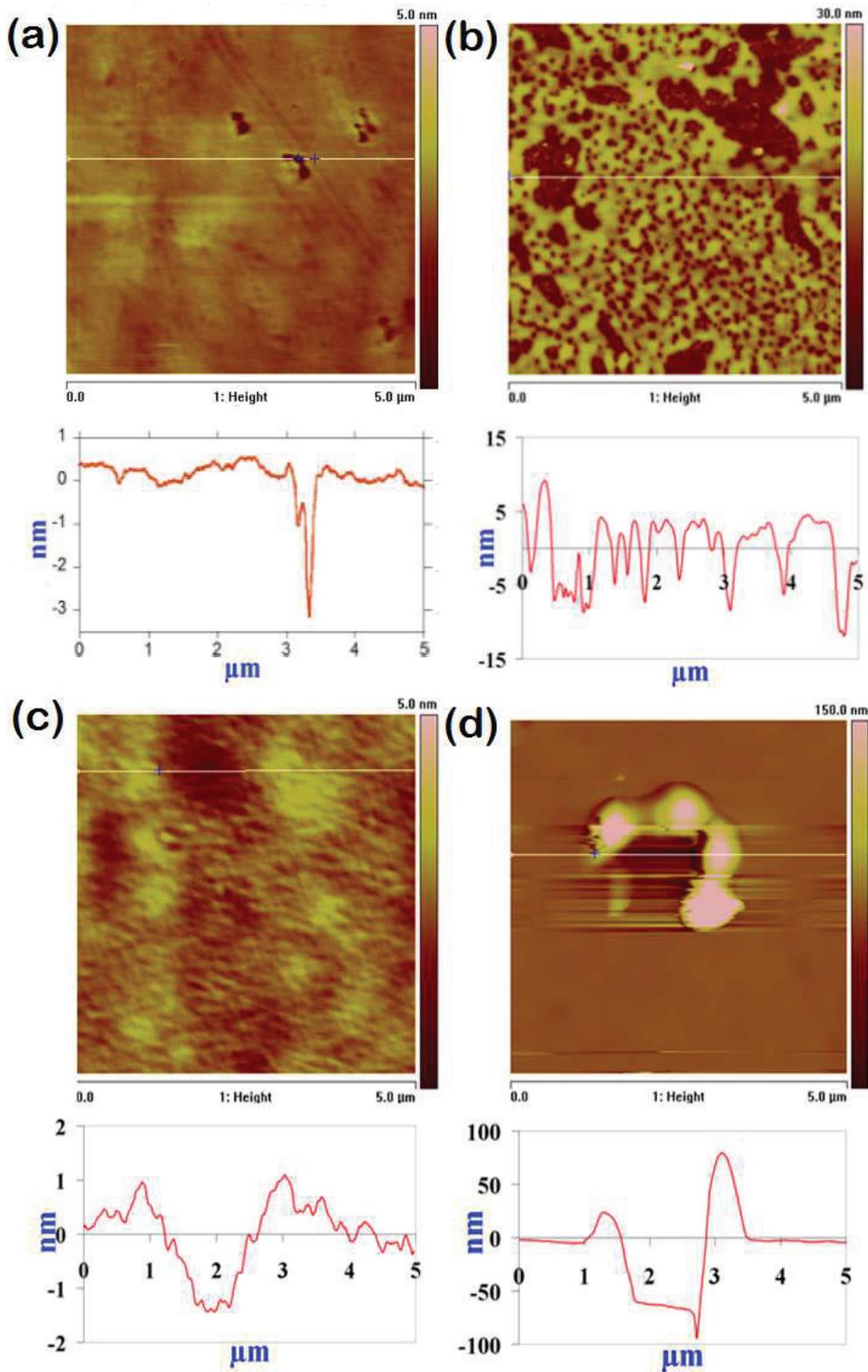


Figure 3.11: (a) Image AFM dans l'eau de la surface de verre plane non-modifié. (b)-(d) Images de la couche p(MPC) greffée sur cette même surface de verre: (b) à l'humidité ambiante (imagerie dans l'air), (c) dans l'eau pure, et (d) dans l'eau pure après avoir « grattée » la couche de p(MPC) sur la zone 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.

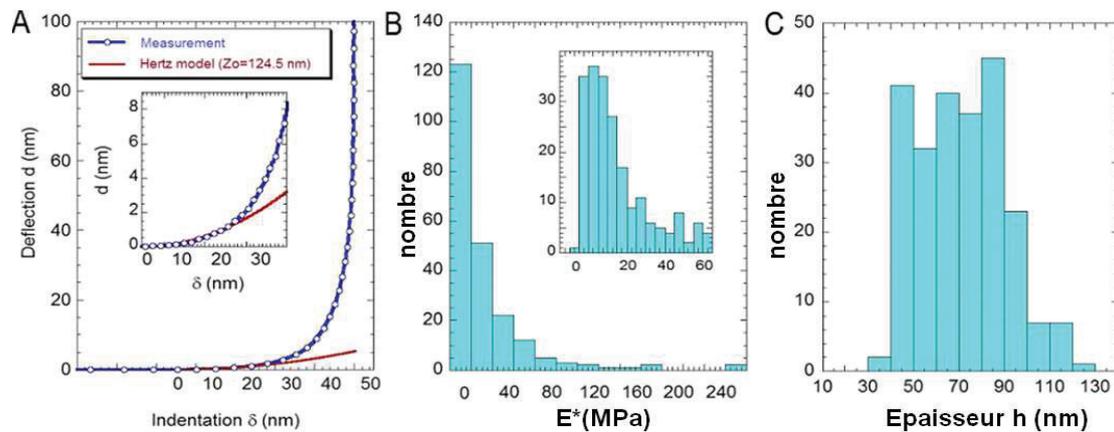


Figure 3.12: Expérience de nano-indentation d'une couche de p(MPC) greffée sur une surface de verre plane lisse par AFM dans l'eau. (A) Courbe typique déflexion-indentation (bleu) avec le meilleur ajustement à l'aide du modèle de Hertz (ligne rouge). Encart: agrandissement sur la partie initiale de la 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, θ 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 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 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).

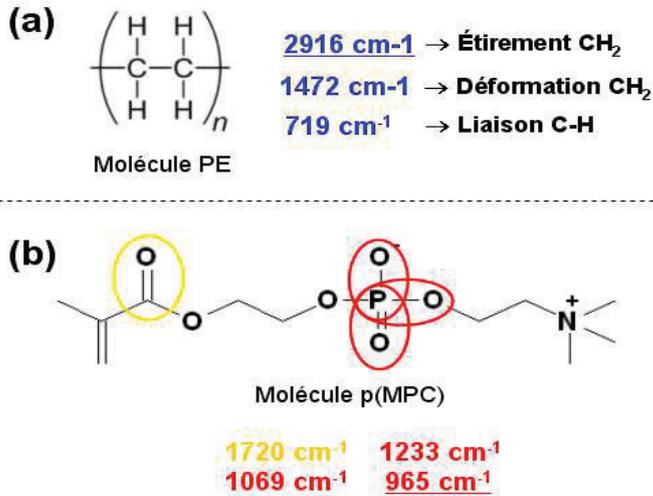


Figure 3.13 Raies caractéristiques du UHMWPE et p(MPC) [Chen'04] [Kyomoto'07a ;07b ;08 ;10].

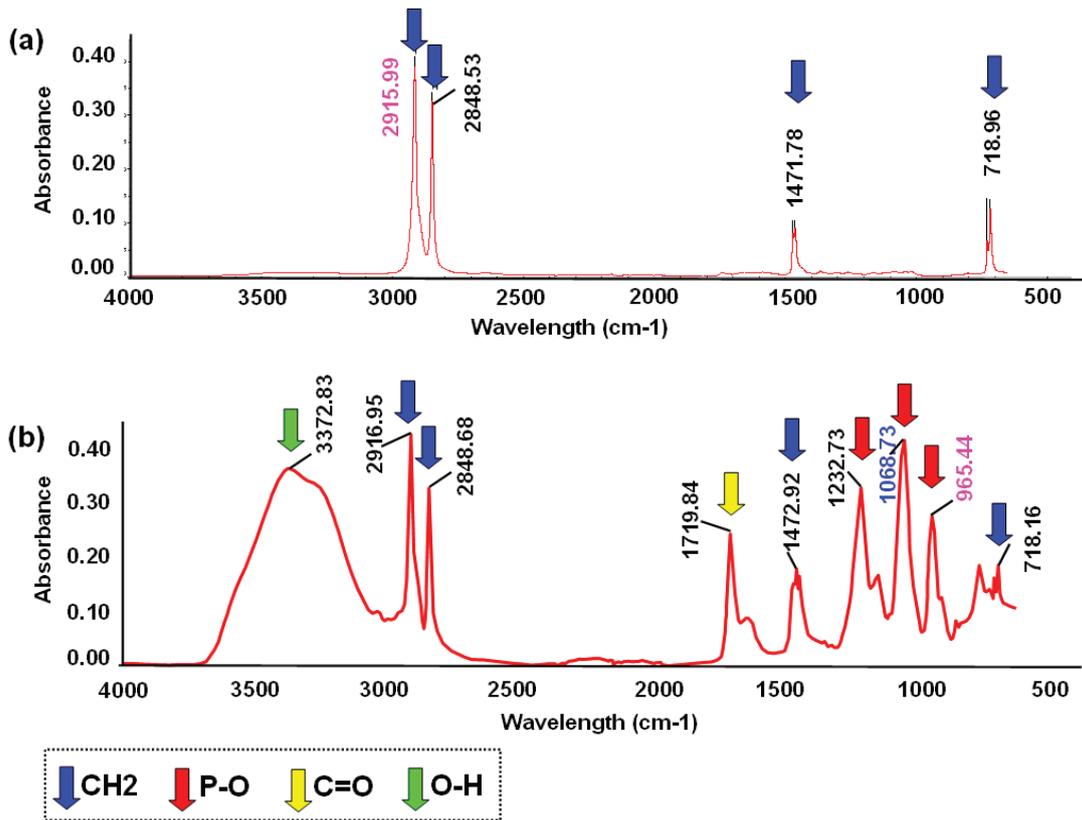


Figure 3.14 : Spectre IR du UHMWPE et du UHMWPE greffé par du p(MPC) en réflexion.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 500 cm⁻¹ (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 -CH₂. Les vibrations à ces fréquences correspondent à l'étirement des molécules CH₂ et de leur déformation. Les raies à faibles fréquences (720-730 cm⁻¹) 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 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 cm^{-1} . Ainsi, le p(MPC) est caractérisé par quatre raies principales. La raie caractéristique choisie pour l'analyse suivante est à 965cm^{-1} (Fig 3.14b).

Notons que la raie à 3383 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 965cm^{-1} /raie UHMWPE à 2916 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° . 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.

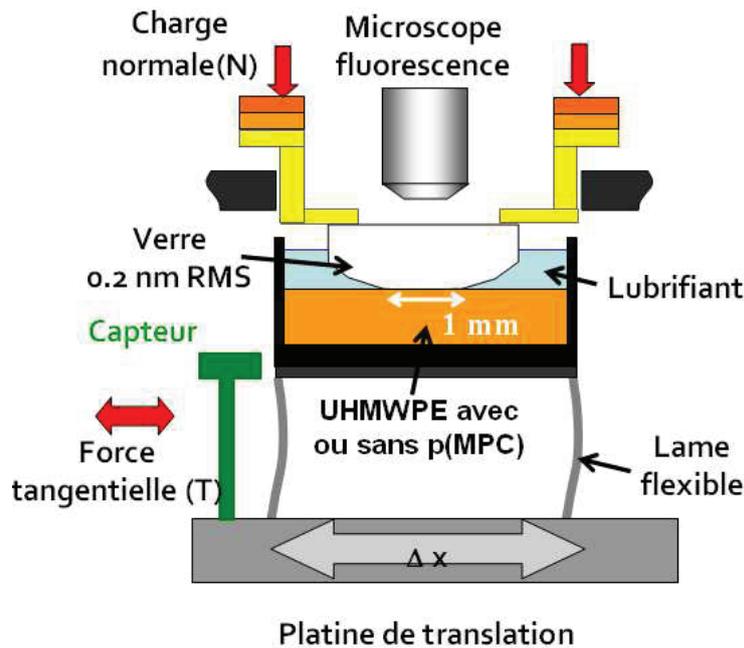


Figure 3.15. Schéma du tribomètre utilisé durant cette thèse constitué au centre de deux surfaces en cisaillement l'une par rapport à l'autre baignant dans un milieu liquide (c'est la surface inférieure en UHMWPE qui est mobile), de lames flexibles pour mesurer la force tangentielle en bas, d'un contrôle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

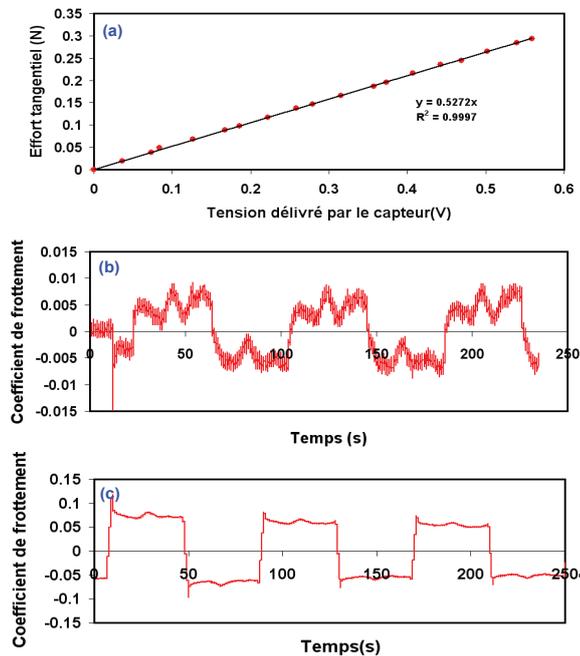


Figure 3.16. (a) Courbe d'étalonnage de mesure de la force tangentielle ; (b-c) Extraits de la courbe de frottement pour les contacts UHMWPE-g-p(MPC)/verre et UHMWPE/verre en présence solution saline physiologique (premières 250 secondes de frottement).

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).

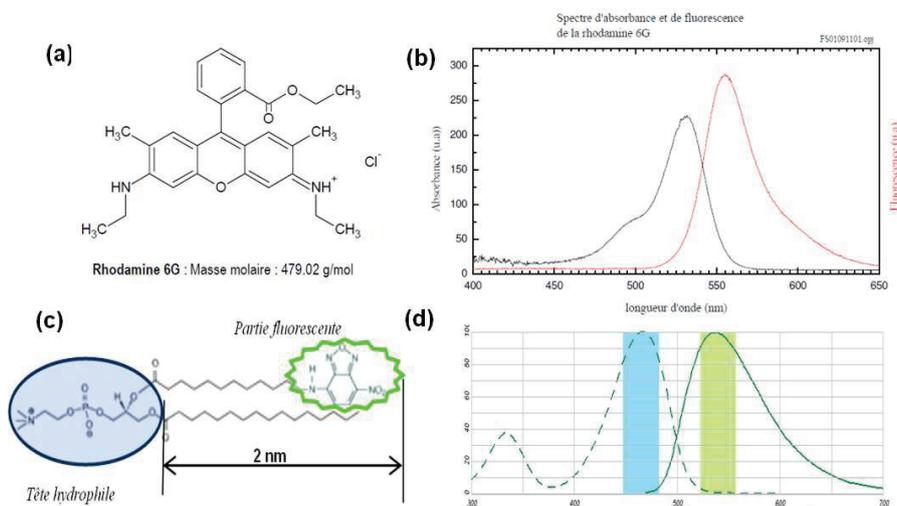


Figure 3.17. Principaux fluorophores utilisés. (a)-(b) Rhodamine 6G : (a) structure et (b) Spectre d'excitation (ligne bleu) et d'émission (ligne rouge) montrant un maximum vers 530 nm et 555 nm respectivement. (c)-(d) Phospholipide fluorescent NBD-PC portant une tête polaire choline (en bleu) et un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

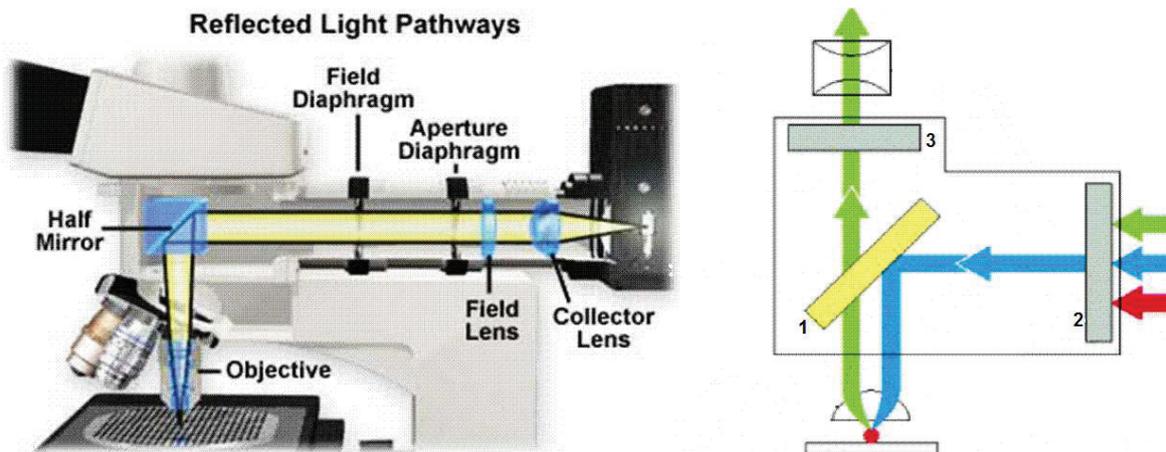


Figure 3.18. Schéma du trajet optique sur un microscope optique droit conventionnel (type épifluorescence). (Gauche) Trajet lors de l'excitation de l'échantillon montrant l'anatomie du microscope. (Droite). Trajet de l'excitation (bleu) et de l'émission (vert) de fluorescence : le miroir dichroïque « 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).

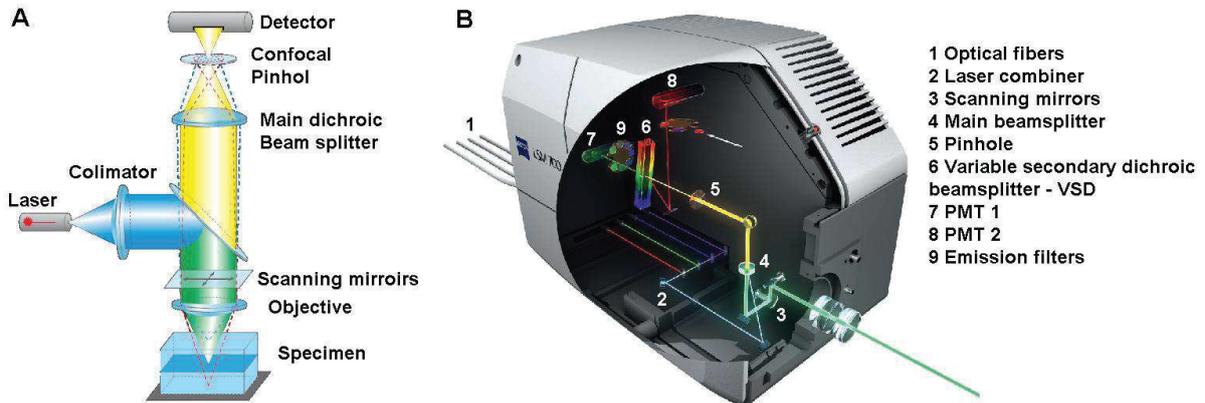


Figure 3.19. (A) Schéma du trajet optique de l'illumination laser sur un microscope droit Zeiss avec tête confocale LSM 700, (B) Trajectoire des photons dans la tête confocale.

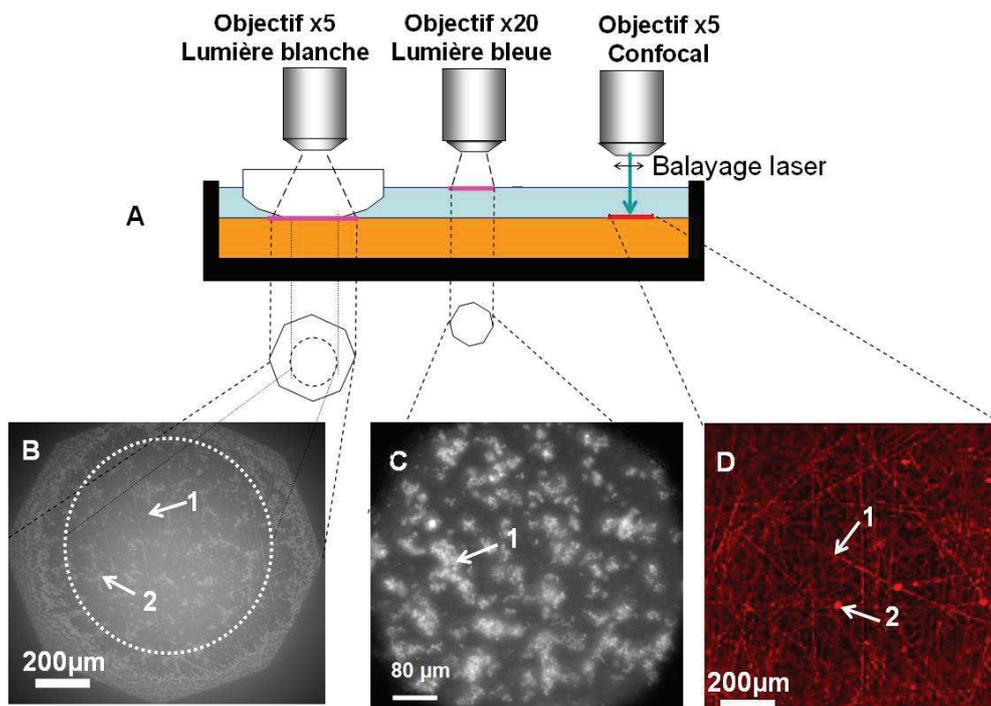


Figure 3.20. A) Schéma des différents types de visualisation. B) Visualisation en lumière blanche avant frottement d'un contact UHMWPE / verre en présence de solution saline physiologique. C) Visualisation en lumière bleue du lubrifiant - fluide synovial reconstitué contenant de phospholipide fluorescent 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).

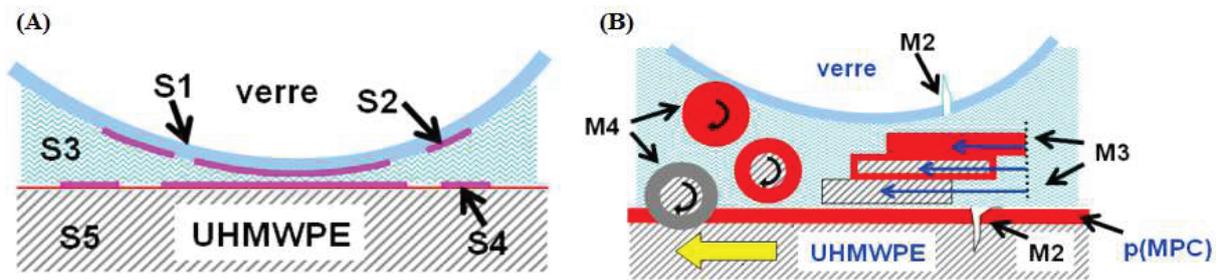


Figure 3.21. A) Analyse des composants du contact tribologique. B) Analyse des mécanismes d'accommodation de vitesse.

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).

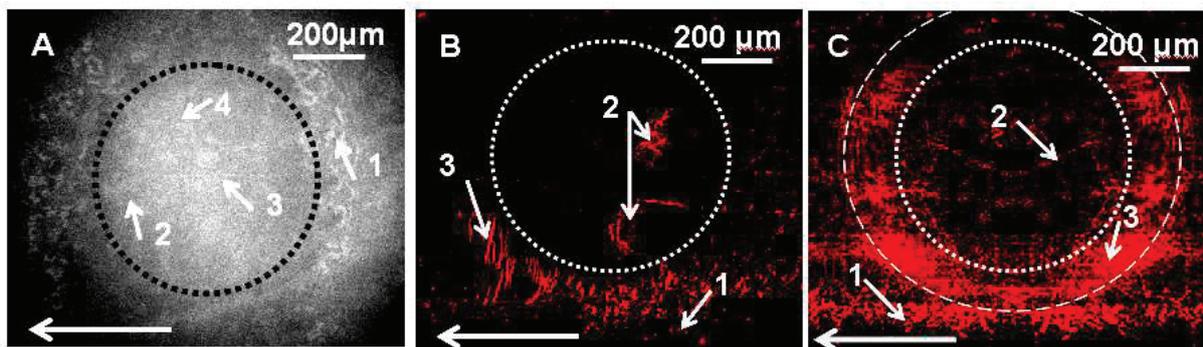


Figure 3.22. Visualisation du contact au cours du frottement d'un contact UHMWPE greffé avec p(MPC) / verre en présence de solution saline physiologique (les cercles en pointillés fins correspondent aux parties en contact). A) Visualisation en lumière blanche. B) - C) Visualisation en microscopie confocale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

Chapitre 4:

Caractérisation physico-chimique multi-échelle d'implants rugueux fonctionnalisés avec p(MPC)

Dans ce chapitre, nous présentons les premiers résultats concernant les modifications des propriétés physico-chimiques du polyéthylène UHMWPE induites par le greffage de couches polymères biocompatibles de p(MPC) portant des groupements de type phospholipidique. La difficulté pour bien caractériser ces couches réside dans la grande rugosité du substrat PE (souvent plus rugueux que l'épaisseur de la couche). Différents types de caractérisation ont donc été réalisées pour connaître les propriétés (rigidité, épaisseur, homogénéité) de cette couche avant frottement : mesures d'angle de contact, spectroscopie EDX, imagerie ESEM et confocale sur cryocoupes, microscopie à force atomique (AFM) en mode imagerie et en mode spectroscopie de force (mesures de nano-indentation). Ces caractérisations multi-échelles (de l'échelle nanométrique à l'échelle micro- et millimétrique) démontrent la présence d'une couche hydrophile assez épaisse de polymère (0.5-6 μ m).

Tous les résultats présentés dans ce chapitre concernent un seul type d'échantillon, le UHMWPEab-g-p(MPC) c'est-à-dire du UHMWPE fonctionnalisé par le p(MPC) après dépôt de photoamorceur (Bp) en surface (voir chapitre 3, paragraphe 3.2.3.1). Le greffage a été réalisé en utilisant la pièce de verrerie double enveloppe décrite au chapitre 3, permettant de maintenir la température aux alentours de 25°C. Le nettoyage des échantillons après greffage est de type I (i.e., sans Soxhlet, voir chapitre 3, paragraphe 3.2.3.3)

4.1 Morphologie et topographie des surfaces UHMWPEab-g-p(MPC)

La morphologie des surfaces UHMWPE avant et après greffage p(MPC) a été analysée par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) en mode d'électrons secondaires à 5% d'humidité relative (Fig. 4.1, vue de dessus) et par microscopie à force atomique (AFM) dans l'air (~35% d'humidité ambiante) ou complètement immergé dans l'eau ultra pure (Fig. 4.2).

Par rapport à la référence de UHMWPE qui est constituée d'écailles assez anguleuses (Fig. 4.1a), la surface de UHMWPEab-g-p(MPC) présente des domaines avec des formes arrondies et agrégées d'environ 5 μm de taille (flèche 1 sur la figure 4.1b), qui apparaissent assez claires et qui semblent plus hautes que le reste de l'échantillon, qui apparaît lui plus sombre (flèche 2 sur la figure 4.1b).

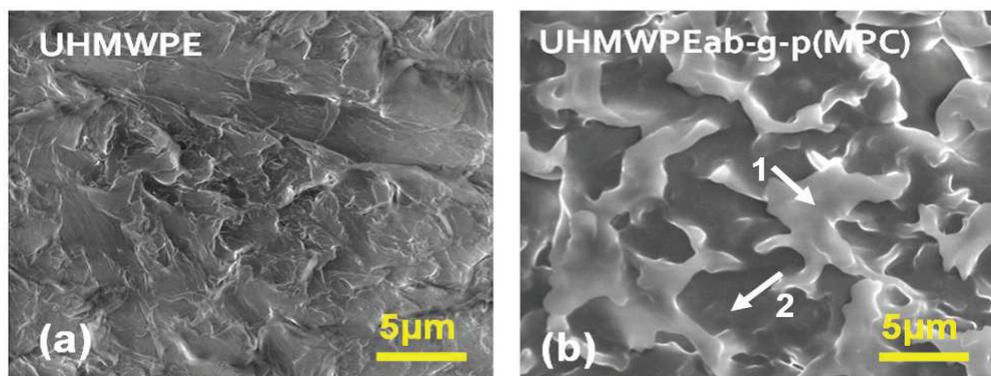


Figure 4.1: Images ESEM à 5% d'humidité relative (tension appliquée de 10KV). (a) UHMWPE et (b) UHMWPEab-g-p(MPC). En (b), les flèches pointent vers des zones claires et sombres qui sont interprétées comme des zones plus ou moins épaisses à partir de l'analyse EDX discutée dans le texte.

La Figure 4.2 présente la topographie AFM en mode « tapping » à deux échelles différentes (40 μm et 10 μm) et les profils verticaux correspondants (en dessous de chaque image) d'échantillons de UHMWPE nu (Fig 4.2.a-b) et greffé (UHMWPEab-g-p(MPC)) (Fig. 4.2c-d). La rugosité de la surface du UHMWPE nu est très élevée, avec de fréquentes distances verticales entre les pics et les vallées supérieures à 2-3 μm sur une image 40x40 μm^2 (Fig. 4.2a). Sur une échelle plus petite (Fig. 4.2b), on mesure une rugosité RMS très grande (RMS=485 nm sur des images de 10x10 μm^2). Cette valeur est assez proche de celle mesurée sur une plus grande portion de l'échantillon (1.7 mm) par profilométrie optique (Ra~550nm, équivalent à une valeur RMS~670 nm). C'est une valeur réaliste par rapport à celle des implants réels [Documentations : Transysteme].

La rugosité de la surface de l'échantillon UHMWPE greffé (UHMWPEab-g-p(MPC)) dépend des conditions de travail (humidité ambiante ou immersion dans l'eau ultra pure). À grande échelle, les images de la surface greffée n'ont pas pu être obtenues à cause des grandes dérives de la pointe AFM, dérives probablement dues à un dépôt de p(MPC) sur la pointe lors du balayage. À petite échelle, la surface apparaît toujours très rugueuse dans l'air, mais elle est beaucoup plus lisse dans l'eau pure : rugosités RMS d'environ 450 nm et 14 nm respectivement (Fig. 4.2c-d). Cette couche de p(MPC) s'est probablement réorganisée du fait des changements de conditions de travail. Dans l'eau ultra pure, la rugosité de la couche

p(MPC) ne semble donc pas suivre celle du substrat et il semble que les vallées du UHMWPE (Fig. 4.2.a) ont été couvertes par du p(MPC). Cependant, dans l'eau, on ne peut exclure un artefact d'imagerie étant donné que ces couches de p(MPC) sont très molles.

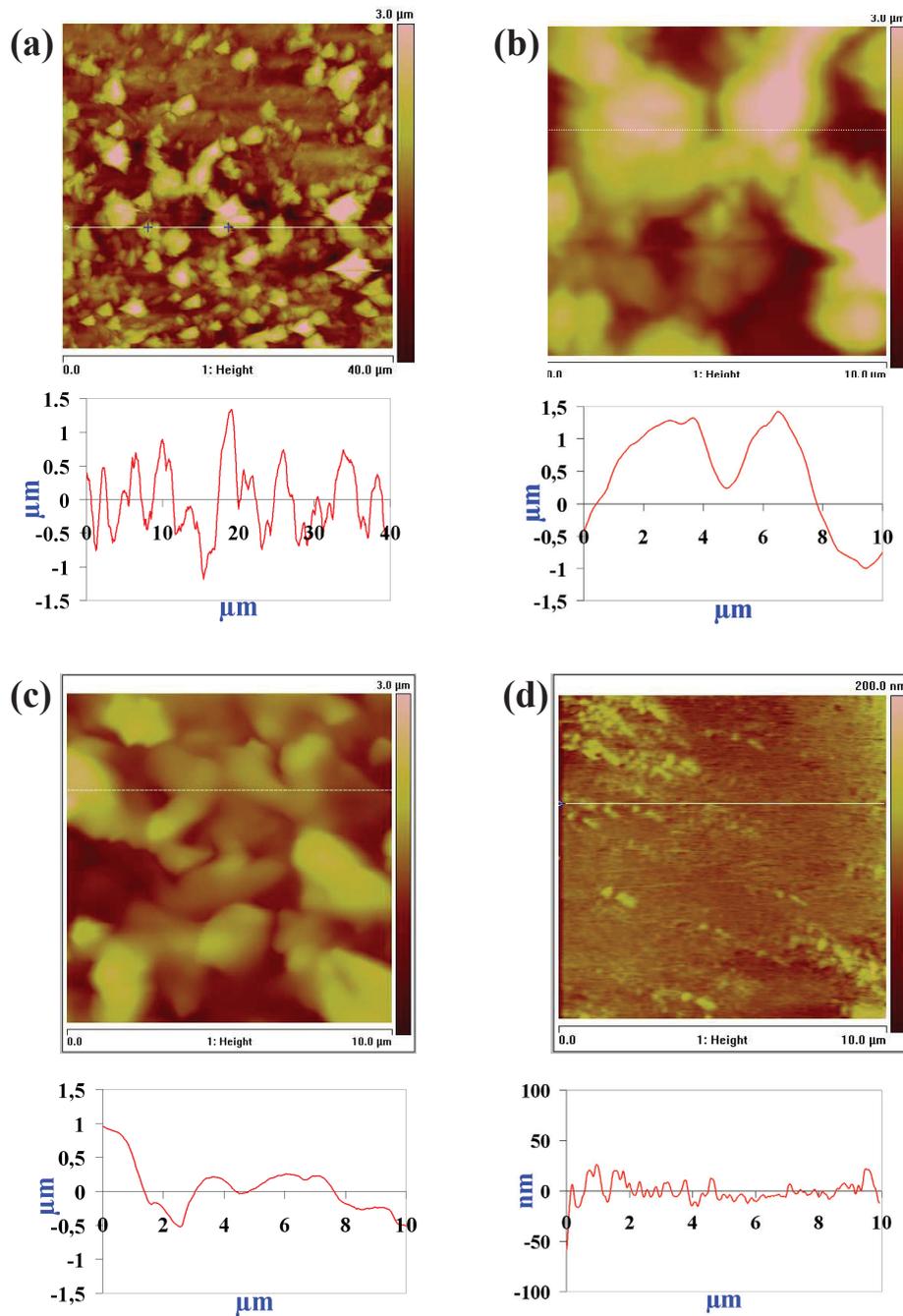


Figure 4.2: Images AFM pour deux types d'échantillons à deux échelles différentes (40 μm et 10 μm) et profils de rugosité correspondant à différentes conditions de travail: UHMWPE dans l'air (a et b), UHMWPEab-g-p(MPC) dans l'air (c) et UHMWPEab-g-p(MPC) dans l'eau ultra pure (d).

En conclusion, ces analyses morphologiques et topographiques indiquent une très grande rugosité du substrat UHMWPE (rugosité RMS~0.5 μm). Sa morphologie change radicalement après greffage p(MPC) ce qui suggère une couverture presque complète du substrat avec une couche p(MPC) d'une épaisseur au moins aussi grande. Les images ESEM montrent également une certaine hétérogénéité de surface avec des zones claires et sombres qu'on peut interpréter comme des zones plus ou moins épaisses. Nous allons essayer de vérifier cette hypothèse dans la suite de ce chapitre.

4.2. Analyse physico-chimique de surface

4.2.1. Analyse de mouillabilité

Les valeurs des angles de contact statiques avec des gouttes d'eau ultra-pure sur les surfaces nues et greffées sont les suivantes: $154 \pm 5^\circ$ pour le UHMWPE nu et $51 \pm 5^\circ$ pour le UHMWPEab-g-p(MPC) (moyenne \pm écart-type) (Figure 4.3). Ces valeurs sont très reproductibles d'un endroit à l'autre de l'échantillon, et pour divers échantillons. La valeur pour le polyéthylène nu est très élevée par rapport à des valeurs rapportées dans la littérature pour des échantillons UHMWPE plus lisses (entre 72° et 90° , voir Moro *et al* [Moro'04]). Cette valeur élevée est due à une combinaison de l'hydrophobie intrinsèque du polymère et à la rugosité élevée du substrat, ce qui génère une surface dite « super-hydrophobe » [Bocquet'11]. Le p(MPC) greffé augmente nettement l'hydrophilie (l'angle de contact passe de 150° à 50°). Ceci confirme que le p(MPC) hydrophile a été greffé avec succès sur les surfaces de UHMWPE.

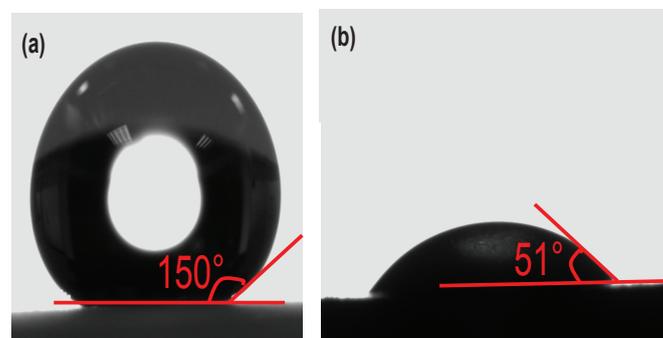


Figure 4.3 : Angles de contact statiques avec l'eau ultra-pure. (a) UHMWPE; (b) UHMWPEab-g-p(MPC).

4.2.2. Analyse dispersive en énergie (spectroscopie EDX couplée à l'ESEM)

Afin d'élucider la composition chimique des échantillons exposés au MPC, nous avons réalisé des analyses élémentaires EDX couplée à l'imagerie ESEM. Ces analyses ont été faites de manière ponctuelle, avec une statistique d'environ 10 points de mesure sur une surface totale de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. Par ailleurs, il est important de noter que dans les conditions opératoires utilisées, l'épaisseur maximale sondée pour chaque échantillon peut aller jusqu'à $5 \mu\text{m}$. Sur le UHMWPE nu, seul le carbone ainsi que de l'oxygène ont été détectés. L'origine

de l'oxygène reste obscure, et peut correspondre à des additifs présents initialement dans l'échantillon (comme des stabilisants), ou encore être due à la faible quantité d'eau présente dans la chambre ESEM (les observations ont été réalisées avec 5% d'humidité). Dans tous les cas, le phosphore n'est pas détecté. En ce qui concerne l'échantillon photoirradié en présence de MPC, le phosphore est clairement mis en évidence sur différentes zones sondées (zones claires et sombres représentées par les flèches sur la Figure 4.1b). Par ailleurs, le rapport massique du taux de phosphore rapporté au taux de carbone a été calculé sur les zones claires et sombres : les zones claires présentent un rapport plus élevé ($P/C = 0.053 \pm 0.013$ w/w) que les zones sombres ($P/C = 0.031 \pm 0.008$ w/w). Cette différence correspond vraisemblablement à une différence d'épaisseur de la couche p(MPC).

En effet, un échantillon de surnageant de p(MPC) polymérisé récupéré depuis le milieu réactionnel a également été analysé par EDX, et présente un rapport P/C plus important ($P/C = 0.221 \pm 0.019$ w/w), proche de la valeur théorique attendue calculée à partir de la structure chimique du p(MPC) ($(P/C)_{\text{calculé}} = 0.223$ w/w). La comparaison de cette valeur avec celles déterminées pour l'échantillon greffé (zone claire ou sombre) montre que le carbone est plus détecté dans ce dernier cas, et confirme qu'une grande partie du substrat UHMWPE est également sondé lors de l'analyse, c'est-à-dire que les couches de p(MPC) sont en général inférieures à la profondeur de 5 μm sondée par la technique.

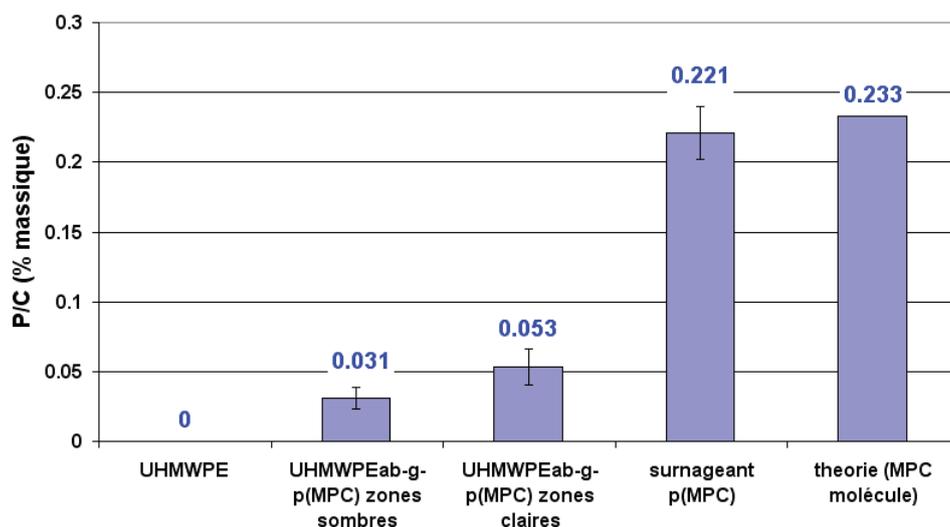


Figure 4.4. Analyses EDX de divers échantillons, représentés en rapport massique P/C

4.2.3. Analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La Figure 4.5 présente les agrandissements des spectres XPS relatifs au C1s, O1s, N1s et P2s des échantillons UHMWPE nu et UHMWPEab-g-p(MPC). Sur ces deux échantillons, un pic important a été observé à 285 eV, zone caractéristique du carbone. Par ailleurs, de l'oxygène est détecté sur les 2 échantillons à 532 eV ; ainsi, même l'échantillon UHMWPE nu présente de l'oxygène à hauteur de 10% (atomique), sur une gamme d'épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres. Toutefois, la détection d'azote (à travers le pic à 402 eV) et de phosphore (à travers le pic à 133 eV) uniquement sur le spectre relatif à l'échantillon photoirradié en présence de MPC confirment la présence du groupement phosphorylcholine provenant de l'unité MPC.

Le tableau 1 rassemble les pourcentages atomiques relatifs à chaque élément pour les deux types de substrats, ainsi que la composition relative attendue pour du PMPC calculée à partir de sa structure chimique. La comparaison des compositions entre l'échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) et les valeurs attendues pour le p(MPC) montrent des différences significatives (taux d'azote et phosphore plus faibles qu'attendus, rapport C/N et O/N plus importants) ; du fait de l'épaisseur maximale sondée par la technique (max 10 nm) et des résultats observés par microscopie (partie 4.2), il est peu probable que les différences observées d'un point de vue semi-quantitatif soient attribuées au fait que le substrat UHMWPE est également sondé comme c'est le cas en EDX. Ainsi, il est plus probable que ces échantillons aient subi une pollution accidentelle par des éléments carbonés oxygénés, pollution souvent observée lors d'analyses par XPS (et rapportée comme « adventitious carbon » dans la littérature anglo-saxonne). Ces résultats montrent que l'analyse semi-quantitative par XPS est difficile et ne sera pas discutée plus avant.

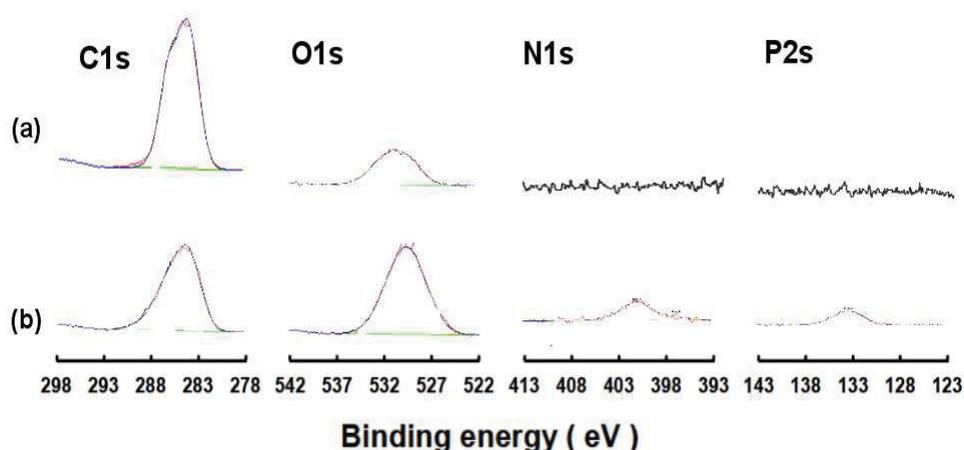


Figure 4.5. Analyse élémentaire par XPS du UHMWPE non greffé (a) et du UHMWPEab-g-p(MPC) greffé (b).

| Echantillons (%) | C | O | N | P | Si |
|------------------------|-------|-------|------|-----|------|
| UHMWPE nu | 88.87 | 9.22 | 0 | 0 | 0 |
| UHMWPEab-g-p(MPC) | 65.32 | 25.67 | 2.97 | 2.8 | 3.24 |
| Théorie MPC (molécule) | 57.9 | 31.6 | 5.3 | 5.3 | 0 |

Tableau 1 : Pourcentages atomiques relatifs à chaque élément pour deux types de substrats analysé par XPS, ainsi que la valeur théorique du p(MPC) calculée à partir de sa structure chimique.

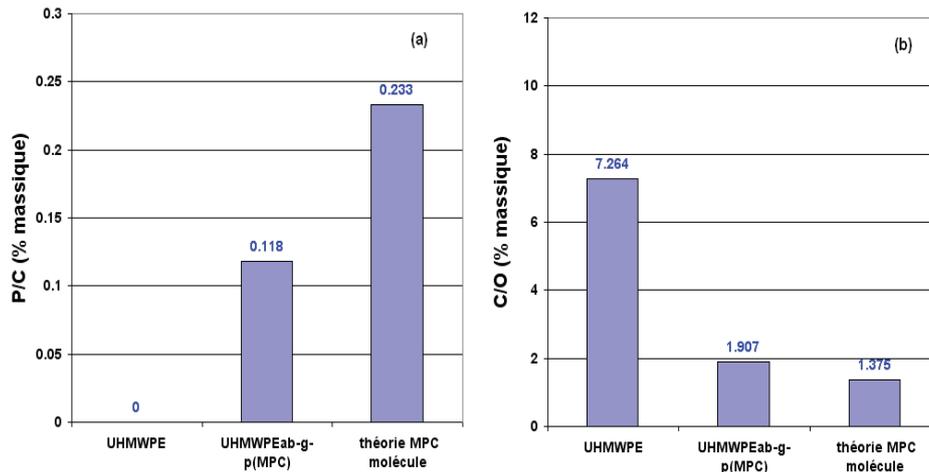


Figure 4.6. Analyses XPS de divers échantillons, représentés en rapport massique P/C (a) et C/O (b).

4.2.4. Analyse par Spectroscopie infrarouge ATR FTIR

L'analyse par spectroscopie infra-rouge en mode ATR a également été entreprise sur les différents échantillons. Elle permet de confirmer la présence de MPC à la surface du substrat UHMWPE greffé, à travers les pics à 1720 cm^{-1} (caractéristique du groupement carbonyle C=O) et des pics à 965 cm^{-1} , 1069 cm^{-1} et 1233 cm^{-1} (caractéristiques des liaisons P-O et P=O). En effet, le spectre du substrat UHMWPE ne présente pas ces pics, du fait de sa structure chimique qui ne contient que des liaisons de types C-C et C-H.

En conclusion, les mesures d'angle de contact ainsi que les trois techniques d'analyse spectroscopique nous permettent de confirmer la présence de MPC sur la surface du substrat UHMWPE greffé. Par ailleurs, la résolution latérale de ces techniques sera par la suite mise à profit pour analyser différents endroits des surfaces après frottement ; par exemple, l'analyse par EDX permet de distinguer les composants chimiques des particules de frottement par mesure du rapport des masses de phosphore sur carbone (rapport P/C discuté précédemment), afin d'étudier la dégradation du 1^{er} corps (chapitre 5). L'analyse par XPS servira à vérifier la « résistance » chimique de la couche par liaison chimique (chapitre 4) après frottement. Par ailleurs, l'analyse par IR permet de comparer les échantillons greffés en fonction de divers paramètres expérimentaux (chapitre 6).

4.3 Estimation de l'épaisseur par nano-indentation AFM

Sur les substrats type polyéthylène, la technique dite "de grattage" appliquée à la mesure de la couche p(PMC) sur un substrat en verre (chapitre 3) ne peut être utilisée à cause de la très grande rugosité du substrat. L'utilisation de l'AFM comme un nano-indentateur a émergé comme une méthode très puissante pour déterminer les propriétés élastiques d'échantillons mous comme les cellules biologiques et/ou les films de polymères [Shulha'04] [Kovalev'04][Emilios'02]. Dans cette étude où nous sondons des films relativement fins de polymère, non seulement les mesures de module d'Young apparent E^* peuvent être

déterminées par les courbes force-indentation, mais l'accès à l'épaisseur de la couche est rendue possible lors de la même expérience. Les courbes force-indentation présentent deux régimes différents. A petites indentations, la courbe est parabolique comme le prédit le modèle de Hertz pour un indenteur conique. Mais, à partir d'une certaine distance d'indentation, elle augmente plus vite que la parabole et devient finalement verticale (Fig. 4.7a). La partie verticale indique que l'échantillon n'est plus indenté et se comporte comme un mur rigide. Ceci nous permet de calculer l'épaisseur h de la couche de p(MPC). La première partie parabolique nous permet d'estimer le module d'Young apparent E^* avec le modèle de Hertz. La valeur de Z_0 (origine absolue de l'indentation lorsque la pointe commence à entrer en contact avec la couche de polymère) a été calculée en utilisant la méthode des deux points établie par Domke et Radmacher [Domke'98] (voir chapitre 3).

Des centaines de courbes de forces ont été enregistrées en vue d'obtenir à la fois une estimation statistique de la reproductibilité locale des paramètres E^* et h . et/ou une estimation de l'hétérogénéité des échantillons lorsque les zones de mesures sont séparées de centaines de micromètres ou de millimètres. Les couches greffées sur UHMWPE sont épaisses (jusqu'à 2,5 μm d'épaisseur). La moyenne du module d'Young apparent E^* est d'environ 73 kPa et l'épaisseur de la couche h varie entre 400 nm et environ 2200nm (Fig. 4.7c-d). Ces mesures d'épaisseur sont très différentes de celles obtenues sur verre, car les conditions de greffage et de polymérisation sont différentes (voir chapitre 3). Ces mesures sont aussi très différentes de celles rapportées par l'équipe de Ishihara (50~100 nm) sur polyéthylène dans des conditions de greffage pourtant a priori comparables [Kyomoto' 07a; 07b; 08].

Les zones étudiées séparées d'une fraction de millimètre chacune et indiquées par des couleurs différentes sur les Fig. 4.7b-d présentent une grande hétérogénéité à la fois sur les valeurs du module d'Young apparent E^* et celles de l'épaisseur des couches h . Cette grande hétérogénéité pourrait s'expliquer par la grande rugosité du polyéthylène UHMWPE (elle aussi proche du micromètre) tout en gardant une surface supérieure du p(MPC) plus lisse. Un schéma de la structure de la couche greffée de p(MPC) sur surface rugueuse de UHMWPE est proposé sur la Fig. 4.8. Cette proposition est compatible à la fois avec l'imagerie AFM (en milieu liquide, la couche greffée est plus lisse que le substrat), les expériences d'indentation et sera confirmé par les visualisations directes par la tranche (voir ci-dessous).

La Figure 4.7b montre une relation inverse intéressante entre E^* et h : plus l'épaisseur est grande, moins la couche est rigide (E^* faible). Ceci pourrait indiquer un changement progressif de la densité de la couche de p(MPC) avec une région plus dense et plutôt rigide près de la surface de UHMWPE, et une région plus molle loin de la surface. Il faut noter que les plus grandes valeurs de rigidité mesurées sur couches greffées UHMWPEab-g-p(MPC) sont néanmoins nettement plus petites que celles obtenues sur verre (Voir chapitre 3, Fig. 3.12), mais le p(MPC) sur verre est aussi beaucoup plus mince. La grande rigidité de la couche de polymère greffée sur verre peut indiquer un autre type de structure, plus proche d'une brosse, que sur UHMWPE, où une polymérisation latérale a probablement lieu.

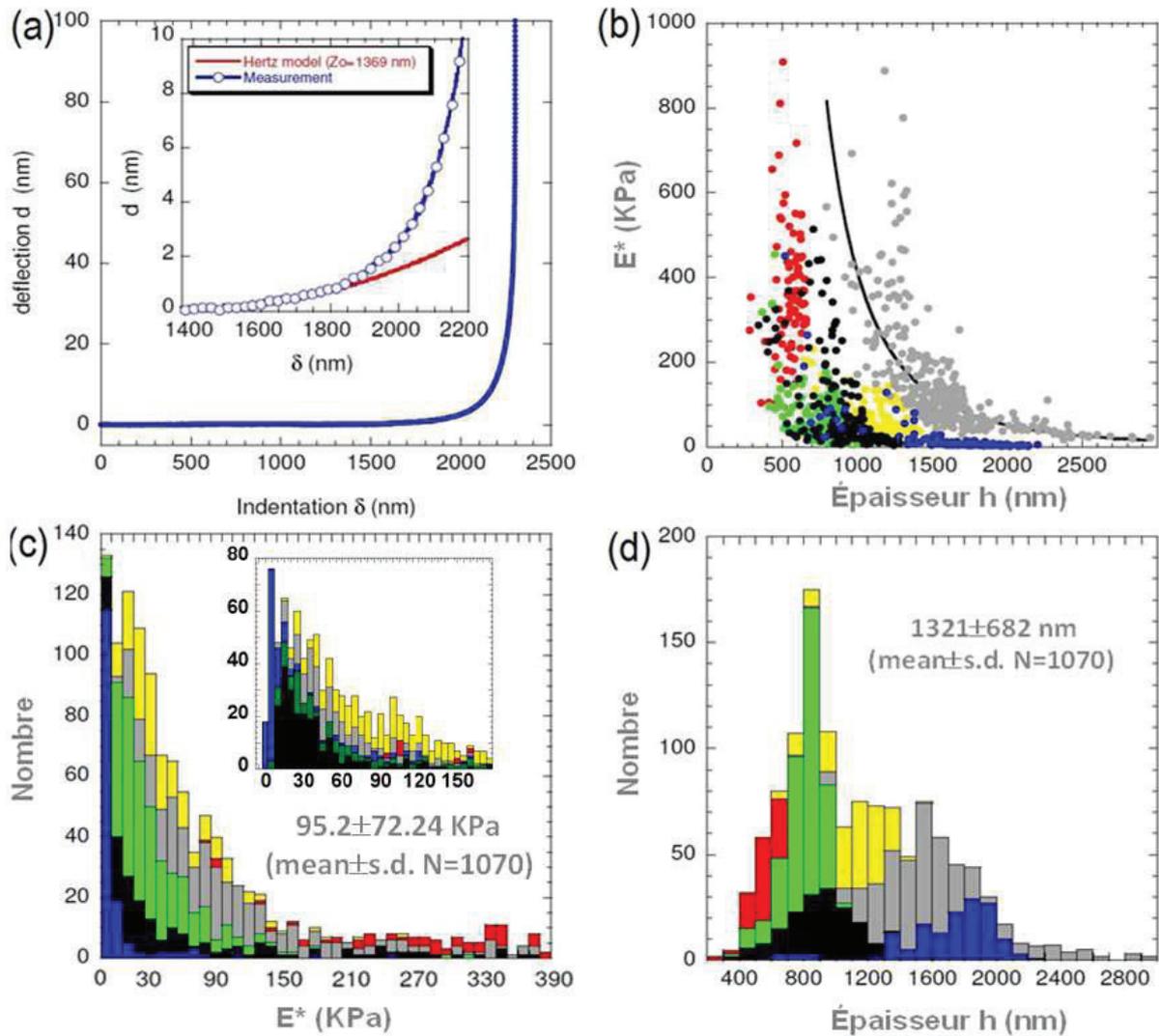


Figure 4.7: Mesures de nano-indentation des couches greffées de p(MPC) sur UHMWPE dans l'eau. (a) Courbe typique déflexion-indentation (relative) en fonction du déplacement (bleu) avec le meilleur ajustement à l'aide du modèle de Hertz (ligne rouge). L'origine absolue des indentations est à 1369 nm. Encart: zoom sur la partie initiale de la courbe de retrait. (c) - (d) Histogrammes du module d'Young apparent E^* et de l'épaisseur h de la couche résultant de l'analyse des centaines courbes d'indentation. Chaque couleur correspond à une région particulière séparée avec 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 400 et 2200 nm. (b) Le module d'Young apparent E^* et l'épaisseur h de la couche sont inversement corrélés: plus la couche est fine, plus le module d'Young apparent est élevé. La ligne continue est un guide pour l'œil ($E^* = 371 + 11 \cdot h^{-3}$ GPa).

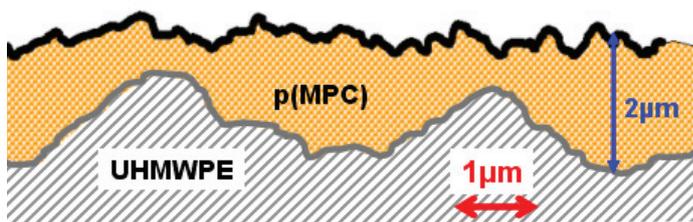


Figure 4.8: Hypothèse de la structure de la couche de p(MPC) sur des substrats rugueux de UHMWPE: l'interface supérieure de la couche de p(MPC) est plus lisse que l'interface inférieure. Les valeurs d'épaisseur notées correspondent à la plage de valeurs mesurées par nano-indentation AFM

4.4 Estimation de l'épaisseur par microscopie confocale et ESEM de cryocoupes

Tout d'abord, il est à noter que ces cryocoupes d'échantillon ne correspondent pas à des tranches fines (type cryo-sections), mais à une visualisation par la tranche des massifs restant après la coupe (voir chapitre 3). Il est donc très important pour la microscopie confocale de bien plaquer la tranche contre une lamelle de microscopie afin de rester en dessous de la distance de travail de l'objectif et de visualiser le plan perpendiculaire à la surface du substrat. Par ailleurs, l'observation directe de la tranche a également été réalisée par ESEM.

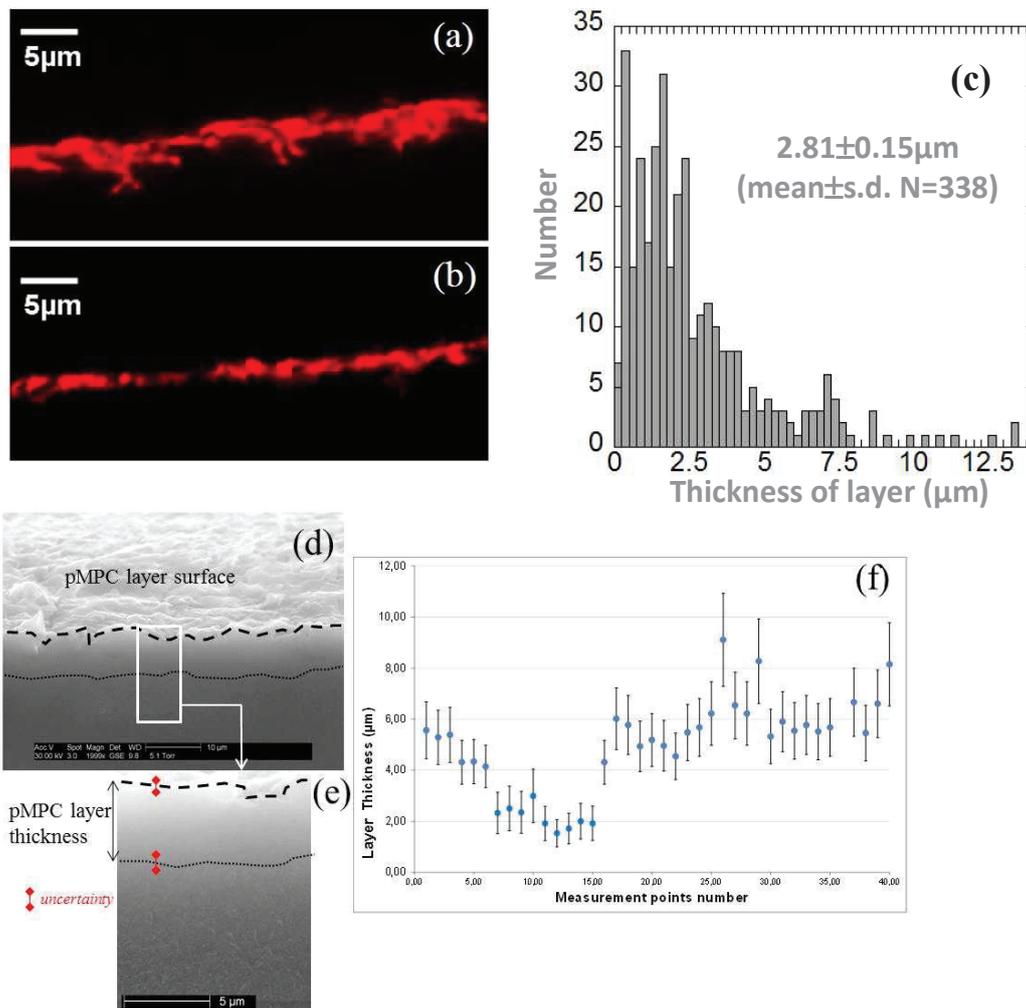


Figure 4.9: (a-b) Images confocales dans l'eau de cryocoupes vues par la tranche (vue en coupe) de UHMWPEab-g-p(MPC) chargées avec de la rhodamine 6G fluorescente (en rouge). L'eau (au-dessus de la couche fluorescente) et le substrat de UHMWPE (en dessous) sont sombres. (c) Analyse statistique de l'épaisseur de la couche de p(MPC) à partir des images confocales ; (d-e) images ESEM (GSED) à 98% d'humidité relative d'une cryocoupe vue par la tranche au plus fort grossissement, (f) mesures d'épaisseur de la couche p(MPC) à partir des images ESEM.

Pour la microscopie confocale, les cryocoupes ont d'abord été incubées avec de la rhodamine 6G (Sigma-Aldrich) puis rincées à l'eau. La couche de p(MPC) chargée avec le fluorophore est stable pendant plusieurs heures, même si l'échantillon « baigne » entièrement

dans de l'eau. Les échantillons UHMWPE référence ne présentent aucune fluorescence après avoir subi le même traitement (non montré). Les Figures 4.9a-b montrent deux types d'images confocale à haute résolution (objectif x 63) d'un échantillon UHMWPEab-g-p(MPC). Le substrat est en bas de l'image et la couche de p(MPC) est clairement visible en rouge. Ces deux images correspondent à deux zones différentes du même échantillon séparées par plusieurs centaines de micromètres. Il semble que plus la rugosité du substrat de UHMWPE est grande, plus la couche p(MPC) est épaisse (Figure 4.9a).

La Figure 4.9c montre une analyse statistique de l'épaisseur mesurée sur plus de 2,5 mm de longueur linéaire de l'échantillon (nombre de mesures disponible sur la Figure). La couche n'est pas homogène en épaisseur. La moyenne est d'environ 2 μm (donc nettement plus grande que la résolution latérale du microscope confocal qui est de $\sim 0.3 \mu\text{m}$), mais dans plusieurs régions, l'épaisseur dépasse 5 μm et la plus grande valeur mesurée est proche de 12.5 μm .

La microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) a également été utilisée directement pour imager la tranche des cryocoupes de UHMWPEab-g-p(MPC) afin d'en mesurer l'épaisseur. Les Figures 4.9d-e montrent des images représentatives utilisées pour ces mesures d'épaisseur. La vue avec le champ le plus profond (Figure 4.9d) permet d'apprécier qualitativement la grande rugosité de l'interface supérieure p(MPC) et de localiser l'interface supérieure dans la tranche (courbe pointillée supérieure). La localisation précise de l'interface inférieure (p(MPC)/UHMWPE) est beaucoup plus difficile, à cause du manque de contraste entre les 2 phases (ligne pointillée inférieure). Environ 40 points de mesure de la distance entre ces deux lignes ont été réalisés périodiquement sur environ 2 mm de longueur linéaire de l'échantillon (Fig. 4.9f). La gamme d'épaisseur mesurée est de 1.8 μm à 9 μm avec une valeur moyenne autour de 5 μm . Ces valeurs de mesures expérimentales présentent des incertitudes élevées (au moins 1 μm) dues à l'incertitude absolue sur la position des interfaces (notamment inférieure), mais aussi du fait que l'angle du faisceau d'électrons incident n'est peut être pas strictement égal à $\pi/2$ rad. La gamme des mesures est donc un peu supérieure à celle de la microscopie confocale ; toutefois, compte tenu de l'hétérogénéité de la couche, des incertitudes, on peut considérer ces deux types de mesures cohérentes entre elles. Ainsi, elles indiquent que l'épaisseur de la couche p(MPC) sur le polyéthylène n'est pas de l'ordre de 50 à 100 nm comme dans la littérature [Kyomoto'07a ;07b;08] mais plutôt de quelques micromètres.

Occasionnellement, on rencontre sur la surface des structures de p(MPC) de très grandes hauteurs (parfois plus de 10-15 μm) semblables à des plumes. Ces plumes sont visibles à la fois par microscopie confocale (Fig. 4.10b) et ESEM (Fig. 4.10a1-a2).

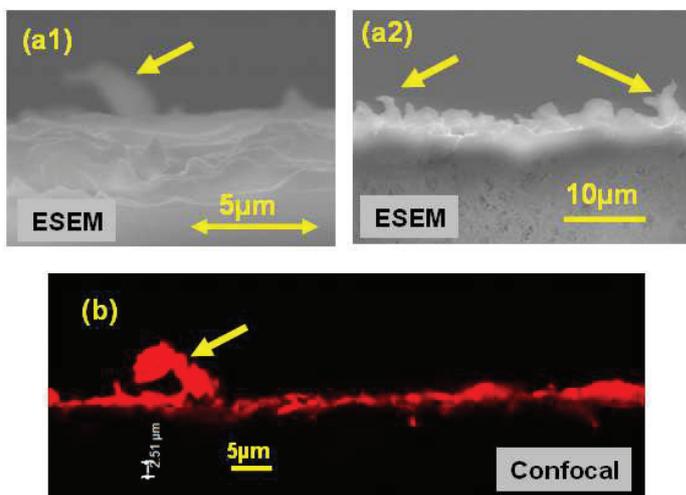


Figure 4.10: Images de « plumes » de p(MPC) (voir flèches) visualisées par ESEM (a1-a2) et microscopie confocale (b). Ces plumes qui ont parfois plus de 10 μm de hauteur apparaissent occasionnellement sur les échantillons de UHMWPEab-g-p(MPC)

4.5 Discussions et conclusions

De par leur caractère fortement hydrophile et la structure chimique des unités de répétition qui présentent une tête phospholipidique, les couches de polymère p(MPC) ont été proposées pour améliorer la biocompatibilité et favoriser la lubrification des implants en polyéthylène UHMWPE. Les analyses de composition chimique de surface des échantillons montrent la présence de phosphore (EDX/ XPS). La surface greffée est non homogène aux échelles nano et micrométrique, mais homogène à l'échelle millimétrique.

La grande hétérogénéité à la fois topographique et physique (présence de phases amorphes et de micro-cristaux) du substrat complique singulièrement l'analyse des propriétés de la couche greffée. On ne peut pas par exemple utiliser l'ellipsométrie qui est une technique commune pour **mesurer des épaisseurs de films greffés et/ou déposés sur surfaces planes**. Différentes méthodes de caractérisation ont donc dû être testées avec des interprétations parfois indirectes : depuis les échelles nanométriques (imagerie, spectroscopie XPS et nano-indentation par AFM) jusqu'aux échelles micrométriques (ESEM, IR, microscopie confocale).

Parmi celles-ci, **l'interprétation des mesures de nano-indentation a nécessité le plus de travail de mise au point** à la fois pour l'ajustement des données à l'aide du modèle de Hertz mais aussi pour se trouver dans les meilleures conditions d'acquisition (raideur et rayon de pointe à bien choisir). L'originalité de notre approche réside dans le fait que nous l'avons utilisé à la fois pour l'estimation du module d'Young apparent mais aussi celle de l'épaisseur du film, ce qui constitue une approche globale innovante. Même si la méthode est un peu fastidieuse elle possède un énorme avantage sur les autres, en particulier elle ne nécessite aucune préparation de l'échantillon (ni coupe, ni déshydratation partielle, ni coloration). De plus, son outil de mesure, l'AFM, est maintenant un équipement courant dans tous les laboratoires des différentes disciplines scientifiques. Une limitation à noter est la course du piezo-électrique z. Dans notre cas, cette course est de 2.7 μm , ce qui nous a généralement empêché de réaliser des courbes force-distance supérieures à environ 2.5 μm . Ceci peut expliquer la légère différence des estimations des hauteurs de couche entre l'AFM et les autres microscopies : AFM [0,5 μm -2,5 μm], microscopie confocale [0.5 μm -5 μm], ESEM [2 μm -6 μm]. Néanmoins, en ce qui concerne l'ESEM, le faible contraste rend très difficile l'estimation de l'interface UHMWPE/p(MPC). La microscopie confocale sur couches chargées avec un fluorophore s'est au contraire avérée extrêmement simple à mettre en œuvre et à analyser à condition bien sûr de pouvoir réaliser des cryocoupes pour pouvoir imager par la tranche et profiter pleinement de la très bonne résolution latérale de ce type de microscope (résolution optique de 0.3 μm avec un objectif x63 et la taille d'un pixel de 0.15 μm). Toutes ces méthodes donnent donc une estimation de l'épaisseur de la couche de p(MPC) de l'ordre de quelques micromètres avec de légères variations et montrent parfois des structures un peu plus hautes comme les plumes (Fig. 4.10). Cette grande épaisseur permet de couvrir et de lisser la surface du UHMWPE malgré sa grande rugosité (Fig. 4.8).

Il est intéressant de noter que les valeurs d'épaisseur que nous obtenons sont très différentes de celles rapportées dans la littérature. Certains études ont étudié le rôle tribologiques de couches de p(MPC) obtenues par ATRP de MPC sur des surfaces de silicium [Kobayashi'07] [Kitano'09][Feng'04] ou mica [Klein'06][Raviv'02;03][Chen'09] extrêmement lisses (RMS<0.1nm). D'autres travaux menés dans l'équipe de Ishihra (Université de Tokyo) ont étudié le greffage de p(MPC) sur des substrats de type UHMWPE mais ayant une rugosité assez réduite (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). L'épaisseur des couches est de l'ordre de la centaine de nanomètres et suffit à réduire fortement l'usure de leur substrat lisse de UHMWPE [Kyomoto'07a ; 07b ; 08]. Ici, nous avons utilisé un substrat en UHMWPE poli comparable à celui utilisé pour les implants réels,

avec une rugosité proche du micromètre. On peut néanmoins se demander si une rugosité plus grande ne pourrait pas influencer fortement le comportement tribologique du p(MPC).

Pour expliquer nos résultats, nous verrons au chapitre 6 qu'il existe en fait deux types de couches de p(MPC) sur le substrat : l'une est greffée chimiquement, l'autre ne l'est pas, elle est simplement adsorbée et entremêlée ou non aux greffons de la première couche. On peut supposer que la couche adsorbée est beaucoup moins dense et beaucoup plus molle que la couche greffée. Ceci expliquerait la relation inverse entre module élastique et épaisseur des couches (Fig. 4 .7b).

PARTIE C:

**Analyses et Résultats du
greffage p(MPC) sur
UHMWPE**

Chapitre 5:

Influence des traitements mécaniques et physico-chimiques sur les propriétés tribologiques des implants avant et après greffage p(MPC)

Ce chapitre a pour but d'étudier l'influence des différents traitements nécessaires au greffage sur la morphologie, les propriétés mécaniques de surface ainsi que le comportement tribologique de substrats en UHMWPE. Ces traitements concernent :

- la préparation des substrats avant greffage (particulièrement le polissage);
- l'exposition au solvant acétone, étape nécessaire à l'introduction/adsorption du photoamorceur en extrême surface des substrats;
- l'irradiation réalisée en phase aqueuse.

Nos résultats montrent que la façon dont est réalisée chacune de ces étapes de traitement préalable au greffage, influence très significativement le comportement tribologique des surfaces UHMWPE avant mais surtout après le greffage p(MPC).

Initialement, nous ne pensions pas observer une telle sensibilité des résultats à ces conditions expérimentales, et ce n'est que progressivement au cours de cette thèse que nous en avons pris conscience. Au final, nous avons jugé qu'il était bon de regrouper toutes ces études de cadrage dans un même chapitre même si de nombreuses études restent préliminaires ou à compléter.

5.1. Influence du polissage

Des différences significatives au niveau morphologique et tribologique ont été observées en fonction du polissage préalable au greffage. Cette différence n'est en fait pas si surprenante puisque le polissage est une opération tribologique elle-même complexe. Elle peut se retrouver dans l'industrie qui pratique aussi bien le polissage manuel que mécanique.

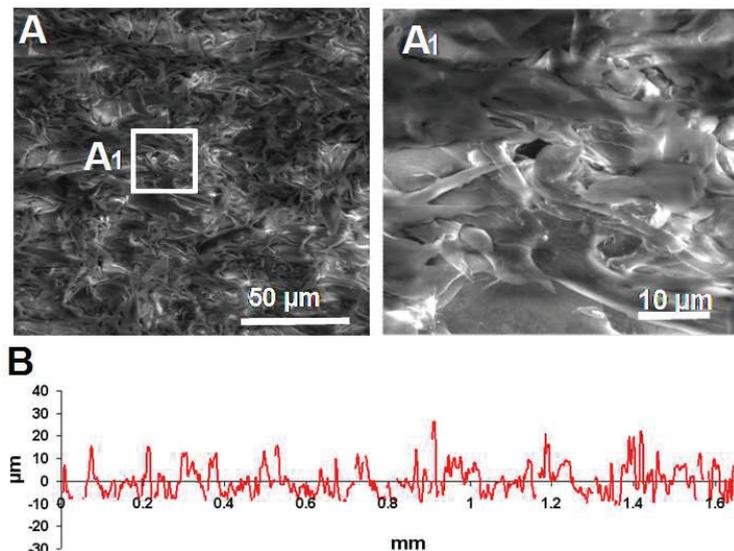
Nous avons étudié **trois polissages** référencés ici par ordre chronologique d'utilisation durant cette thèse:

- un polissage manuel réalisé au LaMCoS par une personne spécialisée en usinage des échantillons pour des essais tribologiques. Ce polissage sera appelé par la suite A,
- un polissage mécanique réalisé par un industriel spécialisé en polissage (Struers S.A.S., Champigny sur Marne, France). Ce polissage sera appelé par la suite B,
- un polissage manuel réalisé au LaMCoS par moi-même, après avoir été formé par la personne spécialisée en polissage A. Ce polissage sera appelé par la suite C.

Nous avons cherché à comparer ces différents types de polissage à travers la morphologie et rugosité de surface, la mouillabilité, et le comportement mécanique et tribologique

5.1.1. Morphologie des substrats UHMWPE après polissage

La morphologie initiale des échantillons après usinage mais avant polissage présente un 'aspect effiloché' (figure 5.1 A, A1 – aspect de la surface en ESEM à différentes échelles). La rugosité pour cet échantillon, mesurée par profilométrie optique est de $R_a=5\mu\text{m}$ sur une longueur de 1.7mm (figure 5.1 B).



Les morphologies, profils de rugosité (sur 1.7 mm de long) et mesures d'angle de contact des échantillons issus des trois types de polissage partant de cette morphologie initiale sont présentés sur la figure 5.2. On remarque que :

- le polissage de type A génère des surfaces présentant des pics de rugosité très aigus avec une rugosité Ra de 0.43 μm et une super-hydrophobie (angle de contact avec l'eau de l'ordre de 160°) ;
- le polissage de type B génère des surfaces présentant une morphologie dite en « plaquettes de troisième corps » issues du polissage, la rugosité Ra résultante est de l'ordre de 0.25 μm , valeur de référence retrouvée dans l'industrie des implants [CETIM Informations 196(2006)], l'angle de contact est de l'ordre de 95°(c'est aussi la valeur retrouvée dans la bibliographie des surfaces greffées [Kyomoto'07a;07b ;08]).
- le polissage de type C génère des surfaces présentant également des pics de rugosité (comme pour le polissage A) mais qui apparaissent plus aplatis, la rugosité Ra mesurée est de 0.55 μm et l'angle de contact est 154°.

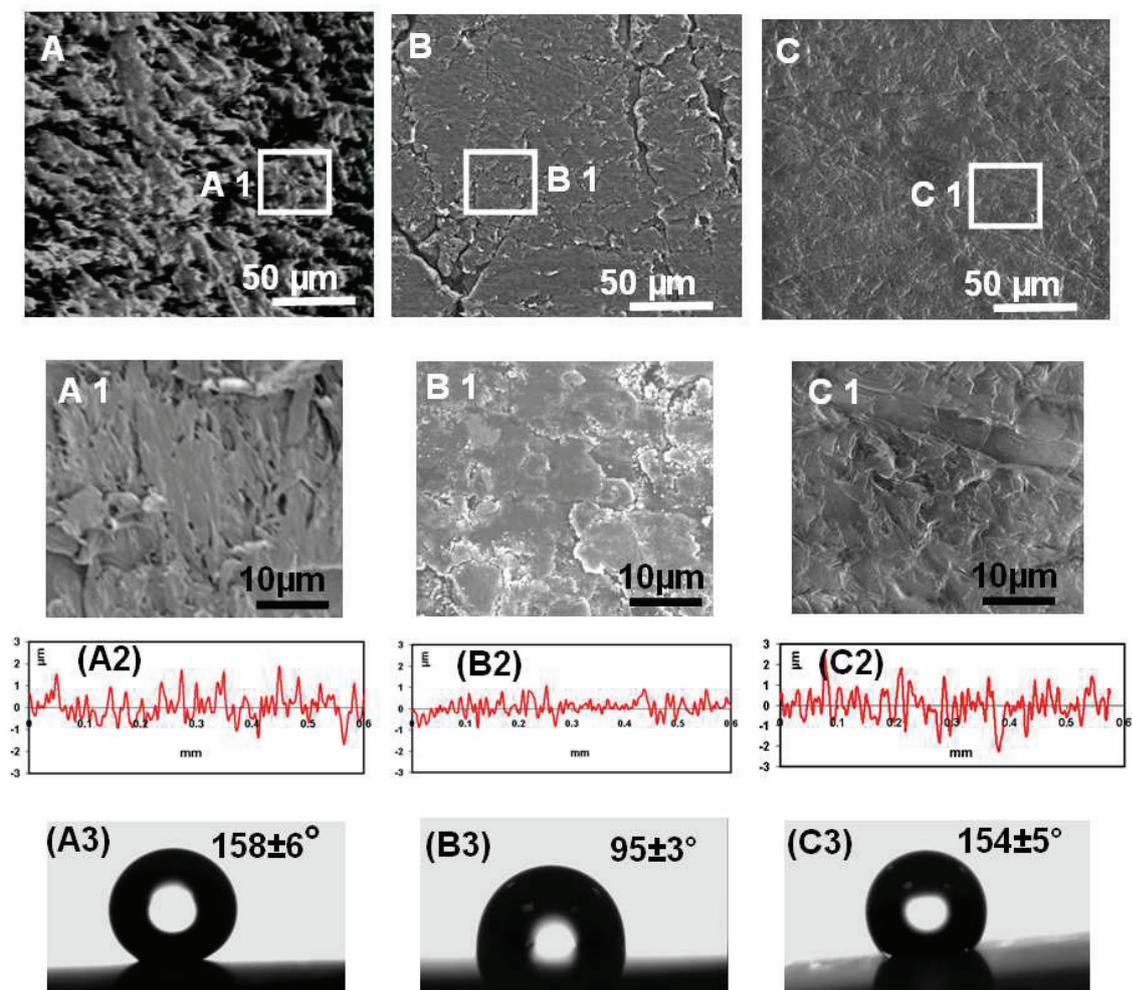


Figure 5.2. Morphologie des substrats de UHMWPE (avant frottement et avant greffage) ayant subi trois types de polissage A, B, C (voir texte). (A1-C1) Agrandissements de (A-C). (A2-C2) profils de rugosité montrés sur une longueur de 0.6 mm. (A3-C3) Mesures d'angle de contact statique avec l'eau ultra pure (moyenne \pm écart-type).

5.1.2. Influence du polissage sur les propriétés mécaniques de surface du UHMWPE

Afin de voir si les différences morphologiques induites par polissage et décrites dans le paragraphe précédent influencent les propriétés mécaniques des surfaces UHMWPE, des mesures par nanoindentation AFM ont été réalisées sur ces échantillons. Les mesures de force ont été réalisées en milieu liquide (eau pure) afin d'éviter la force de capillarité. Un nanoindenteur de type MPP-11100 avec une pointe pyramidale en nitrure de silicium et un cantilever rectangulaire de raideur nominale 45.7 N/m a été utilisé. Les résultats sont présentés dans la figure 5.3 et analysés avec le modèle de Hertz (voir protocole de mesure et d'analyse au chapitre 3) qui conduit à déterminer le module d'Young apparent de surface. Notons qu'il s'agit d'un module de surface car la profondeur sondée par AFM est très faible (100 nm au maximum) par opposition aux essais d'indentation usuels plus macroscopiques.

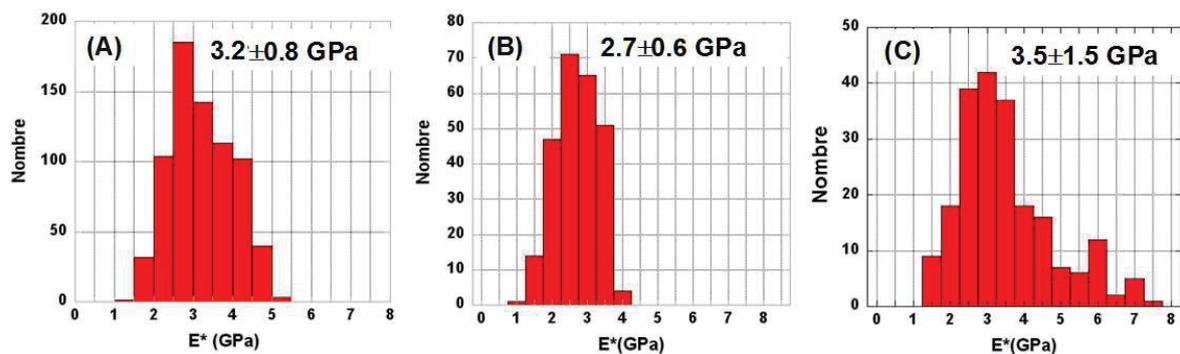


Figure 5.3. Mesure du module d'Young apparent 'surfaccique' sur chaque échantillon de UHMWPE ayant subi les trois types de polissage (A, B, C). Sur chaque histogramme sont indiquées la valeur moyenne ainsi que l'écart-type associé.

Ces résultats ne montrent pas de différence significative en fonction du type de polissage. On notera toutefois que le module d'élasticité de la surface B est légèrement inférieur à ceux observés pour les polissages de type A et C, ce qui pourrait être causé par un début de plastification des plaquettes.

5.1.3. Influence du polissage sur le comportement tribologique du UHMWPE

Le comportement tribologique des échantillons de UHMWPE issus des trois types de polissage UHMWPE a été étudié en utilisant le biotribomètre développé au LaMCoS (dispositif expérimental décrit dans le chapitre 3, avec contre-face en verre, milieu lubrifiant physiologique TRIS, pH=7.4, 150mM NaCl, vitesse de 0.5 mm/s et pression de 10 MPa). L'analyse des mécanismes d'accommodation des vitesses a été réalisée en corrélant les mesures du coefficient de frottement et la visualisation du contact (par microscopie optique, MO) réalisées *in situ*, à des mesures réalisées sur les échantillons *ex situ* après frottement (MO, ESEM - EDX, Profilomètre ALTISURF500).

Tout d'abord les coefficients de frottement mesurés en continu sur 9 h ainsi que les observations réalisées *in situ* sont présentées sur la Figure 5.4 pour chaque échantillon. Les nombres d'essais pour ces échantillons sont les suivants : type A deux essais, type B un essai, type C trois essais. Compte tenu du temps imparti pour cette thèse et de la « maîtrise » des essais, ces conditions ont été jugées suffisantes pour illustrer la compréhension globale des

phénomènes. La résolution de la visualisation *in situ*, ne permet pas toujours de discriminer les contributions des premiers et troisième corps. Par conséquent certaines interprétations resteront des hypothèses.

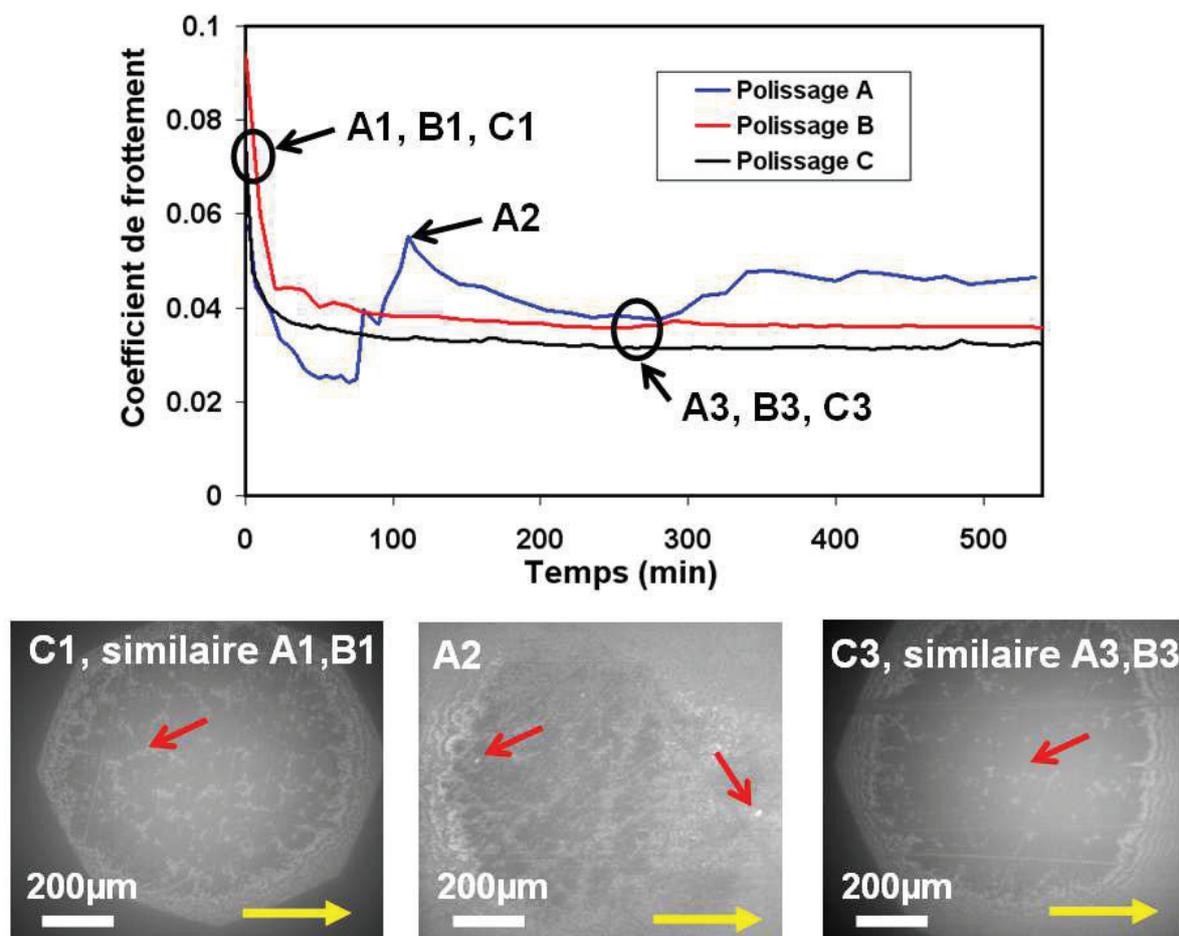


Figure 5.4. Evolution tribologique *in situ* du contact verre / UHMWPE pour trois types de polissage en présence de TRIS NaCl. En haut, courbe temporelle du coefficient de frottement durant 9 h. En bas, visualisation du contact par MO au cours du frottement (direction du frottement donnée par la flèche jaune). Les lettres A-B-C se réfèrent aux trois types de polissage et les nombres 1-2-3 correspondent à trois temps d'essais sur la courbe de frottement (initial-intermédiaire-final). Les flèches rouges pointent vers : une partie claire où les deux surfaces ne sont pas en contact (C1), deux particules claires mobiles dans le contact (A2) des zones foncées qui marquent l'étalement des rugosités (C3). Les flèches jaunes indiquent la direction du mouvement à cet instant.

On remarque que les allures des courbes de frottement correspondant au polissage de type B et type C sont les mêmes : elles montrent une décroissance du coefficient de frottement pendant la première heure de frottement, suivie par une stabilisation jusqu'à 9 h (0.04 pour le polissage de type B, et 0.035 ± 0.006 pour le polissage de type C, écart-type calculé sur le nombre d'essai). Grâce aux visualisations en microscopie optique au cours du frottement, on remarque que la diminution du coefficient de frottement en début d'essai est concomitante à un lissage des rugosités. Elle est similaire pour les trois polissages. Ainsi, comme le montrent les images correspondant au début du frottement, on remarque à l'intérieur du contact beaucoup de zones plus claires (flèche, Fig. 5.4 C1) qui correspondent aux parties de la surface UHMWPE qui ne sont pas en contact et qui se trouvent entre les pics de rugosité. En

revanche, sur les images en fin de frottement ces zones claires sont très réduites ce qui montre que les rugosités sont étalées (flèche, Fig. 5.4 C3). Il s'agit donc d'un mécanisme d'accommodation de vitesses de type S5M3 (voir explications de la nomenclature au chapitre 3). Ce comportement est similaire pour les trois polissages aux temps finaux.

Concernant l'échantillon issu du polissage A, on remarque aux temps intermédiaires des pics du coefficient de frottement (temps indiqué A2 sur la courbe temporelle du coefficient, Fig. 5.4), qui, comme le révèlent les images de microscopie optique, correspondent à des détachements de particules d'aspect plus clair que le reste de l'image (flèches, Fig. 5.4 A2). Ces particules circulent en contact durant l'essai de frottement ce qui génère un troisième corps solide (S3). Malheureusement, la résolution des images optiques ne permet pas de bien décrire le mécanisme d'accommodation des vitesses.

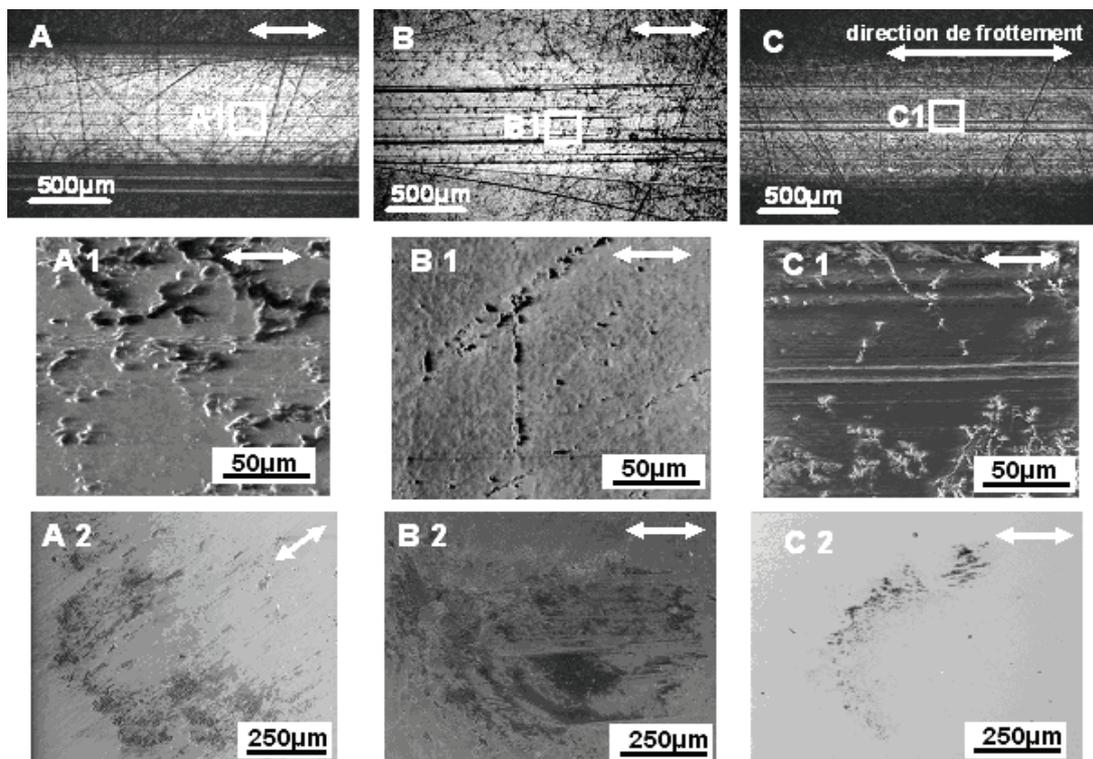


Figure 5.5. Images des surfaces après frottement par microscopie optique et/ou ESEM (A, B, C sont en microscopie optique, les restes sont en ESEM) pour les trois types de polissage A, B, C (respectivement polissages A, B, C). (A1-C1) Agrandissements de (A-C). (A2-C2) Images de la contre-face de verre.

Afin de mieux déterminer les mécanismes d'accommodation des vitesses, les surfaces ont été observées après essais par microscopie optique, ESEM et AFM (Fig. 5.5 et 5.6).

Les observations montrent une trace de frottement légèrement plus large pour l'échantillon ayant subi le polissage de type A comparée aux deux autres échantillons qui ont une largeur comparable (Fig. 5.5 A, B, C en microscopie optique). On remarque néanmoins que la surface avec polissage de type B, que se soit hors ou dans la trace de frottement, réfléchit plus la lumière, probablement du fait de sa morphologie en plaquettes (Fig 5.2 B et B1). De plus les observations par ESEM de la contre-face de verre complétées par des analyses EDX (non présentées ici) mettent en évidence la présence de carbone sur les particules observées dans les images (Fig. 5.5 A2, B2, C2). Ce carbone indique qu'une grande quantité de UHMWPE se retrouve sur le verre, ce qui traduit une dégradation importante des

surfaces de polyéthylène ayant subi les polissages de type A et B. Si on regarde les profils des images AFM dans et hors de la trace de frottement pour ces deux échantillons (Fig. 5.6 A qui montre la frontière de la zone frottée pour l'échantillon avec polissage A et Fig. 5.6 B1 et B2 pour le polissage B), on remarque de nombreuses stries créées vraisemblablement par un arrachement de matière.

On observe aussi sur la zone frottée de l'échantillon avec polissage A une diminution du nombre de pics de rugosité et un lissage des rugosités (Fig. 5.6 A). D'autre part, le centre de la trace de frottement dans le cas du polissage A (Fig. 5.6 A2) présente beaucoup de dégradations avec arrachement de particules de quelques dizaines de micromètres. Le centre de la trace de frottement dans le cas du polissage C (Fig. 5.6 C1) présente un lissage de la surface avec formation de plaquettes issues vraisemblablement de l'étalement des rugosités.

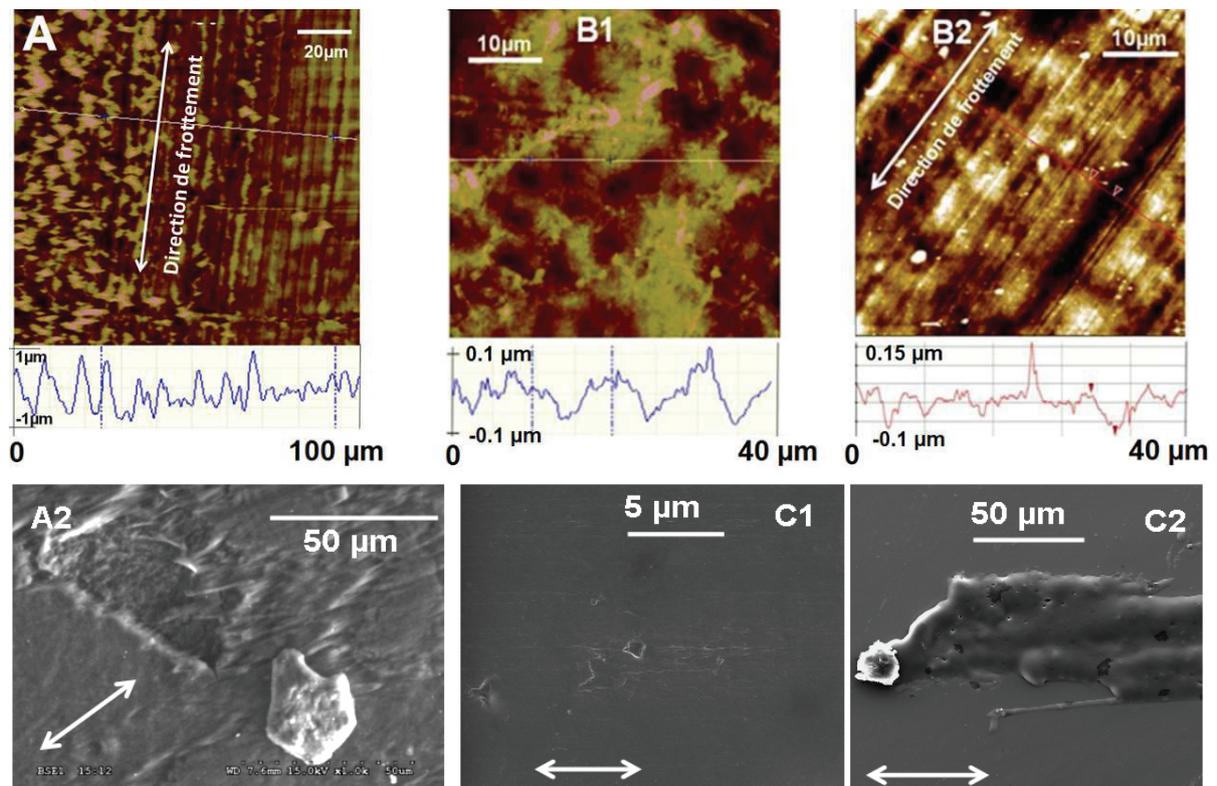


Figure 5.6. (A-B1-B2) Images AFM (mode tapping) et (A2-C1-C2) ESEM après frottement des échantillons de UHMWPE ayant subi les polissages A, B, C (images commençant par A, B, C respectivement). (A) Zone frontière entre zone frottée (à droite de la double flèche qui représente la direction du frottement) et non frottée (à gauche). (B1) et (B2) Zones non frottée et frottée respectivement. (A2) Zone frottée UHMWPE (centre de la trace – polissage) ayant subis des détachements des particules de quelques dizaines de micromètres. (C1) zone frottée UHMWPE (centre de la trace) ayant subis du lissage des rugosités et une production des petites plaquettes de quelques micromètres. (C2) Transfert et étalement des plaquettes de UHMWPE sur la contre-face en verre.

En combinant les images des figures 5.5 et 5.6, nous pouvons donner l'interprétation qualitative suivante des mécanismes d'accommodation des vitesses. Ainsi une estimation qualitative de l'importance de tel ou tel mécanisme par rapport à un pourcentage de la surface concernée est donnée le tableau 5.1 qui suit (ces pourcentages résultent de l'inspection attentive d'un grand nombre d'images issues de l'analyse de l'intégralité de la trace de frottement) :

| Mécanismes d'accommodation des vitesses | | Polissage A | Polissage B | Polissage C |
|---|--|-------------|-------------|-------------|
| S5M3 | Lissage de la surface UHMWPE (cisaillement M3 du premier corps S5) | 50% | 20% | 80% |
| S3M3 | Écoulement de particules arrachées de la surface UHMWPE (cisaillement M3 du troisième corps solide issue de dégradation UHMWPE S3) | 20% | 50% | 10% |
| S2M3 | Transfert et étalement des particules UHMWPE sur verre (cisaillement M3 des complexes de surface issus de la dégradation UHMWPE) | 30% | 30% | 10% |

Tableau 5.1. Estimation de l'importance de chaque mode d'accommodation des vitesses lors du frottement UHMWPE non greffé/verre pour les trois types de polissage.

- Le polissage A provoque un très fréquent lissage des premiers corps de UHMWPE (S5M3) avec un assez fréquent arrachement de « grandes » particules de quelques dizaines de μm qui se sont écoulées dans le contact (S3M3), qui créent des stries et sont transférées sur le verre où elles s'évalent en formant des complexes de surface (S2M3).
- Le polissage B provoque une surface un peu moins étalée par frottement (S5M3) que le précédent polissage avec une fréquente dégradation par des petites particules qui circulent dans le contact et génèrent des stries (S3M3). Les particules créées par frottement et transférées sur le verre s'y étalent en formant des complexes de surface (S2M3).
- Le polissage C provoque un très fort lissage de surface dû à un étalement des rugosités (S5M3). On observe quelques particules détachées de la surface UHMWPE, qui circulent dans le contact (S3M3) et sont transférées sur le verre où elles s'évalent en formant des complexes de surface (S2M3).

Conclusions préliminaires : L'ensemble de ces analyses de surface montre l'influence de l'opérateur ayant réalisé le polissage sur l'aspect morphologique de la surface. Ceci peut modifier de façon plus ou moins importante le comportement tribologique des substrats UHMWPE tout en conservant le même comportement mécanique global.

Par la suite, nous avons souhaité étudier comment ces changements peuvent influencer la morphologie et les propriétés tribologiques des substrats UHMWPE ayant subi le greffage de p(MPC).

5.1.4. Analyse des surfaces UHMWPE en fonction du type de polissage après greffage p(MPC)

Les trois types de surfaces (polissages A, B et C) ont été soumis au greffage de p(MPC) conformément au protocole décrit dans le chapitre 3, en utilisant l'amorceur Bp, adsorbé sur la surface après trempage des substrats dans une solution d'acétone), et sans contrôle de la température (soit une température mesurée d'environ 60°C).

Les coefficients de frottement (mesurés sur 9 h) ainsi que l'observation en contact des surfaces frottées pour ces trois surfaces sont présentés sur la figure 5.7. Les essais n'ont été

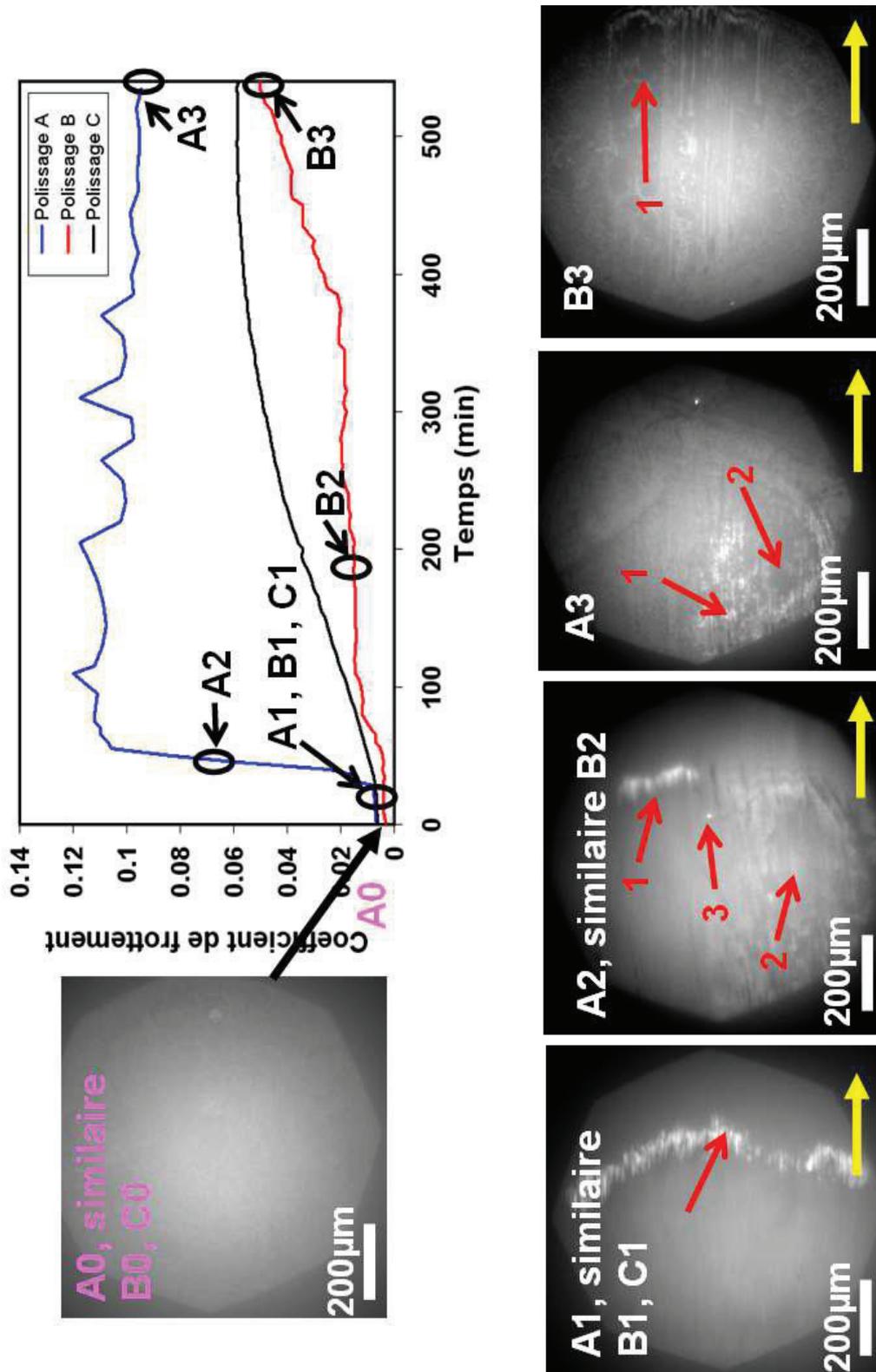


Figure 5.7. Analyse tribologique *in situ* par microscopie optique (l'index de chaque image correspond au type de polissage) et mesure du coefficient de frottement de échantillons UHMWPEab-g-p(MPC). (A0) Avant frottement (statique) ; (A1-A3, B3): visualisations *in situ* correspondant aux instants et aux échantillons indiqués sur la courbe supérieure.

réalisés qu'une fois chacun. Au début du frottement, les trois types de surface présentent un très faible coefficient de frottement ($\mu \sim 0.006$ pour polissage de type A et C, $\mu \sim 0.005$ pour polissage de type B, Fig. 5.7 Haut). Par contre, après environ 50 min, on observe une brusque dégradation du coefficient de frottement pour le polissage A alors que cette dégradation est lente et progressive pour le polissage C, lente et irrégulière pour le polissage B. Au bout de 9 h de frottement ; toutes les valeurs sont égales ou légèrement supérieures à celles des mêmes substrats sans greffage (Fig. 5.4).

Pour les trois types d'échantillon, la visualisation du contact avant frottement, en statique montre un aspect du contact similaire sans détail particulier avec absence de traces de polissage (Fig. 5.7 A0). Ceci peut être le résultat d'une épaisseur importante de p(MPC) qui reste en contact. Dès que le frottement commence et durant les premières 50 min pour tous les échantillons (et jusqu'à la fin des 9 h d'essai pour l'échantillon avec le polissage de type C), on remarque une région plus lumineuse en bordure de la région de contact verre bombé / UHMWPEab-g-p(MPC) (Fig. 5.7 A1, flèche rouge et 5.7 A2). Ceci peut être dû à un effet lubrifiant de la couche de p(MPC) qui s'y accumule.

Afin de valider cette hypothèse d'effet lubrifiant, nous avons étudié l'évolution de ce marquage pendant un demi cycle de frottement (images Fig. 5.8 et schéma Fig. 5.9). On remarque que l'épaisseur de la zone marquée varie au cours du mouvement (position 1 à 8). En particulier, on remarque que :

- pour les positions '1' et '8' qui correspondent respectivement au démarrage et l'arrêt du glissement, ce marquage n'est pas visible car la vitesse est proche de 0 mm/s.
- pour les positions '4' et '5' l'épaisseur du marquage passe par un maximum car la vitesse est stabilisée à 0.5mm/s.
- pour les positions '2', '3' et '6', '7' l'épaisseur du marquage a des valeurs intermédiaires car la vitesse n'est pas stabilisée.

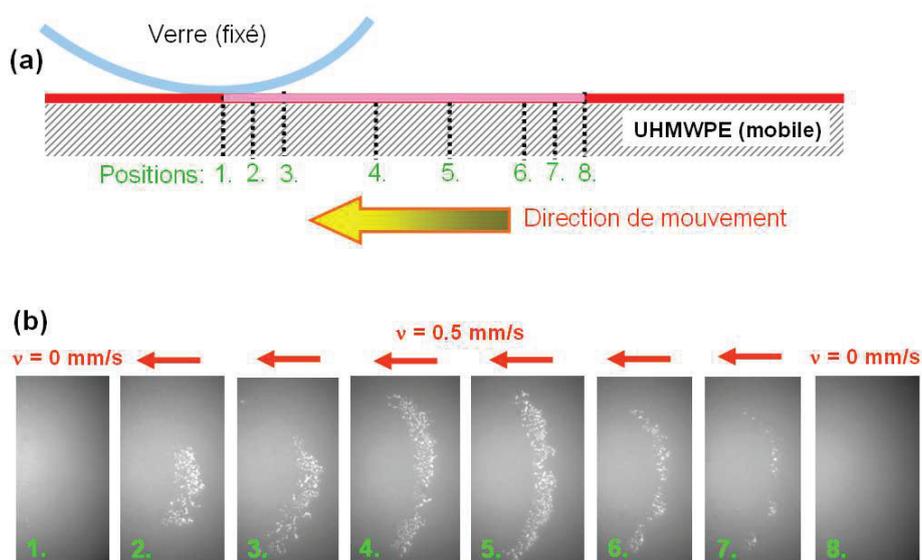


Figure 5.8. (a) Schéma du contact durant un demi-cycle: la contre-face de verre est fixe en haut, et l'échantillon greffé est mobile en bas. (b) Evolution du marquage lumineux en bordure de contact (MO en lumière blanche par réflexion) pendant un demi-cycle de frottement. Les numéros correspondent aux positions approximativement représentées en (a). Les flèches rouges indiquent le vecteur vitesse qui est de 0.5 mm/s au maximum.

Cette évolution du marquage lumineux au cours du frottement suggère un effet lubrifiant type « coin d'huile » de la couche p(MPC) (voir chapitre 1, paragraphe 1.13) : plus la vitesse est grande, plus les deux surfaces se séparent par une montée de pression du lubrifiant ('huile') interposé (figure 5.9). Afin de valider cette hypothèse nous avons étudié l'évolution de ce marquage en fonction de la vitesse (0.2mm/s, 0.4mm/s, 0.6mm/s, 0.8mm/s et 1mm/s), par paliers de 5 min de frottement à charge constante suivis de 10 min de pause. Si on compare seulement la position '4' et '5' on constate que plus la vitesse est grande, plus ce marquage est grand (résultats complémentaires obtenus dans le cadre d'un stage en cours, non montrés ici).

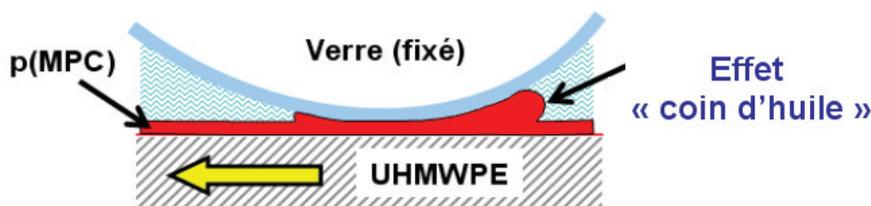


Figure 5.9. Schéma de l'effet lubrifiant de type « coin d'huile » discuté dans le texte.

Si l'on revient à la courbe d'évolution du coefficient de frottement en fonction du type de polissage, on peut penser qu'au début du frottement (premières 50 min), il y a une couche assez importante de p(MPC) sur tous les échantillons qui permet l'obtention d'un très faible coefficient de frottement grâce à une lubrification de type liquide maintenue par une couche épaisse de p(MPC). Par contre ce comportement lubrifiant est conservé plus ou moins longtemps en fonction de la dégradation de la couche p(MPC) :

- Pour l'échantillon A, cette couche lubrifiante est assez vite dégradée car après 50 min de frottement, on observe la disparition du marquage lumineux avec un saut (pic) du coefficient de frottement puis une alternance de sauts qui sont liés à la formation de particules qu'on voit apparaître dans le contact (flèche 3, Fig.5.7 A2) ainsi que de plateaux qui sont liés à l'apparition de la trace de frottement avec des lissages des rugosités spécifiques au frottement UHMWPE sans MPC (flèche 2 Fig.5.7 A3).
- Pour l'échantillon B, la couche se dégrade beaucoup plus lentement mais on observe aussi des petits sauts du coefficient de frottement (un premier saut après environ 60 min de frottement et un deuxième saut après 400 min de frottement, Fig. 5.7). A la fin du frottement, on remarque l'apparition de zones plus sombres (Fig.5.7 B3) probablement dues à un lissage des rugosités.
- Pour l'échantillon C, la couche de p(MPC) résiste bien au frottement. Même si le coefficient est un peu plus grand que le UHMWPE nu, on ne voit pas de différence avant et après frottement par microscope optique *in situ*.

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'accommodations des vitesses pour ces trois surfaces UHMWPEab-g-p(MPC), les échantillons ont été analysés par ESEM et MO après frottement. Ainsi, les figures 5.10 et 5.11 montrent de grandes différences morphologiques entre les échantillons:

L'échantillon greffé ayant subi le polissage de type A présente une trace de frottement très large (~ 1025µm) (Fig.5.10 A). L'agrandissement réalisé sur la zone frottée montre une surface lisse et la présence de petites plaquettes situées plus au centre de la trace (Fig.5.10 A1, flèche 1). Ces plaquettes ont tendance à s'agglomérer à la périphérie de la trace et à fusionner en formant des rouleaux perpendiculaires à la direction du frottement (flèche

horizontale). De plus, ces rouleaux présentent des longueurs assez différentes, de quelques dizaines de μm (plus vers le centre de la trace) à $500\mu\text{m}$ (au bord de la trace de frottement, Fig. 5.11a). Par ailleurs, on constate par analyse EDX un rapport massique P/C d'environ $5 \cdot 10^{-5}$, trois ordres de grandeur plus faible que celui enregistré sur la zone non frottée ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$) ce qui tend à indiquer que les rouleaux sont formés plutôt de polyéthylène et qu'on y trouve très peu de p(MPC). Sur ce type de contact, on observe une grande quantité de matière transférée sur la contre-face en verre (Fig.5.10A3), tandis que le profil sur le UHMWPE après frottement (Fig.5.10 A2) montre une importante profondeur d'usure. Cette profondeur peut provenir d'une dégradation rapide de la couche de p(MPC) qui créerait des particules présentant des zones hydrophiles et hydrophobes. Ces particules en présence d'un lubrifiant hydrophile, pourraient générer localement des forces d'adhésion (de type pont capillaire) susceptibles de détacher des particules (phénomène de lubrification fractionnée) augmentant alors la dégradation de ces surfaces. Ce phénomène lié à la dégradation de la couche p(MPC) ne semble pas se stabiliser après 9 h de frottement car le coefficient de frottement en fin d'essai est toujours grand et présente toujours des sauts liés à la formation des rouleaux.

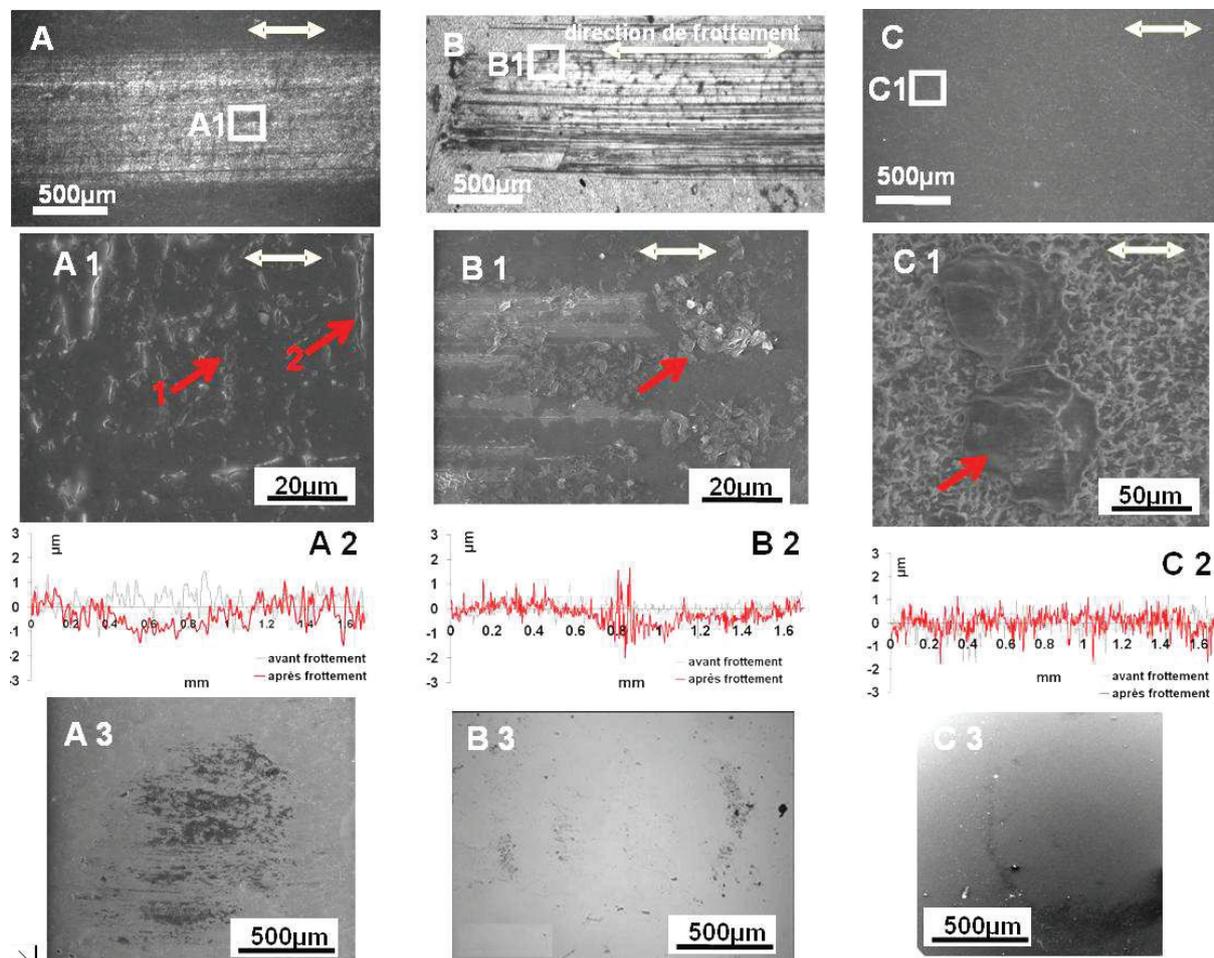


Figure 5.10. Observations par MO après frottement d'échantillons UHMWPEab-g-p(MPC) issus de trois types de polissage A,B et C. L'index de chaque image commence par la référence du polissage. (A-C) trace de frottement sur le substrat en UHMWPEab-g-p(MPC); (A1-C1) Agrandissements de (A-C) sur la trace de frottement; (A2-C2) profils de rugosité des substrats (profilométrie optique). (A3-C3) Visualisations de la contre-face en verre.

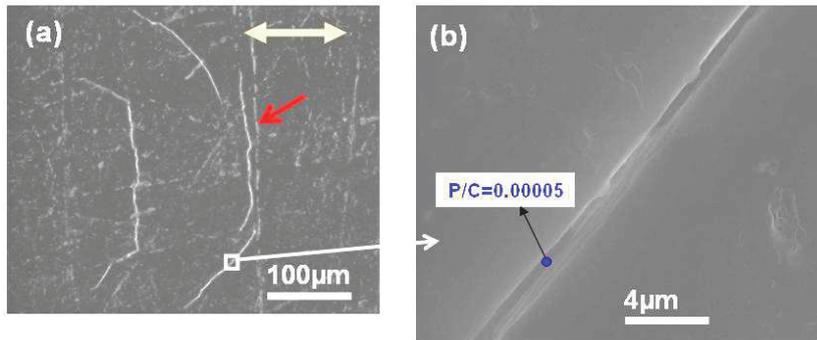


Figure 5.11. Imagerie ESEM et analyse EDX des rouleaux formés par frottement en bordure de la trace de frottement pour l'échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) (polissage de type A).

Une autre façon pour tester s'il reste encore du p(MPC) dans la trace est de tester son hydrophilie. Les mesures d'angle de contact de gouttes d'eau de diamètre inférieur à la largeur de la trace donnent $\sim 90^\circ$ sur la trace (donc valeur moindre qu'avant greffage) et $\sim 0^\circ$ hors de la trace. Ces valeurs d'angle de contact sur la trace de frottement sont similaires aux valeurs d'une surface de polyéthylène très lisse, donc, d'après ces mesures on ne peut pas conclure si il reste ou non du p(MPC) après frottement. Pour cela, nous avons réalisé un test original d'adsorption de micelles mixtes lipide (Egg PC+1%TRITC)/détergent (voir protocole en annexe) qui permet, sur une surface hydrophile, de créer des bicouches lipidiques supportées très homogènes que l'on peut facilement visualiser par microscopie de fluorescence en incorporant un lipide fluorescent [Dekkiche'10][Corneci'11]. Sur la figure 5.12, on observe que malgré une diminution significative de l'hydrophilie après frottement, la surface UHMWPEab-g-p(MPC) maintient sa capacité d'adsorber une couche lipidique. En conclusion, il reste une certaine hydrophilie et donc un peu de p(MPC) dans la trace au bout de 9 h d'essai. Donc, la dégradation de la couche p(MPC) n'est pas complète, elle est caractérisée par la formation des rouleaux et un coefficient de frottement très grand.

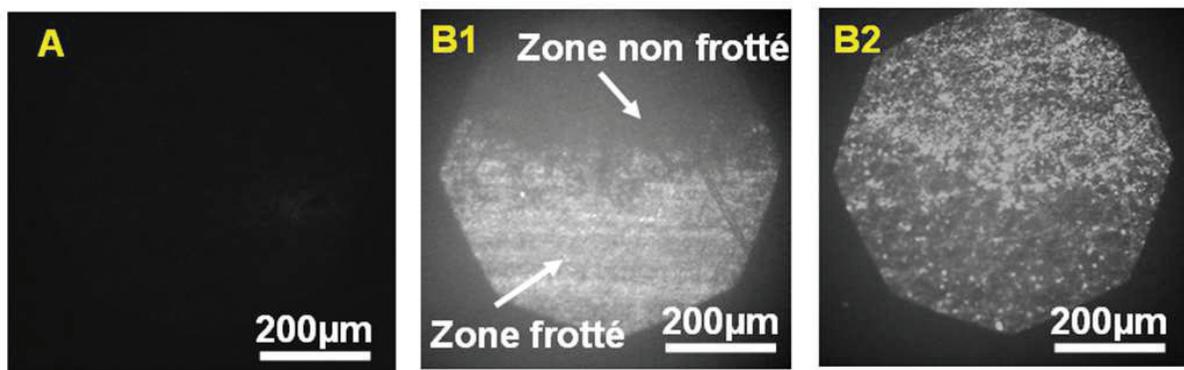


Figure 5.12. Test de formation de bicouche lipidique supportée fluorescente par adsorption de micelles mixtes (voir texte). (A) Echantillon référence UHMWPE en lumière verte (aucune fluorescence : les bicouches ne se forment pas sur surface hydrophobe). (B1) Echantillon UHMWPEab-g-p(MPC) en lumière blanche pour repérer la trace de frottement et (B2) en lumière verte (les bicouches sont moins présentes mais pas absentes de la trace).

L'échantillon greffé ayant subi le polissage de type B présente aussi une trace de frottement assez importante ($\sim 900\mu\text{m}$ en largeur) avec beaucoup de stries plus foncées dans la direction du frottement (Fig.5.10 B). L'agrandissement sur la zone frottée montre une grande quantité de particules accumulées au bord des stries (Fig.5.10 B1) tandis qu'entre les stries l'aspect ressemble à l'image 5.10 A2 avec des petits rouleaux, ne dépassant pas $20\mu\text{m}$ de diamètre, sur toute la trace de frottement. Sur ce type d'échantillon on peut voir beaucoup

de particules qui restent sur le polyéthylène, tandis que sur le verre il y a peu de particules (Fig.5.10 B3). D'autre part, on constate une grande profondeur usée de UHMWPE (Fig.5.10 B2) avec beaucoup de stries sur lesquelles on détecte par analyse EDX (spectre Fig. 5.13) un pourcentage assez important de Si, avec une accumulation de particules contenant du Si au bord des stries (Fig.5.10 B1 flèche rouge). Ces particules riches en Si sont probablement issues de la dégradation du verre et seraient à l'origine des stries sur le substrat UHMWPEab-g-p(MPC).

L'échantillon greffé ayant subi le polissage de type C ne montre pas de trace visible de frottement en microscope optique (Fig.5.10 C). Mais en visualisant la zone frottée par ESEM, on remarque la présence de particules en plaquette de quelques dizaines de μm . Ces plaquettes ressemblent à des particules de UHMWPE couverte de p(MPC) (cartographie EDX du C et P, Fig. 5.14 a et b). On peut en trouver également dans la zone non frottée (Fig.5.14 c). Les particules trouvées sur la zone frottée semblent être orientées dans la direction du frottement et accumulées vers la sortie de la zone frottée (Fig. 5.10 C1). D'autre part sur la contre-face en verre on observe de petites accumulations de particules riches en P provenant du p(MPC) qui ne semblent pas contenir de UHMWPE (Fig.5.14 d) du même type que celles rencontrées à l'intérieur de la zone frottée (Fig.5.14 e). Ceci pourrait être expliqué par une légère dégradation de la couche p(MPC) qui fonctionnerait comme un lubrifiant polymère (troisième corps p(MPC) adsorbé dans la couche p(MPC) greffée) qui accommoderait les vitesses par un effet hydrodynamique dans la couche de p(MPC) de type « coin d'huile ». Lorsqu'elle sort du contact lors des sollicitations tribologiques, cette couche ne pourrait y rentrer dû à sa grande viscosité. L'ensemble des particules éjectées hors de la trace de frottement ainsi que les particules détectées sur le verre peuvent expliquer l'augmentation du coefficient de frottement par des mécanismes type S3M3 lubrifiant polymère ou lubrifiant solide (UHMWPE couvert du p(MPC)). L'aspect des particules de type « lubrifiant solide » fait penser à des particules issues du polissage et couvertes par du p(MPC). Par contre leur présence ne semble pas à être liée au polissage type C du UHMWPE car elles ne sont pas visibles sur les substrats avant greffage. Par conséquent, il est possible que ces particules puissent provenir d'une étape de préparation des échantillons nécessaire au greffage, et qui consiste à adsorber une fine couche de photosensibilisateur Bp à la surface du substrat UHMWPE. Cette étape est réalisée par trempage dans une solution de Bp dissoute dans l'acétone (voir section suivante – paragraphe 5.2).

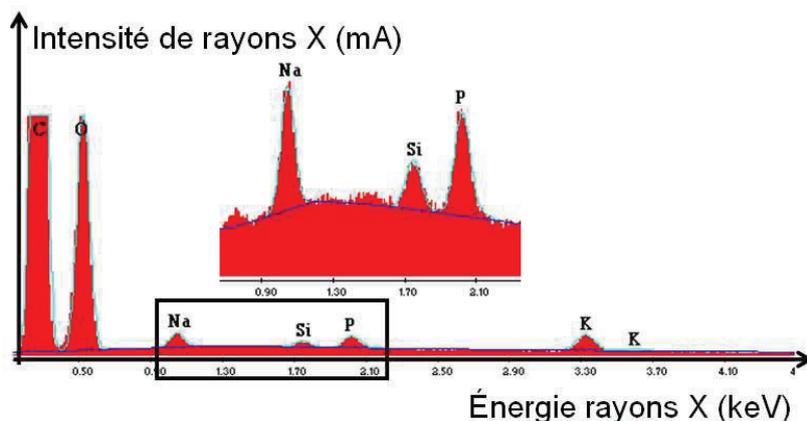


Figure 5.13 Spectre EDX après frottement de l'échantillon greffé avec polissage de type B. Cette analyse ayant été réalisée avec un pourcentage d'humidité (~20%) plus élevé que toutes les autres images présentées dans ce manuscrit, ces résultats n'ont pas été traités de manière quantitative.

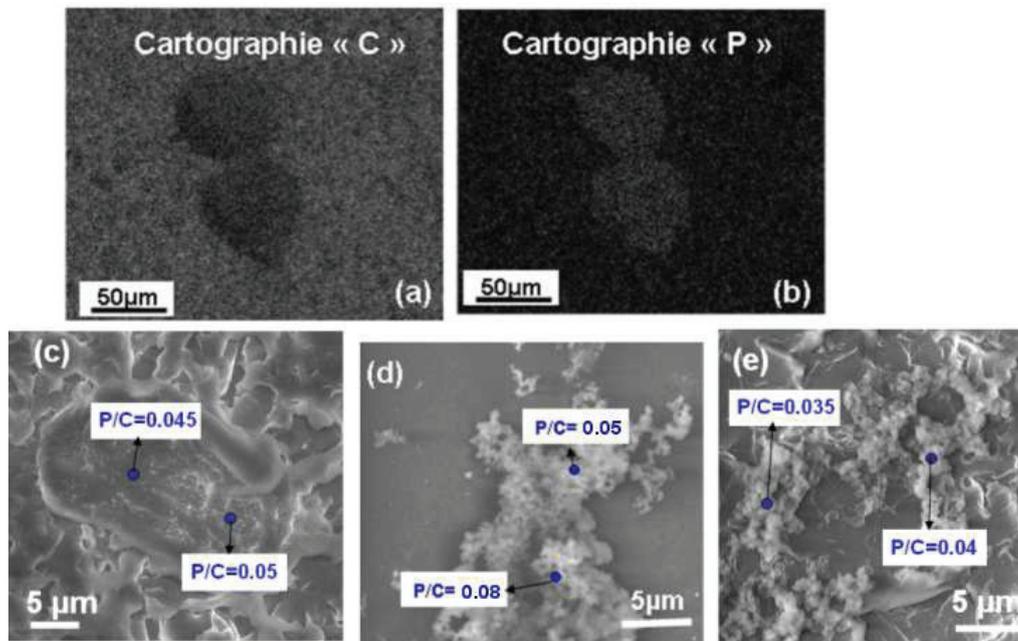


Figure 5.14. Détails des analyses ESEM-EDX sur l'échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) (substrat issu du polissage de type C). (a, b) Cartographie EDX des particules situées au bord de la zone frottée, correspondante à l'image C1 de la figure 5.10 ; on remarque que les particules contiennent bien du MPC. (c) Analyse EDX de particules trouvées dans la zone non frottée du UHMWPEab-g-p(MPC). (d) Analyse EDX sur des particules fixées sur la contre-face en verre après frottement (e) Analyse EDX de particules trouvées dans la zone frottée du UHMWPEab-g-p(MPC).

Le tableau 5.2 résume qualitativement les mécanismes d'accommodation des vitesses sur ces substrats greffés issus de trois types de polissage :

| Mécanismes d'accommodation des vitesses | | Polissage A | Polissage B | Polissage C |
|---|--|-------------|-------------|-------------|
| (S4+S5)M3 | Étalement de la surface UHMWPE couverte de p(MPC) | 20% | 20% | 0% |
| S3M4 | Dégradation de la couche p(MPC) avec formation de rouleaux p(MPC) + UHMWPE | 30% | 20% | 0% |
| S3M3 liquide | Cisaillement de la couche épaisse p(MPC) – lubrifiant polymère | 10% | 10% | 70% |
| S3M3 solide | Cisaillement des particules UHMWPE ou verre couvertes ou non de p(MPC) | 20% | 15% | 20% |
| S2M3 | Transfert et étalement des particules p(MPC) ou mélange p(MPC) + UHMWPE sur verre | 20% | 5% | 10% |
| S1M3 | Dégradation du verre avec formation des petites particules qui sont cisailées en contact | 0% | 30% | 0% |

Tableau 5.2. Estimation de l'importance de tel ou tel mode d'accommodation des vitesses lors du frottement UHMWPEab-g-p(MPC)/verre pour les trois types de polissage.

- Le substrat UHMWPE issu du polissage de type A après greffage p(MPC) montre une très forte dégradation de la couche de p(MPC) principalement par formation de petits « rouleaux » (S3M4) composés d'un mélange UHMWPE et de p(MPC) ce qui augmente significativement le coefficient de frottement. Cette dégradation ne semble pas être stabilisée après 9 h de frottement : malgré un effet net de lissage de la surface UHMWPE il reste encore du p(MPC) pas complètement dégradé ((S4+S5)M3)
- Le substrat UHMWPE issu du polissage de type B après greffage p(MPC) montre une usure encore plus importante que le premier, mais induite par une dégradation du verre qui crée de petites particules qui entraînent ensuite la dégradation de la surface UHMWPEab-g-MPC avec création des stries. (S1M1 + S3M3 solide)
- Le substrat UHMWPE issu du polissage de type C après greffage p(MPC) ne montre pas de dégradation visible en microscopie optique classique. Cela peut être due à une lubrification de type liquide par une couche de polymère épaisse de p(MPC) qui en fonction de la viscosité et de l'accrochage sur la surface UHMWPE peut soit rester en contact maintenant un mécanisme d'accommodation de vitesse S3M3 liquide, soit en sortir par transfert sur le verre ou accumulation au bord de la trace de frottement (particules de UHMWPE couverte par du p(MPC), S3M3 solide, ou particules p(MPC) d'une viscosité assez importante qui n'arrivent pas à être re-adsorbées dans la couche p(MPC) greffée). L'origine des particules lubrifiantes solides pourrait être due à l'étape de préparation des échantillons par trempage dans l'acétone (voir le paragraphe suivant). Celle des particules lubrifiantes de polymère visqueux pourrait être due à une grande température de polymérisation (environ 60°C) qui d'une part favorise la création des longues chaînes moléculaires p(MPC) et d'autre part la polymérisation en solution. On peut postuler que le p(MPC) s'adsorbe sur la surface UHMWPE plutôt qu'il soit greffé de façon covalente. Pour vérifier ces hypothèses le chapitre 6 de la thèse présentera une analyse comparative des échantillons obtenus en contrôlant la température de la réaction de polymérisation et les traitements physicochimiques des surfaces UHMWPE.

Conclusions préliminaires : Les résultats montrent qu'une couche de p(MPC) épaisse permet l'obtention d'un coefficient de frottement très faible sans dégradation du contact par un effet lubrifiant de type « coin d'huile ». Par contre, nous avons montré que la résistance tribologique de cette couche épaisse de p(MPC) dépend fortement du type de polissage. Ainsi :

- des dégradations importantes sous forme de grands rouleaux (de quelques dizaines de micromètres à quelques centaines de micromètres) génèrent un très grand coefficient de frottement pour le polissage se caractérisant par des rugosités très aiguës (type A),
- des dégradations importantes sous forme des petits rouleaux (de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres) mélangés avec des plaquettes et des stries génèrent un plus faible coefficient de frottement pour le polissage caractérisé par des plaquettes (type B)
- des très faibles dégradations sous forme d'îlots ou plaquettes génèrent un plus faible coefficient de frottement pour le polissage caractérisé par des vallées et pics de rugosités (type C)

5.2 Influence du traitement physico-chimique des surfaces sur les propriétés mécaniques et tribologiques du polyéthylène non greffé

Nous avons étudié l'influence des traitements physico-chimiques nécessaires dans le protocole standard du greffage et notamment le trempage dans une solution d'acétone/Bp *ab*. Dans cette section, tous les échantillons ont été polis par la méthode de polissage type C, qui sera la référence pour la suite de ce travail.

5.2.1. Morphologie des échantillons après traitement

Les images de la figure 5.15 montrent la morphologie de surface de trois échantillons non greffés : (A) échantillons référence de UHMWPE, (B) échantillon avec traitement *ab* pendant 30 secondes (noté UHMWPEab). Les mesures des angles de contact avec l'eau sont également données sur la figure. Les morphologies des deux échantillons (A, B) ne sont pas significativement différentes (Figs. 5.15A-C et A1-C1).

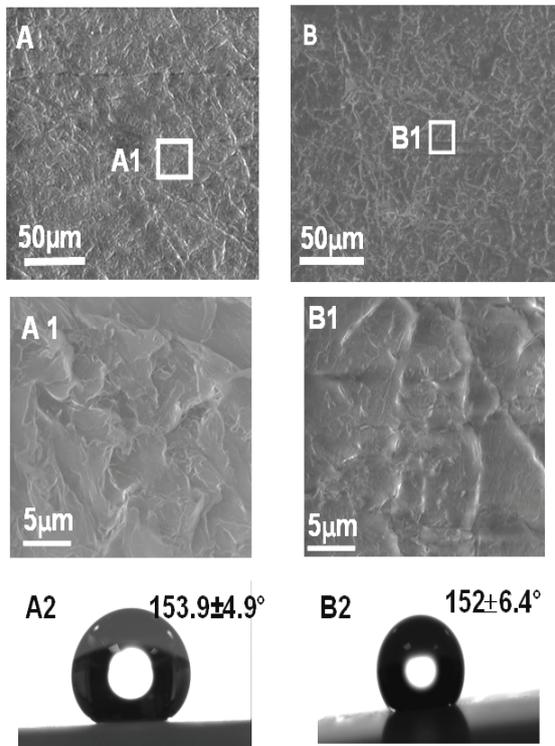


Figure 5.15.
Morphologie de trois surfaces de polyéthylène avec polissage C.
(A) UHMWPE poli,
(B) UHMWPE-ab,
(A1, B1) Agrandissements correspondants. A2-B2) Mesure des angles de contact avec l'eau (valeur moyenne ± écart-type).

5.2.2. Influence des traitements physico-chimiques sur les propriétés mécaniques de surface du UHMWPE

Les études rapportées dans la bibliographie sur la résistance chimique du polyéthylène sont multiples, chaque groupe utilisant son test standard. Les résultats dépendent très fortement du type de polyéthylène. Ces tests concernent principalement : 1) la résistance au gonflement, 2) la perte de poids [Information Modern Plastics] [Information San Diego Plastics, INC] et 3) les changements des dimensions et les propriétés mécaniques volumiques.

D'après ce dernier type de test, il n'y a pas des changements significatifs de poids [Information GEHR]. Par contre, certaines études montrent que les LDPE (low density polyethylene) et HDPE (high density polyethylene) présentent une résistance chimique limitée vis-à-vis de l'acétone à température ambiante [Information Borealis_Polyethylene]. Quant au polyéthylène de type HMW (haute masse moléculaire), il a une mauvaise résistance chimique à l'acétone [Information Graco Pumps]. Généralement, les tests sur polyéthylène de type UHMWPE montrent une excellente résistance chimique à l'acétone [Information Graco Pumps] [Information Moss Rubber and Equipment Corp]. Par contre, tous ces tests visent à étudier la résistance volumique à l'acétone et non, comme dans notre cas la résistance surfacique. Il est donc intéressant de tester leur résistance mécanique surfacique (module d'Young apparent ou surfacique) après trempage à l'acétone.

Les propriétés mécaniques de surface du UHMWPE ont été testées par nano-indentation AFM dans l'eau pure (cantilever rectangulaire MPP-11100 de raideur nominale 45.7 N/m et pointe conique en nitrure de silicium de demi-angle au sommet 15°). Les mesures sont faites sur au moins quatre zones différentes espacées d'au minimum 1 mm. Afin de vérifier un éventuel effet de la contribution visqueuse de la surface, nous avons fait varier la vitesse d'approche-retrait dans la gamme 0.5 - 3 $\mu\text{m/s}$.

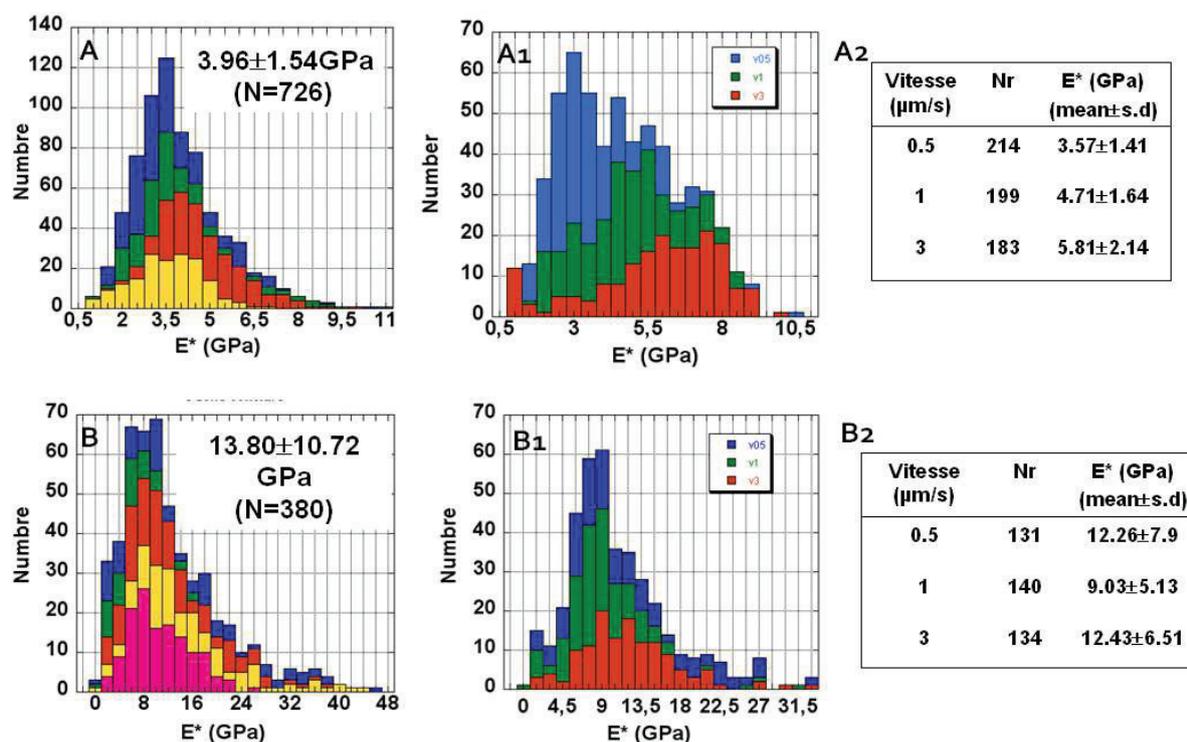


Figure 5.16. Histogrammes des mesures de module d'Young apparent avant (UHMWPE, index d'image commençant par A) et après trempage (UHMWPEab, index d'image commençant par B) dans l'acétone-Bp. Les couleurs correspondent à des expériences pour lesquelles on a changé de zone (A, B) ou de vitesse d'approche-retrait (A1,B1) (code couleur bleu-vert-orange $v=0.5-1-3\mu\text{m/s}$ respectivement). (A2, B2) Moyenne et écart-type du module d'Young apparent.

Les résultats sont présentés sur la Figure 5.16. Ces mesures ont été réalisées sur deux jours consécutifs. Le premier jour, on étudie l'échantillon de UHMWPE référence (index d'image commençant par A) qui est à la fin de la journée trempé dans une solution d'acétone/Bp pendant 30 secondes (notée donc UHMWPEab, index d'image commençant par

B) puis séché naturellement une nuit à l'abri de la lumière. On observe une augmentation significative du module d'élasticité après ce traitement d'environ 4 GPa (échantillon UHMWPE) à environ 14 GPa (UHMWPEab). Ces valeurs sont des moyennes sur 4-5 zones avec une légère dispersion (Fig. 5.16 A et B). De plus, en interprétant l'augmentation du module d'Young apparent avec la vitesse d'approche par une signature de la composante visqueuse du matériau, on trouve que le caractère visqueux de la surface de UHMWPE est réduit après traitement *ab* (comparer Fig. 5.16 A1 et B1). Il semblerait donc que le traitement *ab* rigidifie la surface de polyéthylène et diminue son caractère visqueux.

5.2.3. Influence des traitements physico-chimiques sur le comportement tribologique du UHMWPE

Pour les deux échantillons, le coefficient de frottement baisse au tout début du frottement de 0.07 à environ 0.03 et ensuite reste stable pendant près de 9h (Fig. 5.17). Comme nous l'avons déjà commenté dans le paragraphe précédent, ceci est dû à la grande rugosité du polyéthylène qui s'aplanit vite après quelques cycles de frottement. Néanmoins, on peut noter que l'échantillon de UHMWPE référence (courbe noire) montre le plus grand coefficient après 9 h (*i.e.*, $\mu \sim 0.035$), alors qu'après traitement avec *ab* (courbe bleue), cette valeur baisse à 0.030. Cette différence pourrait être due à la rigidification de la surface trempée dans l'*ab*.

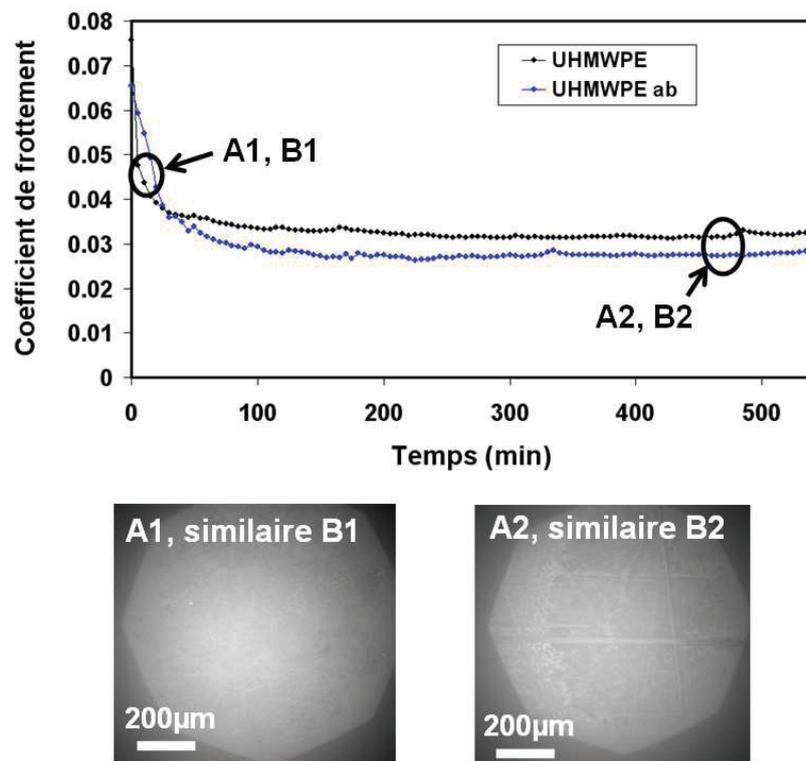


Figure 5.17 Evaluation tribologique *in situ* sur trois types d'échantillons : UHMWPE référence (A), UHMWPEab (B). En haut: courbe de coefficient de frottement sur 9 h. (A1-B1) Visualisation du contact durant le frottement à différents temps notés sur la figure du haut.

La visualisation des échantillons après frottement par microscopie optique (Fig. 5.18 A-C) montre une trace de frottement bien marquée (plus claire), qui correspond

principalement, comme on l'a vu auparavant, à un lissage de la surface de polyéthylène (S5M3). On remarque que la largeur de cette trace est plus grande sur le UHMWPE de référence (Fig. 5.18 A) que celle du UHMWPEab (Fig. 5.18 B). A plus fort grossissement sur la zone frottée (Fig.5.18 A1-B1) et en comparaison des zones non frottées (Fig.5.18 A2-B2), on remarque que le lissage des rugosités est plus marqué sur le UHMWPE de référence que sur le UHMWPEab.

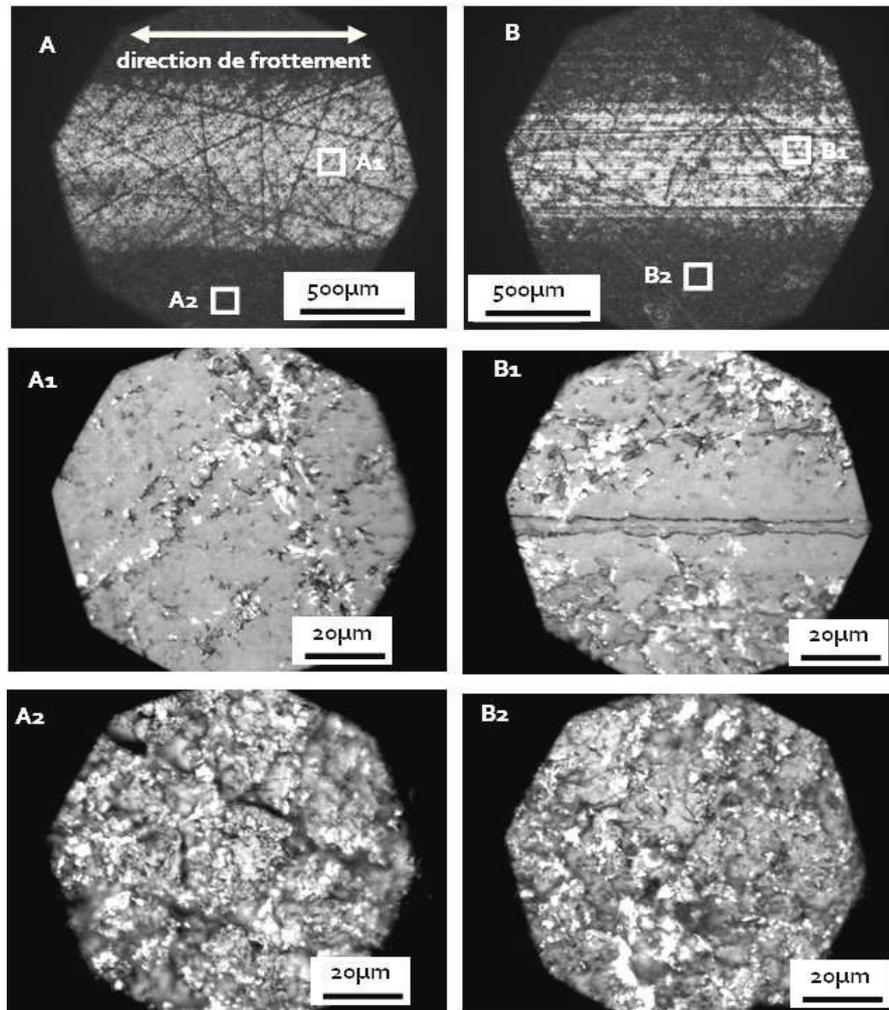


Figure 5.18. Visualisation par microscope optique de trois échantillons frottés durant 9 h contre le verre : UHMWPE référence (index d'image commençant par A), UHMWPEab (index d'image commençant par B). (A-B) Images sur la trace entière (faible grossissement $\times 5$) ; (A1- B1) Agrandissements correspondants sur la zone frottée. (A2-B2) Image a fort grossissement hors de la trace. La direction de frottement est horizontale.

Les visualisations par ESEM après frottement (Fig.5.19) montrent d'assez grandes différences morphologiques sur la zone frottée:

- L'échantillon de référence (Fig.5.19 A1) présente un fréquent étalement des rugosités (S5M3) mais sans beaucoup des particules détachées (ni sur la zone frottée, ni sur la non frottée).
- L'échantillon UHMWPEab (Fig.5.19 B1) présente aussi un fréquent étalement des rugosités (S5M3) mais il y a un peu moins de zones très lisses que dans le cas de la référence. En regardant plus en détail l'aspect de cette surface (Fig. 5.19 B1-B5), on remarque la présence des nombreux petits 'creux' qui peuvent signifier la dégradation

de la surface par arrachement de particules (flèches rouges Fig.5.19 B1). Les images Fig.5.19 B2-B3 renseignent sur le mécanisme de formation des particules, ainsi on remarque dans l'image B2 la genèse des fissures qui sont prête à détacher une particule, puis un peu plus loin (image B2) une particule qui a été déjà transportée par frottement (flèche rouge image B2). On remarque aussi plusieurs particules loin de la zone frottée (Fig.5.19 B4) ceci qui pourrait signifier que la genèse des particules n'est pas seulement la conséquence du frottement mais pevient aussi de traitement à l'acétone qui rigidifie et fragilise la surface. Par conséquent, le mécanisme d'accommodation des vitesses pour ce type d'échantillon est pour moitié de type S5M3 (étalement des rugosités), pour moitié de type S5M1+S3M3 (fissuration de la surface avec détachement et cisaillement des particules)

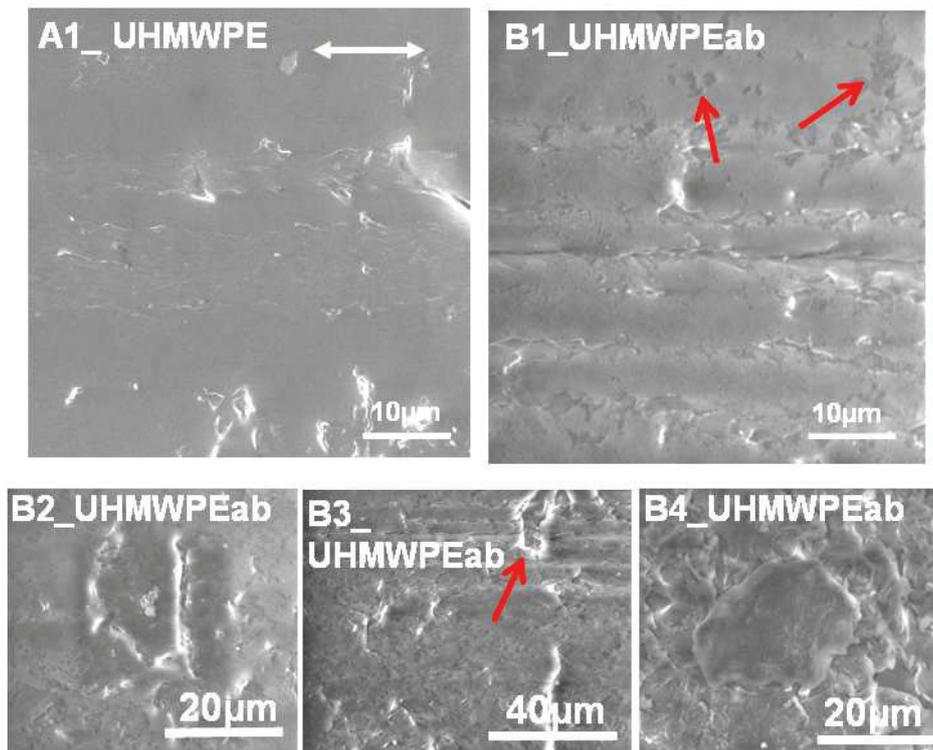


Figure 5.19 Analyse du mécanisme de frottement par visualisation par ESEM après frottement des trois échantillons non greffés UHMWPE (index d'image commençant par A), UHMWPEab (index d'image commençant par B). A1-C1) Images de la zone frottée. B2-B5) Images montrant un mécanisme de frottement particulier : B2) une particule s'est détachée de la surface; B3) 'étirement / rupture' de la surface; B4) Particule détachée et déplacée (accommodation S3M3) ;

Conclusions préliminaires : L'étude de l'influence du traitement physico-chimique montre une grande influence du trempage à l'acétone sur les propriétés mécaniques et tribologiques des surfaces UHMWPE. Ainsi on a pu constater une nette augmentation de la rigidité des surfaces UHMWPE après trempage à l'acétone ce qui génère une fragilisation de la surface avec fissuration et création des particules qui accomode le frottement en diminuant légèrement le coefficient de frottement.

5.3. Conclusions

Les résultats de ce chapitre montrent que le polissage et les traitements physicochimiques nécessaires au greffage du p(MPC) influencent significativement sur le comportement mécanique et tribologique des surfaces d'implant en UHMWPE.

Ainsi, nous avons pu montrer que :

- un polissage trop fort (type B) caractérisé par des faibles rugosités fragilise la surface par création de petites plaquettes qui, en présence d'une couche p(MPC) génèrent une forte dégradation du contact par cisaillement; ces plaquettes sont transférées sur la contre-face en verre et dégrade aussi le verre,
- un polissage trop faible (type A) caractérisé par des fortes rugosités avec des sommets très pointus en présence d'une couche p(MPC) génère aussi une très forte dégradation du contact par la formation de rouleaux qui restent sur la surface UHMWPE et augmentent fortement le coefficient de frottement,
- un polissage modéré (type C) permet l'obtention d'une rugosité uniforme présentant des pics et des vallées qui favorise le piégeage de la couche p(MPC) et permet le fonctionnement tribologique avec un minimum de dégradation de la couche p(MPC). Pour ce type de greffage l'accommodation des vitesses semble se localiser dans une couche épaisse de p(MPC) qui fonctionnerait comme un lubrifiant liquide visqueux (S3M3 liquide)
- le traitement physicochimique (trempage acétone) nécessaire pour le greffage de p(MPC) rigidifie et fragilise la surface UHMWPE en favorisant le détachement des particules qui pourront être couverts par le p(MPC) ; il induit donc une lubrification solide de type S3M3 ce qui pourrait expliquer l'augmentation du coefficient de frottement enregistré.

Chapitre 6:

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 μm), 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).

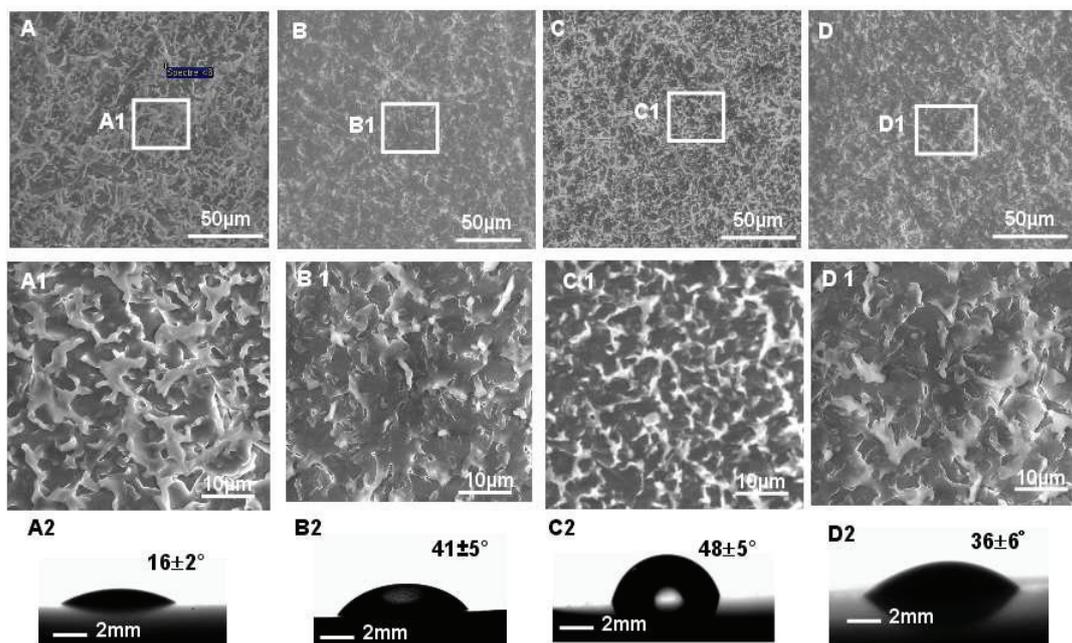


Figure 6.1. Morphologie par microscopie ESEM en atmosphère sèche (5% d'humidité) de quatre types de greffage p(MPC) sur polyéthylène avant extraction Soxhlet: (A) UHMWPEab-p(MPC) 25° (B) UHMWPEab-p(MPC) 60°; (C) UHMWPE-g-p(MPC) 25° (D) UHMWPE-g-p(MPC) 60° ; (A1-D1) Agrandissement des régions encadrées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

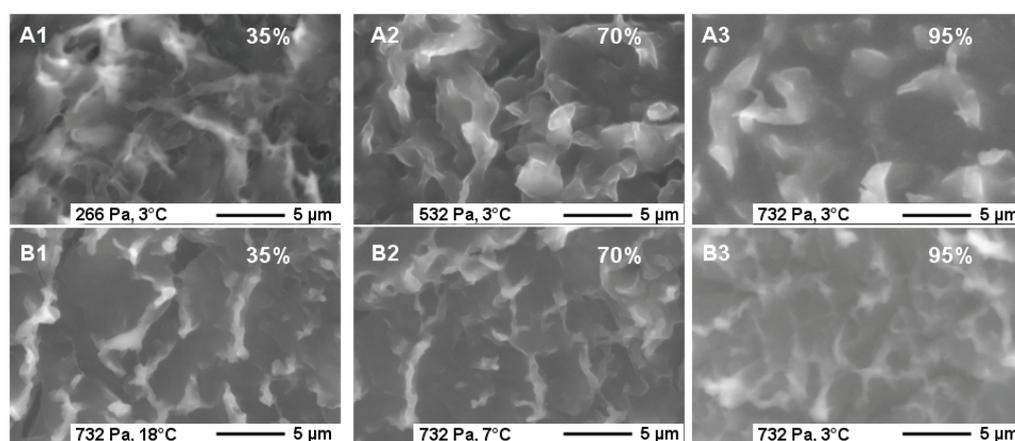


Figure 6.2. Imagerie ESEM avant extraction Soxhlet des échantillons UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C (A1-A3) et UHMWPE-g-p(MPC) 60°C (B1-B3) en fonction du taux d'humidité (indiqué sur chaque image).

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).

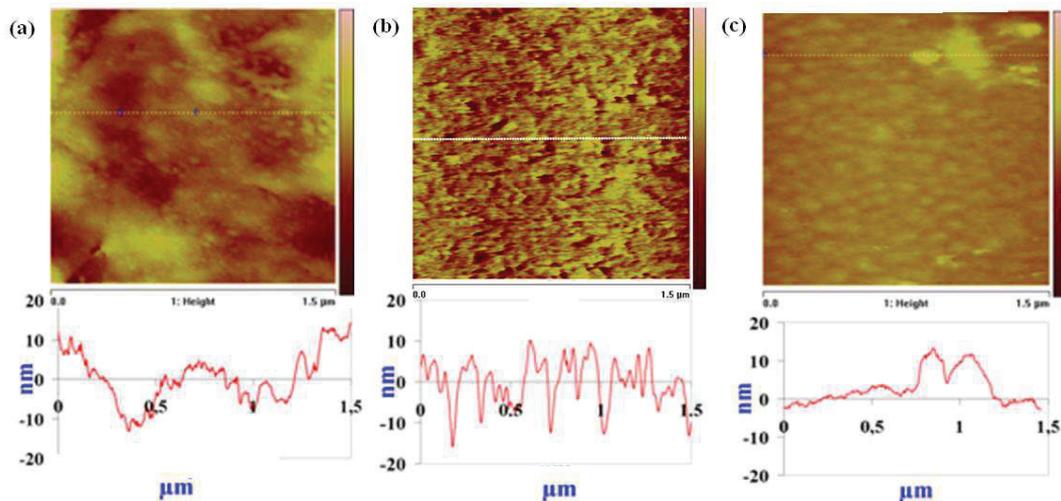


Figure 6.3. Imagerie AFM de trois types d'échantillons greffés et profils correspondants avant extraction Soxhlet: (a) UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C; (b) UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C; (c) UHMWPE-g-p(MPC) 60°C.

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 μm 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 μm , nous avons aussi recalculé les valeurs moyennes issues des images confocales sur l'intervalle 0-2.6 μm . Les valeurs moyennes sont alors autour de 1.7 μm .

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 ~ 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 μm .

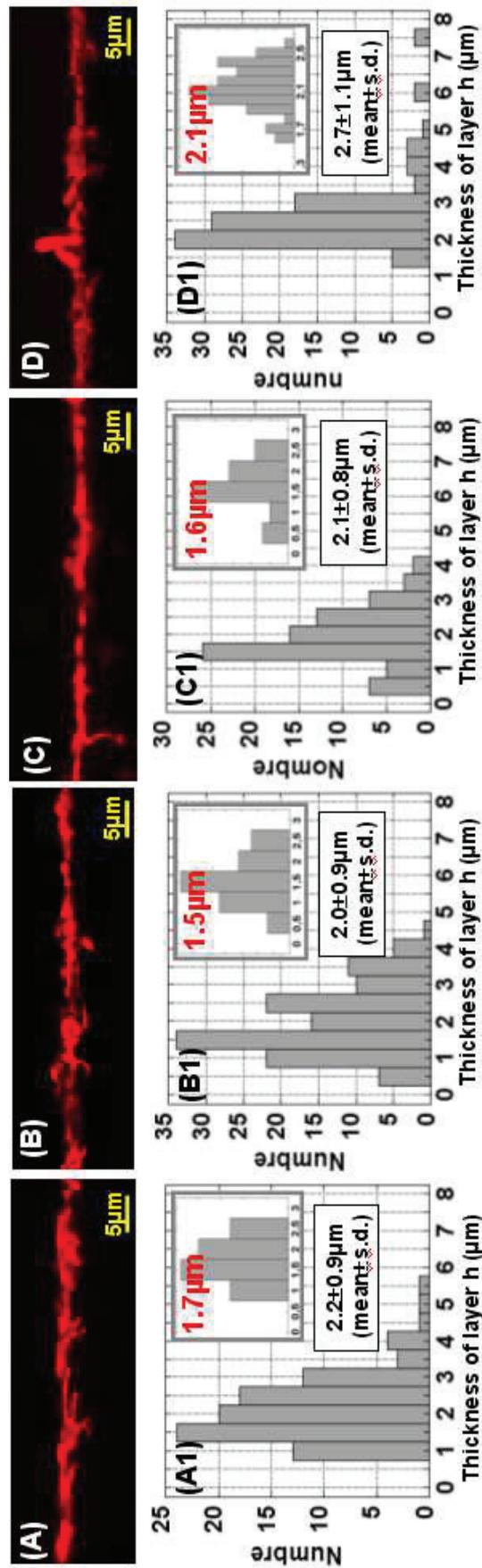


Figure 6.4. (a-b) Images en microscopie confocale de cryocoupages de substrat de UHMWPE greffés avec du p(MPC) avant extraction Soxhlet: (A) UHMWPEab-g-MPC 25°C (B) UHMWPEab-g-MPC 60°C, (C) UHMWPE-g-MPC 25°C (D) UHMWPE-g-MPC 60°C. L'eau (en haut des images) et le substrat UHMWPE (en bas des images) sont 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.

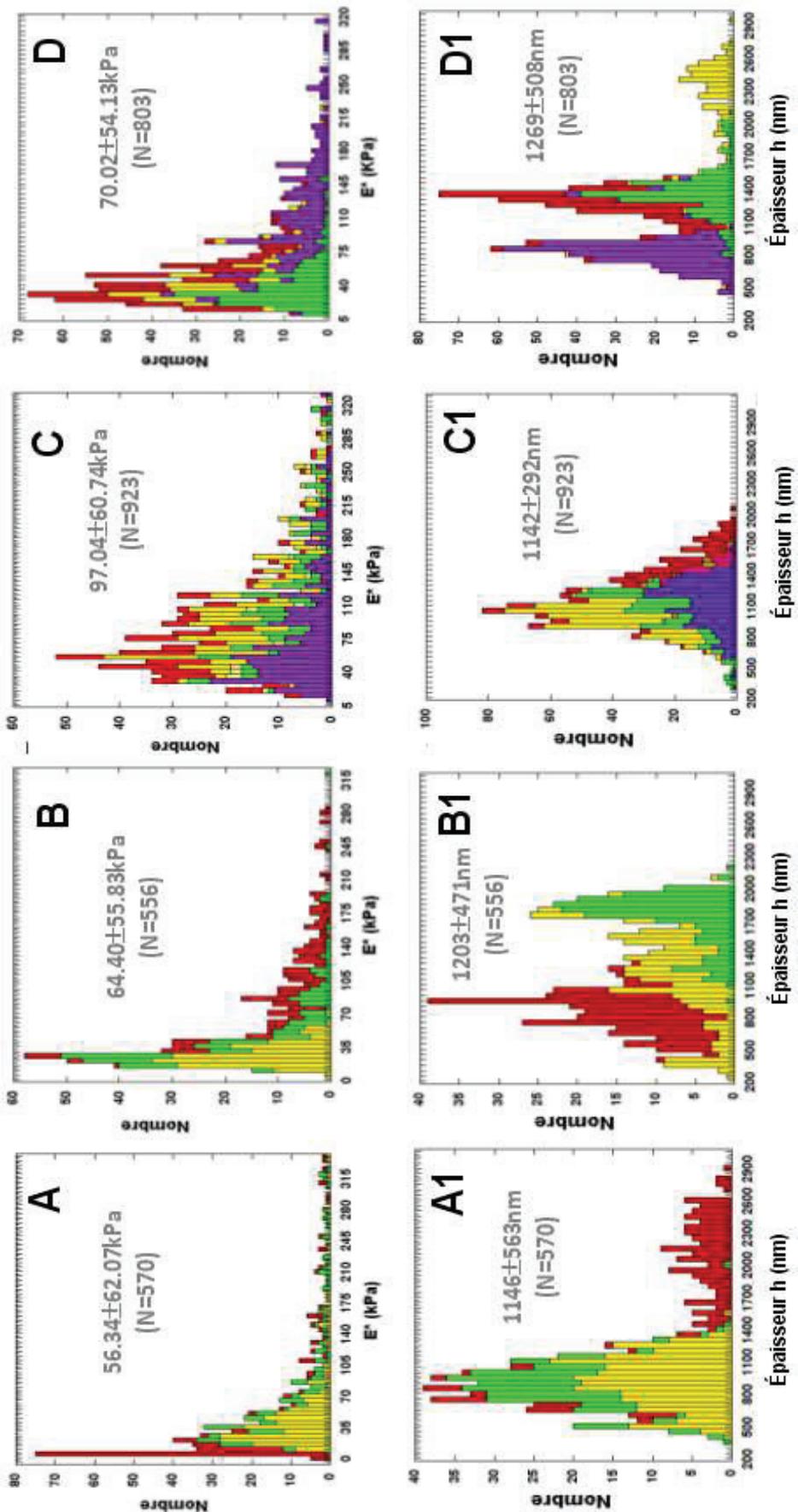


Figure 6.5. Histogrammes du module d'Young apparent E^* (A-D) et de l'épaisseur h de la couche (A1-D1) avant extraction Soxhlet. La statistique résulte de l'analyse de certaines de courbes d'indentation. (A, A1) UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C, (B,B1) UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C, (C,C1) UHMWPE-g-p(MPC) 25°C, (D,D1) 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 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 μ 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.

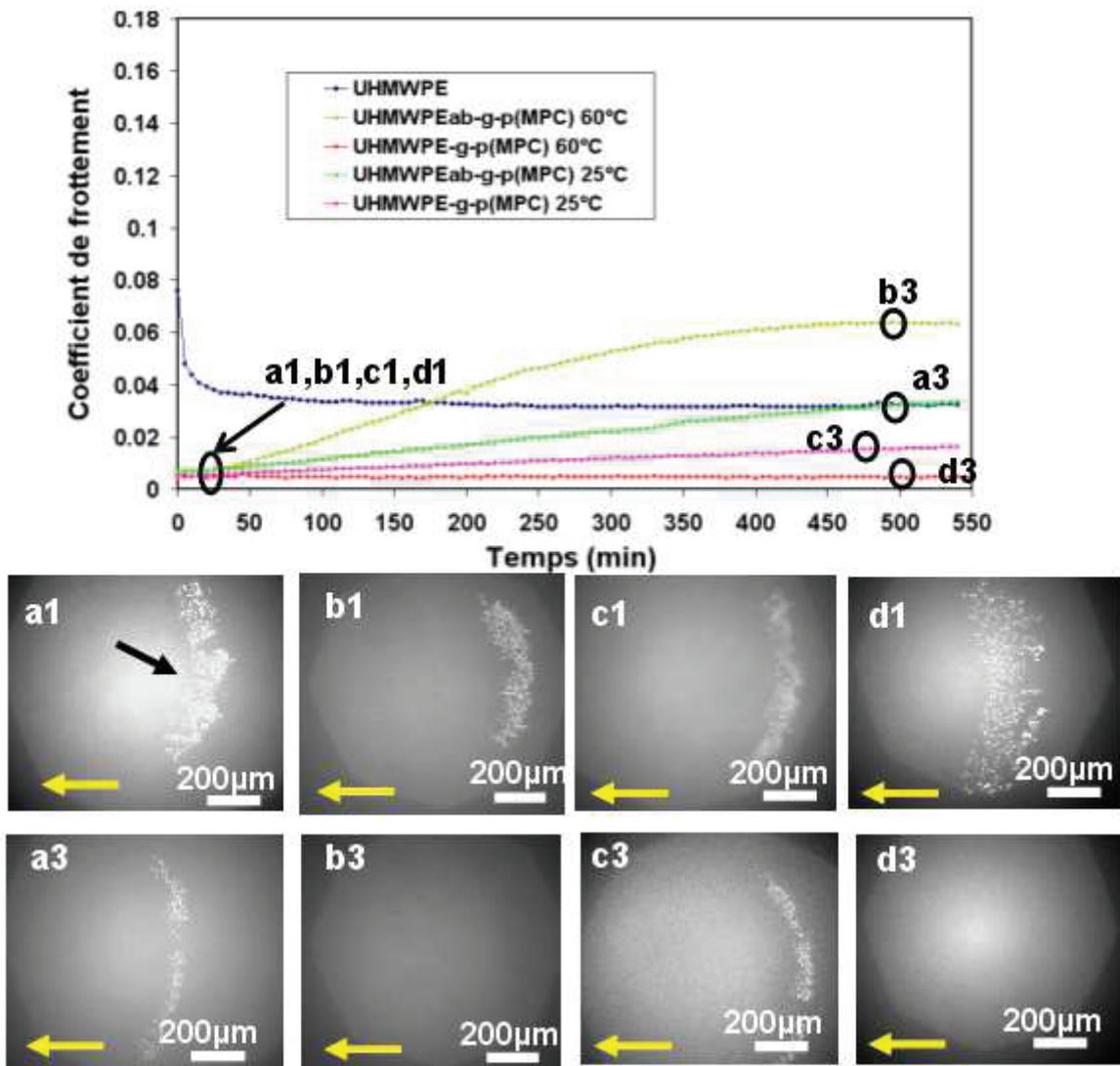


Figure 6.6. Analyse tribologique *in situ* avant extraction Soxhlet. En haut: évolution des coefficients de frottement mesurés pendant 9 h pour les 4 types d'échantillons UHMWPE avec greffage p(MPC) par rapport à la référence UHMWPE sans greffage. En bas : visualisation par microscopie optique du bord 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.

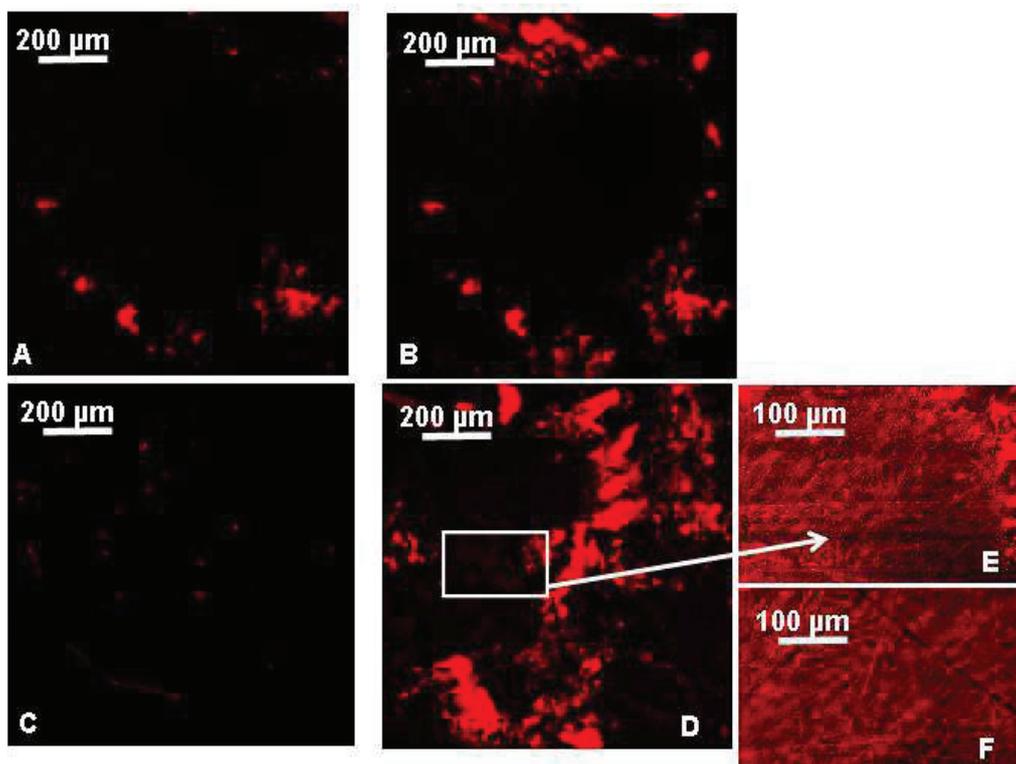


Figure 6.7. (A-B) Observations au cours du frottement par microscopie confocale de fluorescence de la région de contact entre un échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) 90°C et du verre bombé (marquage à la rhodamine G). Dès le début du frottement (A) et encore à la fin (B) des amas fluorescents se regroupent 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).

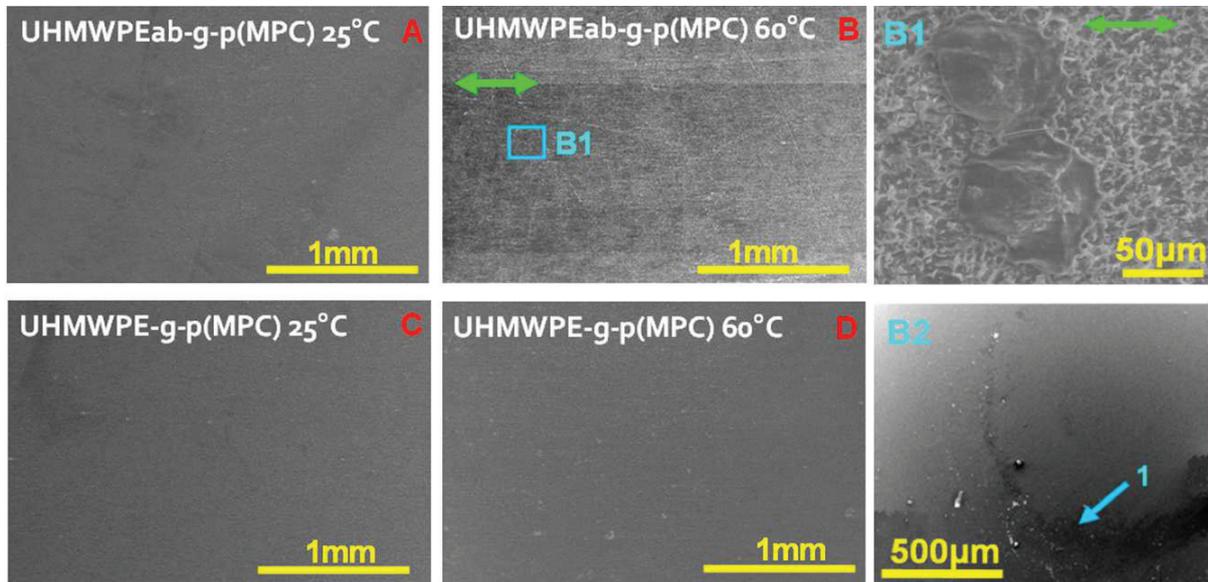


Figure 6.8. (A-D) Visualisation après frottement par ESEM de la zone frottée (direction de frottement horizontale) sur quatre types échantillons annotés sur chaque image. (B1) Agrandissement de la zone encadrée en B. (B2) Image de la contre-face en verre du cas (B).

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'une 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.

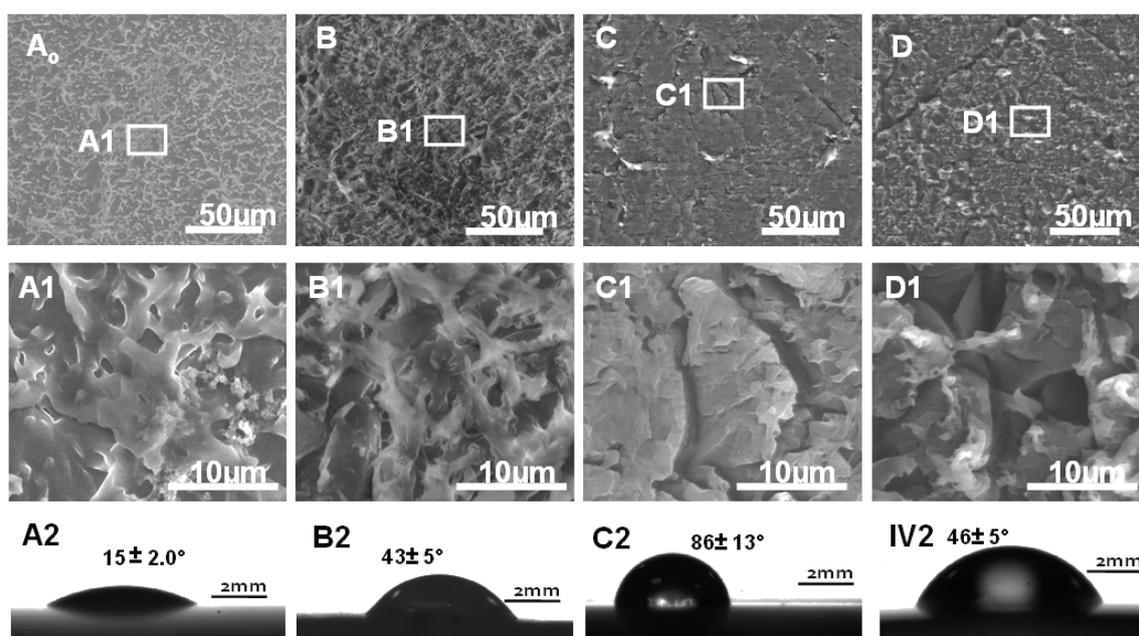


Figure 6.9. Morphologie par ESEM de quatre types de greffage p(MPC) sur polyéthylène après extraction Soxhlet avant frottement: (A) UHMWPEab-p(MPC) 25° (B) UHMWPEab-p(MPC) 60°; (C) UHMWPE-g-p(MPC) 25° (D) UHMWPE-g-p(MPC) 60°. (A1-D1) Agrandissement des régions encadrées en (A-D) ; (A2-D2) Mesures d'angle 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.

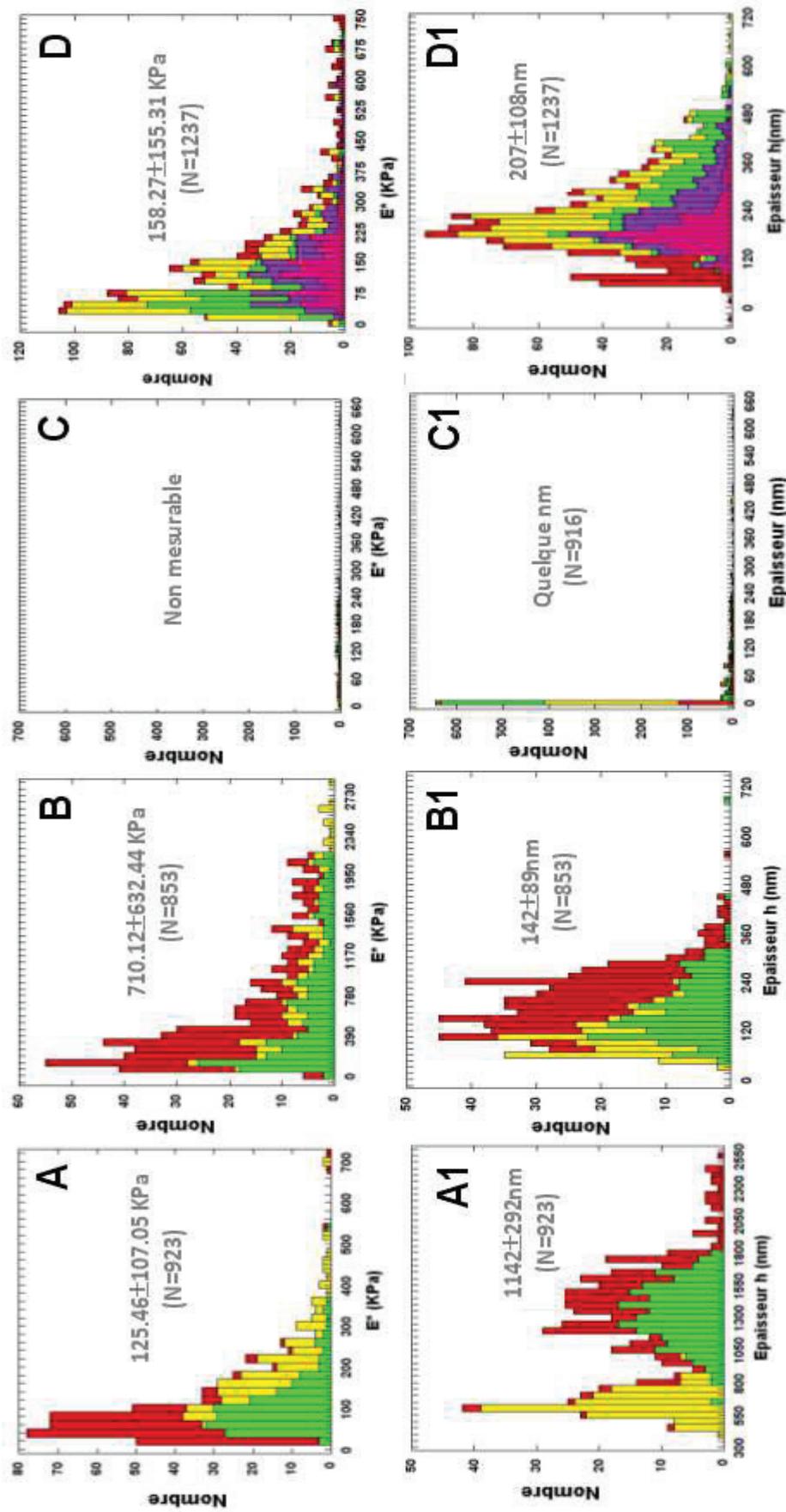


Figure 6.10. Histogrammes du module d'Young apparent E^* (A-D) et de l'épaisseur h de la couche (A1-D1) après extraction Soxhlet. La statistique résulte de l'analyse de centaines de courbes d'indentation. (A,A1) UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C, (B,B1) UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C, (C,C1) UHMWPE-g-p(MPC) 25°C, (D,D1) 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 μm) 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 μ 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 μ 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).

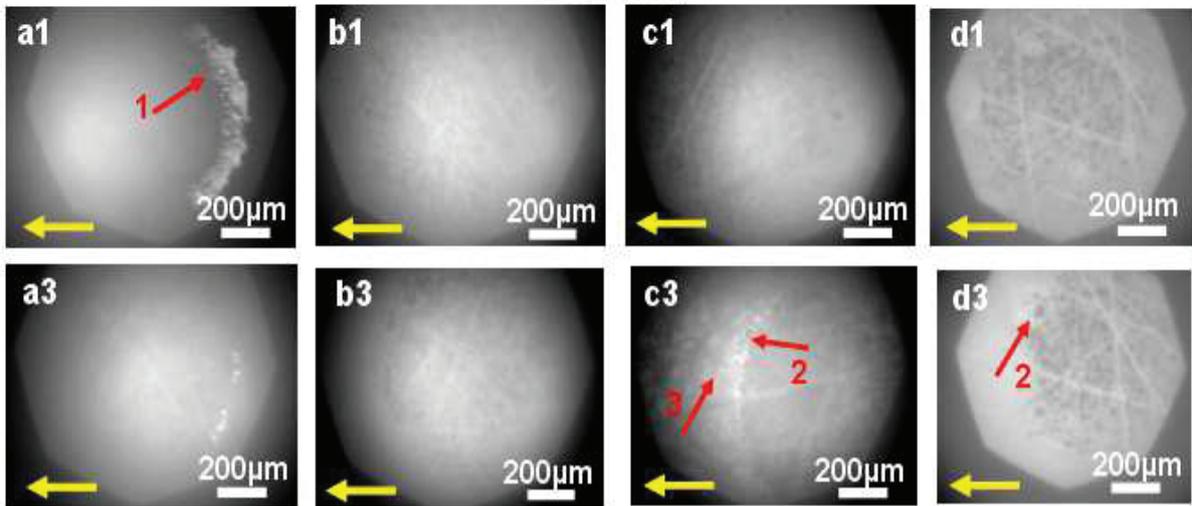
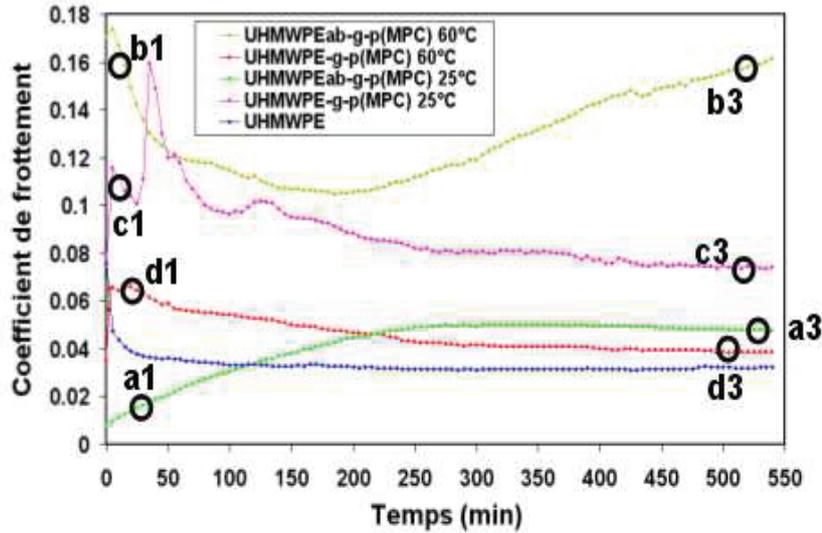


Figure 6.11. Analyse tribologique *in situ* durant le frottement Verre contre UHMWPE greffé après extraction Soxhlet de la couche adsorbée. En haut: évolution des coefficients de frottement mesurés pendant 9 h pour les quatre types d'échantillons UHMWPE avec greffage p(MPC): (a) UHMWPEab-p(MPC) 25° (b) 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.

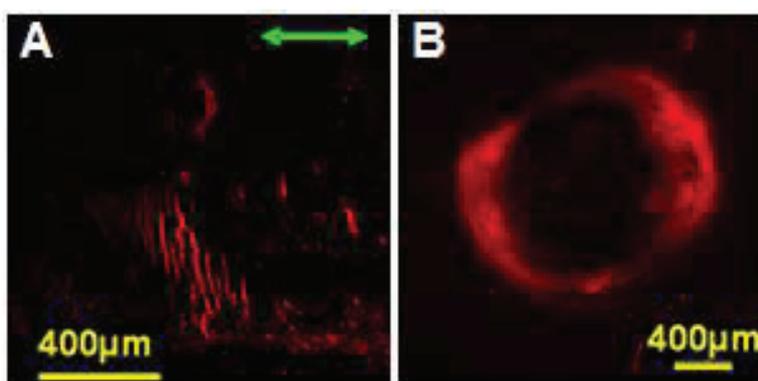


Figure 6.12. Visualisation par microscopie confocale de la Rhodamine 6G ayant incubée avec les couches de p(MPC) greffées sur UHMWPE à 25°C sans photo-initiateur. (A) Observation de grands rouleaux durant le frottement qui se forment en bordure de contact (la flèche verte indique la direction de frottement).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

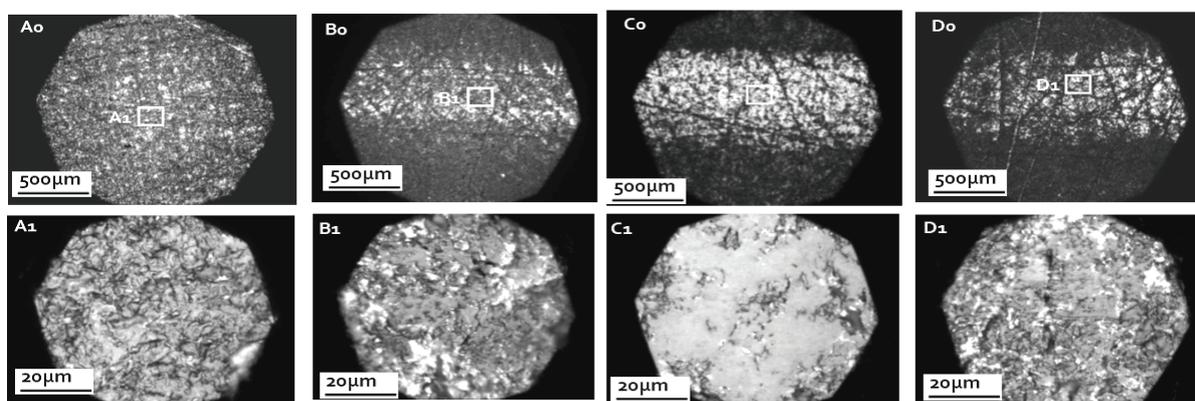


Figure 6.13. Visualisation par microscope optique après le test de frottement contre la contreface en verre bombé de quatre types échantillons ayant subi une extraction Soxhlet : (A) échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C; (B) UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C; (C) UHMWPE-g-p(MPC) 25°C; (D) UHMWPE-g-p(MPC) 60°C. (A-D) 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.

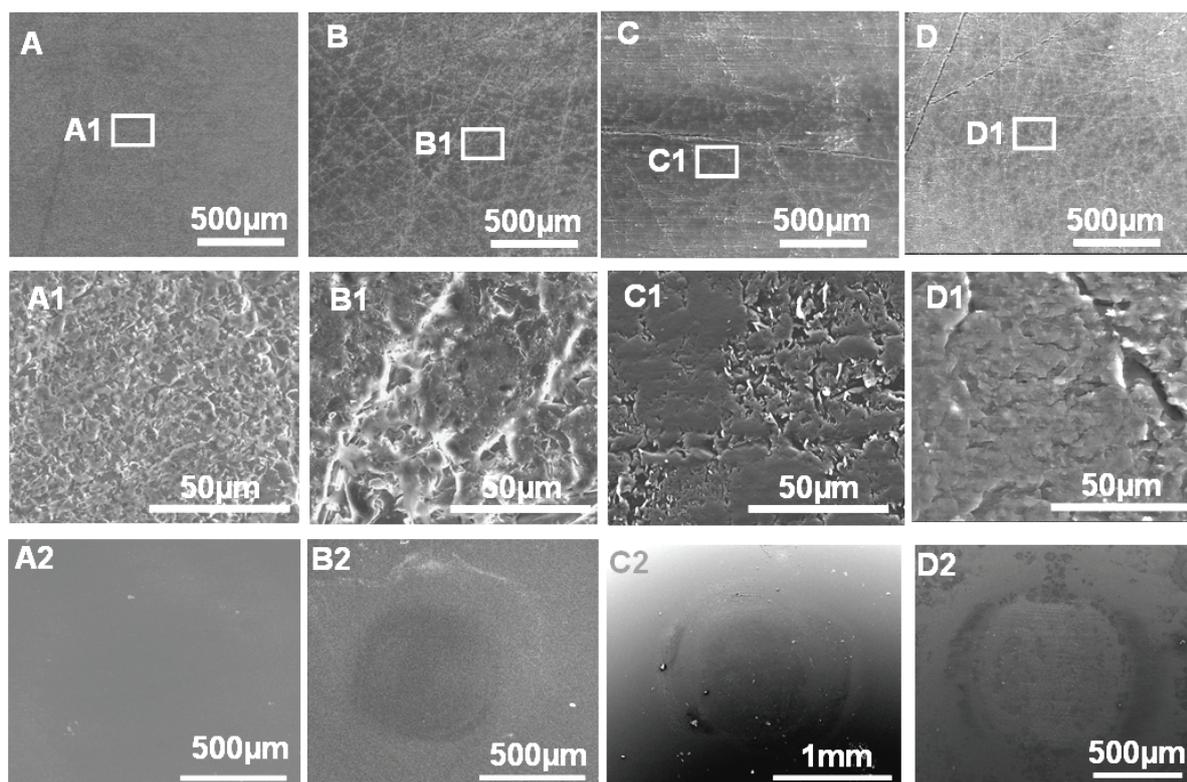


Figure 6.14. Visualisation par ESEM après le test de frottement contre la contre-face en verre bombé de quatre types échantillons ayant subi une extraction Soxhlet : (A) échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C; (B) UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C; (C) UHMWPE-g-p(MPC) 25°C; (D) UHMWPE-g-p(MPC) 60°C. (A-D) Images de 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.

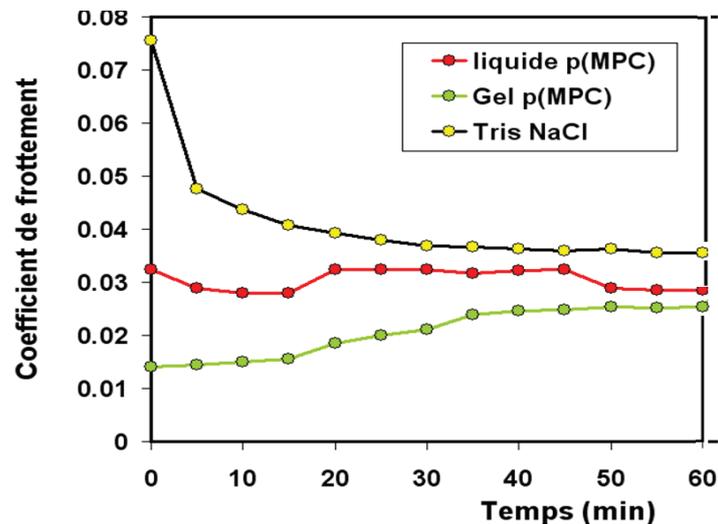


Figure 6.15. Evolution du coefficient de frottement entre un échantillon de UHMWPE nu et du verre et pour trois types de lubrifiant : surnageant p(MPC) ‘liquide’ ou ‘gel’ et TRIS NaCl (voir texte pour explication de l’origine du surnageant).

- Le test de frottement avec le contrôle TRIS NaCl montre un grand coefficient μ 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).

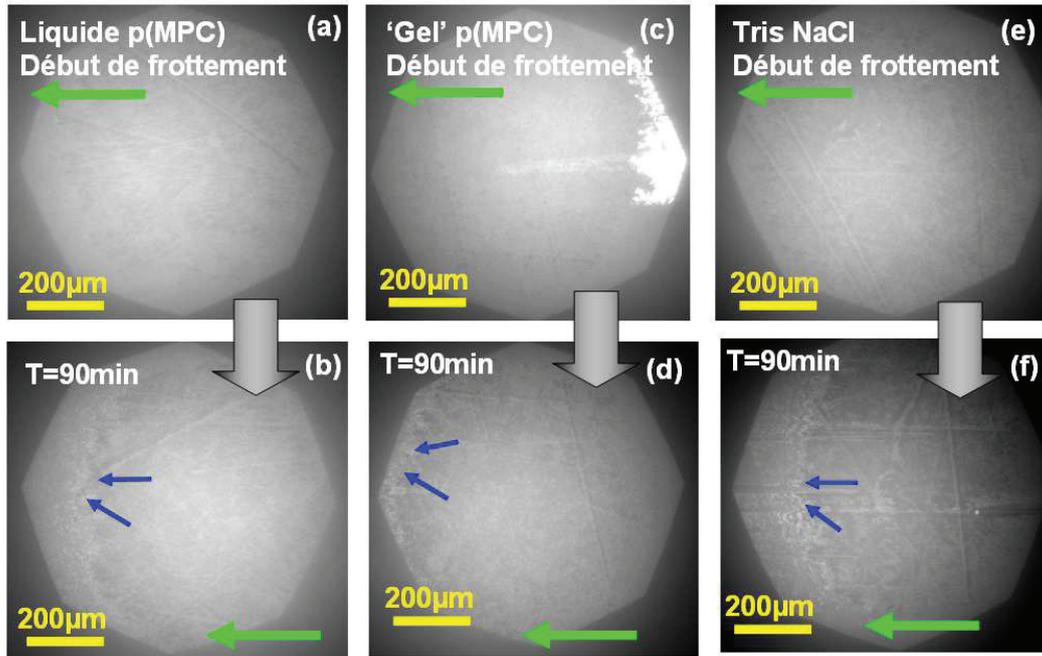


Figure 6.16.: Visualisation *in situ* en lumière blanche du contact UHMWPE-verre au cours de l'essai de frottement. (a),(c),(e) début de frottement et (b),(d),(f) après $t=90$ min d'essai. Trois types de lubrifiants sont comparés: (a-b) surnageant 'liquide' ou (c-d) 'gel' p(MPC), (e-f) TRIS NaCl. La 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°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°C montre un coefficient sensiblement constant durant tout l'essai à $\mu=0.045$.

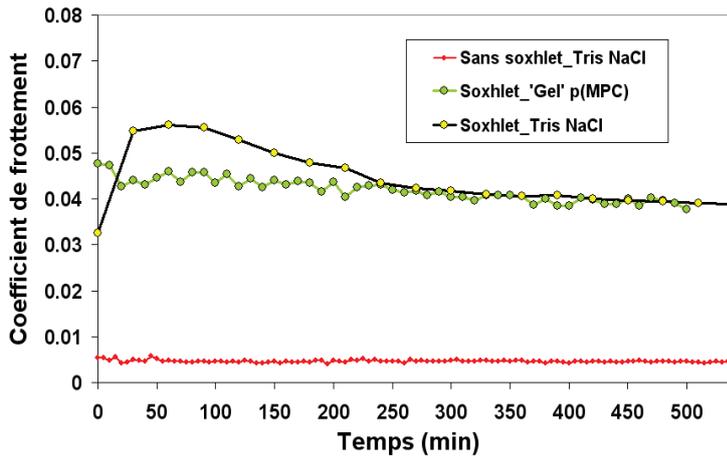


Figure 6.17. Influence du surnageant 'gel' p(MPC) sur le coefficient de frottement entre le verre et un échantillon de UHMWPE-g-p(MPC) 60°C nettoyé au Soxhlet et comparaison avec le même échantillon en tampon TRIS ou avant Soxhlet.

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).

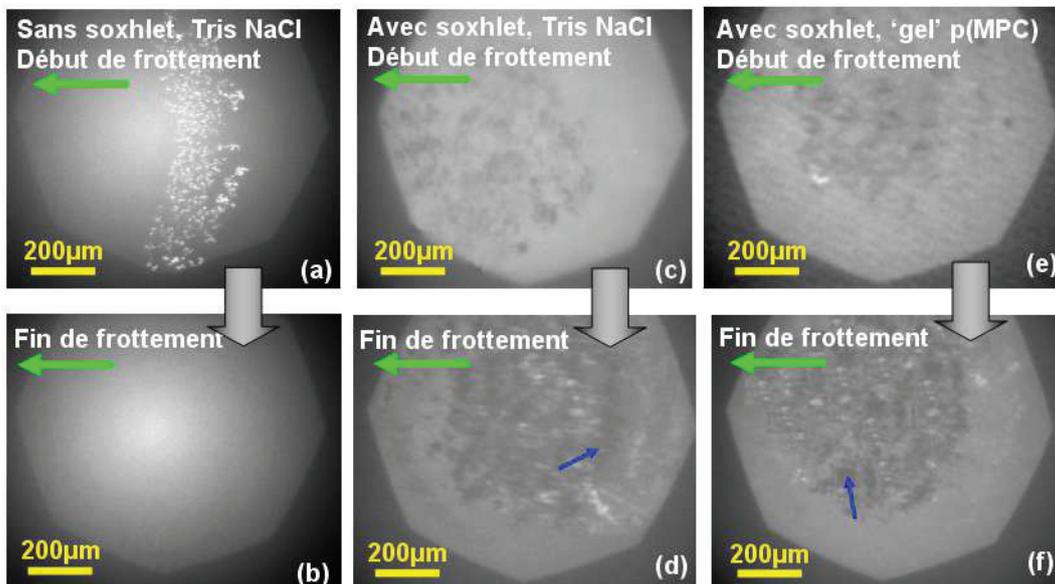


Figure 6.18. Visualisation *in situ* en lumière blanche du contact verre-UHMWPE-g-p(MPC) 60°C nettoyé (c-f) ou non (a-b) au Soxhlet. (a,c,e) Mise en contact (début de frottement) et (b,d,f) fin frottement. Deux types de lubrifiants, TRIS NaCl (c-d) et surnageant 'gel' p(MPC) (e-f) sont étudiés pour l'échantillon 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.

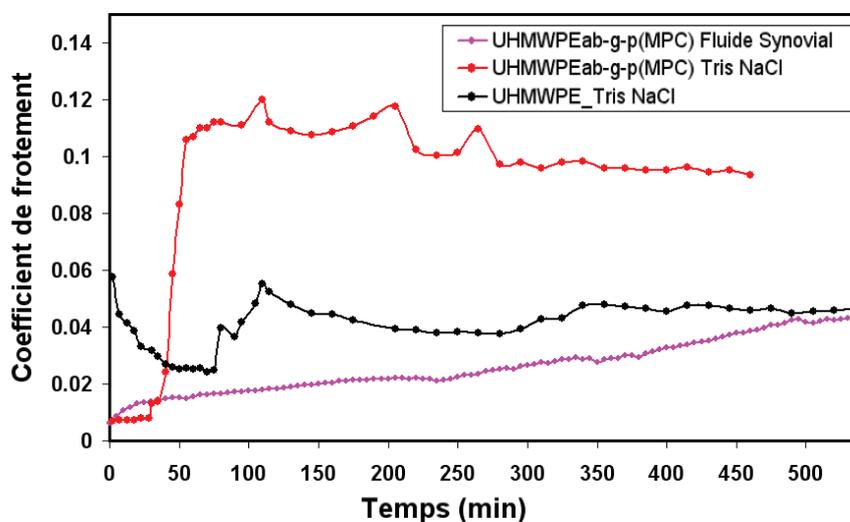


Figure 6.19. Evolution du coefficient de frottement entre un échantillon de UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C (sans Soxhlet) et du verre et pour deux types de lubrifiant : FS reconstitué et Tris NaCl et comparaison avec le UHMWPE nu en Tris NaCl.

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.

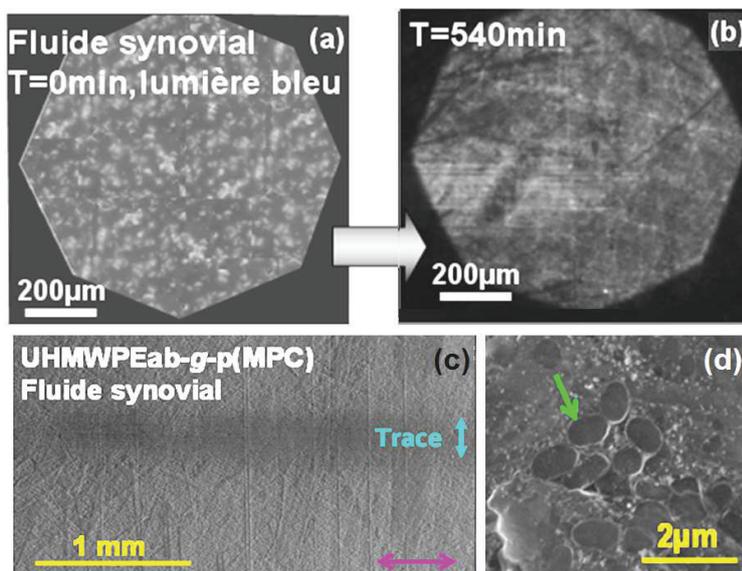


Figure 6.20.
 (a) Visualisation *in situ* du contact entre le verre et l'échantillon en UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C en présence de FS reconstitué fluorescent au début de frottement;
 (b)-(c)-(d) visualisation *après frottement* de l'échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) après frottement : (b) en microscopie optique 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 μm 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 μ 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.**

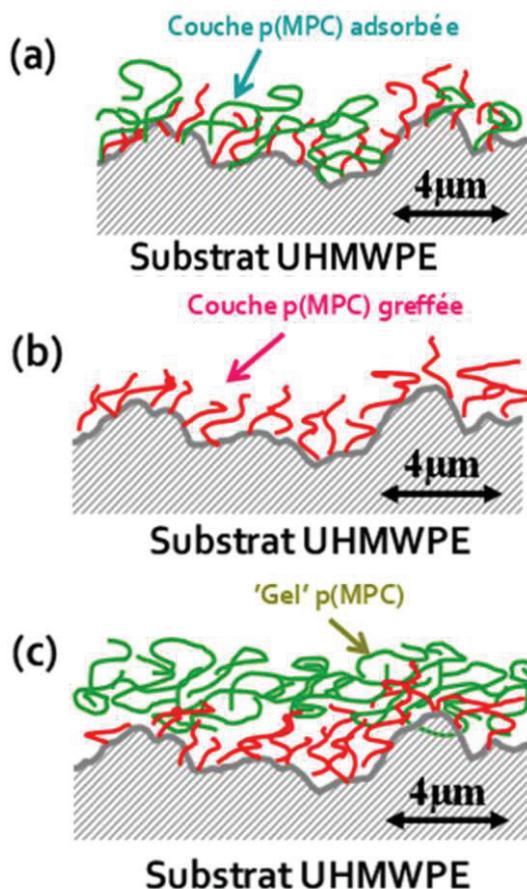


Fig. 6.21. Schéma de la structure des couches de p(MPC) sur UHMWPE. (a) Couche avant extraction Soxhlet montrant une double couche adsorbée (en vert) entremêlée avec la couche greffée covalente (en rouge) ; (b) couche après extraction Soxhlet : la couche épaisse adsorbée a disparu et la couche greffée 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 recombinaison 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° après 90min d'irradiation, valeur bien plus élevée que celle relevée pour certains substrats après greffage.

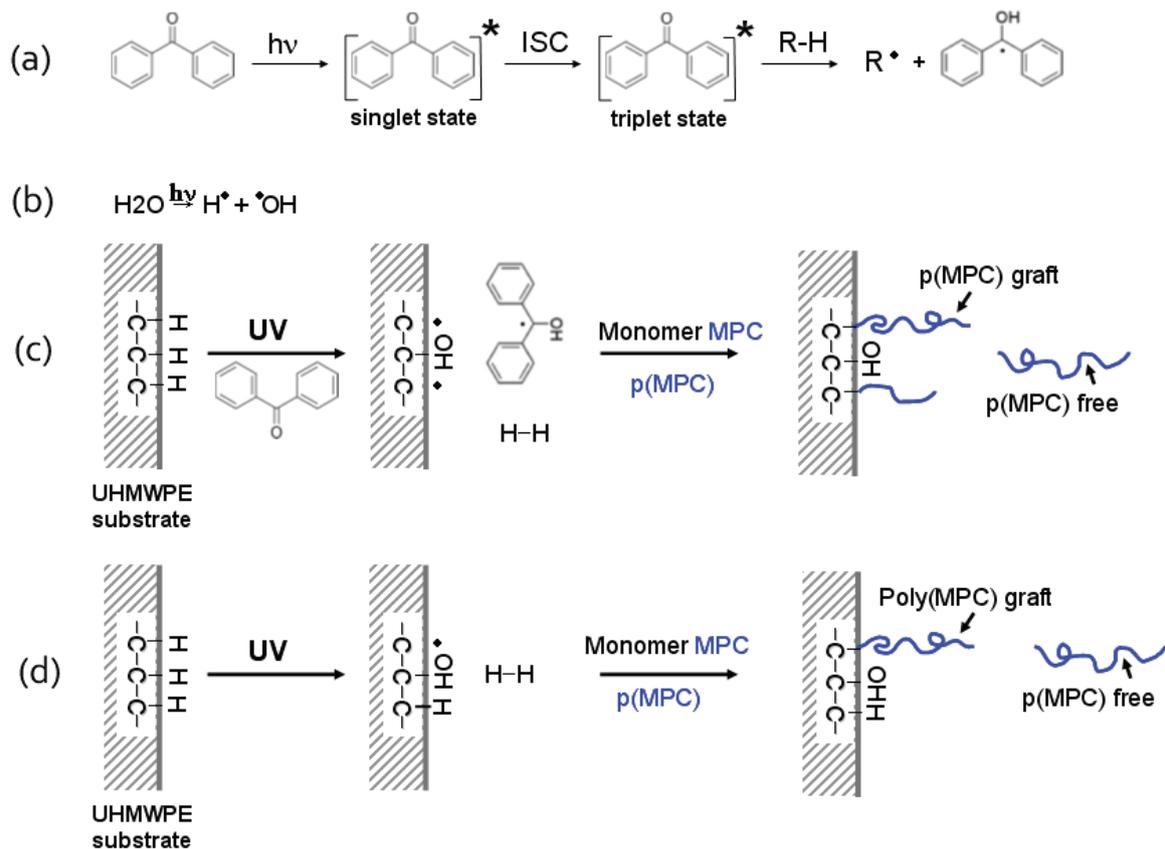


Figure 6.22. Schéma des réactions de polymérisation radicalaire sous irradiation UV. (a) Bp excité de l'état singulet vers l'état triplet sous irradiation, (b) Dissociation de l'eau sous irradiation UV. (c) et (d) Schéma de la réaction de greffage sous irradiation UV avec ou sans Bp.

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.

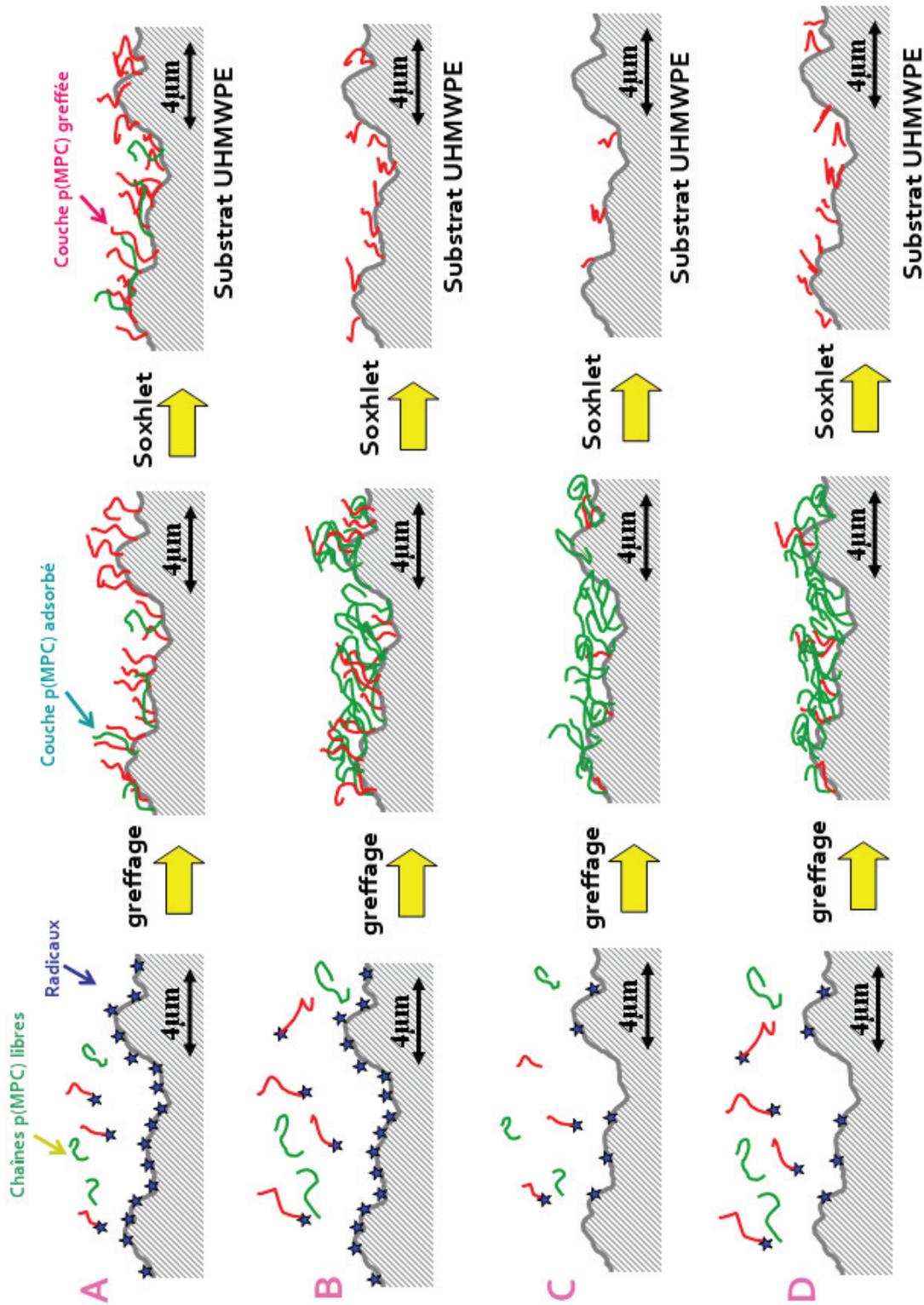


Figure 6.23. Structure proposée des couches de p(MPC) selon l'étape et la méthode de greffages: A) UHMWPEab-g-p(MPC) 25°C; B) : UHMWPEab-g-p(MPC) 60°C; C) UHMWPE-g-p(MPC) 25°C; D) UHMWPE-g-p(MPC) 60°C

Conclusions et perspectives

Les maladies ostéoarticulaires représentent environ 10% de l'ensemble des pathologies identifiées en France chaque année. Le principal traitement en cas de tissu cartilagineux endommagé est la pose d'un implant articulaire (arthroplastie). Néanmoins, les courtes durées de vie *in vivo* de l'implant articulaire, souvent influencées par l'environnement biologique posent problème. Si l'on prend l'exemple des implants en polyéthylène haute densité (UHMWPE), l'usure des surfaces frottantes produit des débris d'usure qui migrent à l'interface implant/os où ils génèrent une inflammation du tissu osseux ce qui entraîne le descellement des implants. Ces dernières années, quelques équipes ont montré que le greffage de couches de polymère p(MPC) portant des groupements de type phospholipidique sur l'UHMWPE permet de diminuer aux moins aux temps courts le frottement, et aux temps longs de diminuer l'usure et la réaction inflammatoire. Néanmoins, les mécanismes tribologiques de cette « couche limite lubrifiante » sont assez peu clairs encore. Les expériences n'ont été effectuées que par quelques équipes et les conditions réelles opératoires sont parfois peu détaillées. De plus, les substrats utilisés semblent assez idéaux en termes de rugosité par rapport aux surfaces des implants réels polis.

Dans ce contexte, cette thèse vise à vérifier et à optimiser la lubrification d'implants par greffage de p(MPC) sur une surface de UHMWPE polie. Le triplet tribologique utilisé pour cela est le biotribomètre du laboratoire LaMCoS et une contre-face en verre frottant dans un lubrifiant physiologique (tampon Tris) contre l'UHMWPE greffé.

Afin de s'assurer de la présence et de la qualité (homogénéité, épaisseur, rigidité) des couches de p(MPC) greffées de nombreuses techniques standard de caractérisation ont été utilisées (XPS, FTIR, mesures d'angle de contact, spectroscopie EDX, imagerie ESEM) ou parfois développées (imagerie confocale sur cryocoupes, mesures de nano-indentation par microscopie à force atomique). Ces deux dernières techniques se sont avérées particulièrement intéressantes pour accéder à l'épaisseur des couches hydratées malgré la grande rugosité du substrat. Le fait de pouvoir travailler en phase aqueuse est très important car en atmosphère assez peu humide ou a fortiori sous vide, les couches greffées de p(MPC) peuvent se réorganiser. Il s'agit là encore d'un avantage de notre approche globale par rapport à la littérature. L'autre avantage des expériences de nano-indentation par AFM est la possibilité d'une mesure sans aucun traitement de l'échantillon (ni coupe, ni marquage).

L'ensemble de ces caractérisations multi-échelles (de l'échelle nanométrique à l'échelle micro- et millimétrique) démontre la présence d'une épaisse couche hydrophile de polymère, 1-3 μ m, valeurs qui laissent penser que les rugosités des surfaces de UHMWPE sont totalement couvertes. Après extraction Soxhlet, les couches sont d'épaisseur beaucoup plus proche des valeurs rencontrées dans la littérature (150-200nm) et ne peuvent pas combler les rugosités. Ceci nous a amené à proposer que le protocole de greffage du p(MPC) sur UHMWPE génère deux types de couches : l'une est bien greffée de façon covalente, et l'autre d'épaisseur plus grande (jusqu'à quelques micromètres) est simplement adsorbée et/ou fortement liée à la première.

Des analyses du fonctionnement tribologique des couches p(MPC) ont été réalisées afin de définir les paramètres de travail et d'améliorer les conditions de greffage.

(1) Influence du polissage du substrat.

Le polissage des substrats modifie la morphologie, la rugosité, et la mouillabilité des surfaces ainsi que leur comportement tribologique. Le choix d'un protocole de polissage est un élément important à définir avant de commencer ce type d'étude. En effet, ce paramètre peut influencer la dégradation et donc la résistance des couches au frottement.

(2) Influence du traitement physicochimique de substrat.

Le traitement acétone/ Bp (*ab*) modifie la rigidité surfacique du substrat. Le module d'Young apparent est trois fois plus grand avec *ab* que sans *ab*.

Du point de vue chimique, le traitement *ab* influence la génération de radicaux libres au cours de la polymérisation et donc la densité de greffage sur la surface du substrat. La couche greffée de surface est probablement plus dense et plus rigide si l'on effectue le traitement *ab*.

Le traitement *ab* influence aussi le comportement tribologique. Après greffage, l'échantillon avec traitement *ab*, présente une dégradation du substrat plus visible (particules détachées sur la zone frottée) vraisemblablement à cause de la fragilité de surface induite qui s'additionne aux dégradations de la couche de p(MPC). La lubrification est donc à la fois fluide et solide. Sans ce traitement, les dégradations viennent principalement de celles de la couche de p(MPC), donc de type fluide visqueux. Si une épaisse couche de p(MPC) demeure dans le contact (notamment avant extraction Soxhlet), on note une accumulation transitoire de p(MPC) en bordure de contact (effet « coin d'huile ») et un très fort effet lubrifiant ($\mu \sim 0.005$).

(3) Influence de la température de polymérisation.

La température est un facteur très important affectant la polymérisation et le greffage. Nous avons étudié deux températures différentes 25°C et ~60°C. Le MPC étant sensible à l'irradiation UV, il peut polymériser spontanément en solution et non pas que sur le substrat. On constate qu'il y a une polymérisation volumique accélérée à haute température générant un surnageant de type « gel » (polymères de haute masse molaire très enchevêtrés). Même sans traitement *ab*, le greffage peut s'effectuer à partir des radicaux libres générés sur le substrat par l'irradiation UV. Cette polymérisation de MPC cause à la fois une forte adsorption physique des chaînes non greffées aux chaînes greffées (par entremêlement), à la fois une gêne à la diffusion des monomères ou des chaînes de p(MPC) vers la surface à greffer. Néanmoins, il semble qu'à haute température, le greffage de quelques longues chaînes sur les radicaux libres de surface (cas où le photosensibilisateur n'est pas introduit à la surface, c'est-à-dire sans *ab*) génère une couverture suffisante. Au contraire, à basse température, la polymérisation volumique est plus modérée, et les quelques chaînes greffées aux radicaux libres sont trop courtes et/ou peu nombreuses pour couvrir la surface (cas sans *ab*).

(4) Influence du lubrifiant.

Les couches adsorbées de p(MPC) fonctionnent comme un bon lubrifiant liquide, ce qui n'est pas le cas des couches greffées même en présence de surnageant 'gel' de p(MPC) récupéré durant la polymérisation. Il semble donc que les chaînes de p(MPC) n'ont pas de réelle affinité entre elles si ce n'est les enchevêtrements qui peuvent pré-exister depuis la polymérisation. Nous avons aussi testé un fluide synovial reconstitué qui s'est avéré lui rester au moins durant un test de 9 h dans le contact de surfaces frottantes. Plus de tests sont nécessaires pour conclure si les substrats de UHMWPE greffés avec diverses couches de p(MPC) sont efficaces d'un point de vue tribologique en présence de fluide synovial.

Globalement, ces résultats sont encourageants: ils montrent que le greffage de p(MPC) sur la surface en UHMWPE améliore dans certaines conditions les propriétés tribologiques de la

surface. **Si la couche de p(MPC) est suffisamment épaisse pour combler les rugosités du substrat, cette technique de greffage est efficace** : la couche p(MPC) fonctionne comme un bon lubrifiant avec faible dégradation du substrat.

Ce travail ouvre donc des perspectives pour améliorer les protocoles de greffage et l'efficacité tribologique. En particulier, nous avons identifié les améliorations suivantes :

- Concernant les étapes d'usinage/polissage, nous avons choisi dans cette thèse un polissage manuel. Il est difficile de garder toujours les mêmes paramètres (force, temps de polissage, habileté et « toucher » de la personne l'exécutant....) et donc celui-ci peut donner des résultats variables. Actuellement, afin de minimiser les coûts de polissage des implants, l'industrie des implants utilise des techniques modernes d'usinage à grande vitesse qui permette d'obtenir une rugosité contrôlée sans polissage final. Par conséquent il faudra tester la résistance tribologique des couches greffées p(MPC) sur des substrats issus de ces nouvelles méthodes d'usinage.
- Concernant la modification chimique induite par irradiation UV, il y a plusieurs paramètres qui peuvent influencer le greffage et la polymérisation volumique: puissance de la lampe, distance de travail, position du récipient, température de polymérisation qui est influencée par l'irradiation, participation de plusieurs types de longueur d'onde d'irradiation (UVA, UVB, UVC, UVV → choix du filtre) etc. L'influence de tous ces paramètres sur la densité de greffage et le comportement tribologique n'est pas encore très claire.
- Concernant la réaction de polymérisation du MPC en tant que telle, il faudrait améliorer le protocole afin d'éviter le plus possible la polymérisation en solution et favoriser une polymérisation plus dense sur la surface (greffage). Pour cela, plusieurs pistes peuvent être envisagées, l'une d'elle concerne l'utilisation d'une autre source d'amorçage de la réaction de greffage que l'irradiation UV. Par exemple, un greffage amorcé par une réaction de type redox à partir d'un substrat préalablement modifié (soit par bromation, soit par peroxydation) a été récemment entrepris lors d'un stage mené en parallèle de ce travail de thèse et semble prometteur ([Evrard'12]). Par ailleurs, l'utilisation d'une surface UHMWPE bromée permettrait le greffage par une polymérisation de type radicalaire contrôlée (ATRP) par laquelle la croissance des chaînes est plus uniforme, conduisant à des greffons de masses molaires homogènes (faible polydispersité). Par ailleurs, cette réaction peut être entreprise à faible température, dans différents solvants, et de nombreux paramètres expérimentaux peuvent être modulés afin de varier la masse molaire, densité de greffage etc... Toutefois, ce type d'amorçage nécessite d'introduire au préalable des fonctions chimiques à partir desquelles les radicaux seront générés à la surface (soit des liaisons C-Br introduites par bromation pour l'ATRP, soit des liaisons C-OOH introduites par peroxydation); ces étapes d'activation chimique peuvent ne pas être totalement neutres vis-à-vis des propriétés morphologiques et tribologiques de la surface. Il est donc primordial d'évaluer *a priori* leurs effets afin de définir et d'optimiser le greffage de MPC sur les substrats.
- Concernant le test de frottement, nous avons choisi dans cette thèse une durée de 9 h. La résistance de certains échantillons et la stabilité des comportements au bout de cette durée est parfois questionnable. Il est donc primordial de prolonger la durée de ce test ou de le compléter par un autre dispositif tribologique comme le simulateur de hanche pour véritablement tester l'usure.
- Enfin, les essais avec le lubrifiant biomimétique (fluide synovial reconstitué) doivent être poursuivis car les premiers résultats suggèrent qu'un greffage moins épais mais

plus uniforme pourrait très bien fonctionner en présence d'un lubrifiant biologique à base des vésicules lipidiques de composition proche du liquide synovial qui se reconstitue après une arthroplastie.

Nous avons bien conscience que cette thèse n'est qu'une première étape dans l'analyse et la validation des propriétés lubrifiantes des couches de p(MPC). De nombreuses améliorations sont à apporter à ce travail, qui concerne un domaine de recherche relativement nouveau pour les trois laboratoires partenaires.

Annexes

Annexe 1:

Couples de frottement rencontrés en arthroplastie totale

Dans la chirurgie de remplacement du genou, le chirurgien enlève une partie du fémur distal, le remplace généralement avec un composant métallique, souvent composé d'un alliage de cobalt-chrome-molybdène (Co-Cr). Le chirurgien enlève également la partie proximale du tibia, le remplace typiquement avec un plateau en polyéthylène UHMWPE, qui s'ajuste dans un boîtier métallique monté sur le tibia. Dans l'arthroplastie totale de hanche, un composant métallique remplace généralement la tête fémorale et le UHMWPE remplace généralement le cotyle. Ainsi, dans les deux cas, la surface convexe est dure, et la surface concave est molle. Mis à part le cas Co-Cr contre UHMWPE, il y a un certain nombre de combinaisons de matériaux qui ont été ou sont couramment utilisées. Les principaux couples de frottement utilisés sont décrits ci-dessous.

A1.1. Couple céramique/céramique.

Le couple céramique/céramique est constitué d'une tête et d'un insert en céramique massive. L'insert est fixé dans une cupule acétabulaire métallique. La céramique la plus utilisée est l'alumine. C'est certainement le plus parfait sur le plan de l'usure et des conditions physiques de frottement (c'est le couple de frottement qui génère le moins de particules d'usure, de plus, ces particules sont inertes). Mais il existe un risque de fracture car ce couple a l'inconvénient de ne pas encaisser les chocs et de pouvoir se briser même sans choc [Maîtrise Orthopédique n°149 – 2005].

A1.2. Couple Métal-Métal.

Les études *in vitro* et *in vivo* confirment que l'usure du couple métal/métal est de 60 à 100 fois inférieure à celle du couple métal/polyéthylène mais les particules de chrome et de cobalt libérées par le frottement métal/métal sont plus nombreuses et surtout plus petites. Un certain nombre d'interrogations persistent avec ce type de couple de frottement :

- 1) influence des ions métalliques dans la circulation sanguine
- 2) existence d'ostéolyses d'origine immunologique par hypersensibilité
- 3) action cellulaire toxique
- 4) problèmes de fixation de l'insert métallique.

[Maîtrise Orthopédique n°46 -1995] [Maîtrise Orthopédique n°132 -2004].

A1.3. Couple Céramique-Polyéthylène.

L'avantage de la céramique est d'avoir une surface de glissement lisse, très dure et très résistante à l'abrasion, permettant une diminution de l'usure du UHMWPE. Ce dernier est un matériau inerte, très stable chimiquement, avec une excellente résistance à la corrosion. Il s'agit cependant d'un matériau cassant et des fractures de têtes sont possibles avec ou sans choc. Elles ont un prix plus élevé, et l'inconvénient du cimentage du UHMWPE dans l'os est qu'il y a un risque plus élevé de descellement os-ciment [Orthopale Information]

A1.4. Couple Métal-Polyéthylène.

Les prothèses de hanche avec tête métallique et cupule en polyéthylène donnent de bons résultats depuis leur première utilisation en 1962 quand Sir John Charnley a implanté la première prothèse de la hanche. Il reste encore le couple le plus utilisé en raison de son bas prix et de sa facilité de fabrication. Son succès est dû à ses propriétés favorables, notamment résistance à l'abrasion, résistance aux chocs, faible coefficient de frottement, une inertie chimique et la résistance à la fissuration sous contrainte. [Edwards'02].

Son utilisation à long terme peut mener à plusieurs problèmes. Le problème le plus fréquent est la libération de particules d'usure mais aussi la perte osseuse et descellement. Ces problèmes nécessitent généralement une intervention chirurgicale de révision, ainsi de meilleures performances et une usure réduite du UHMWPE sont importantes pour les futures greffes de hanche et du genou.

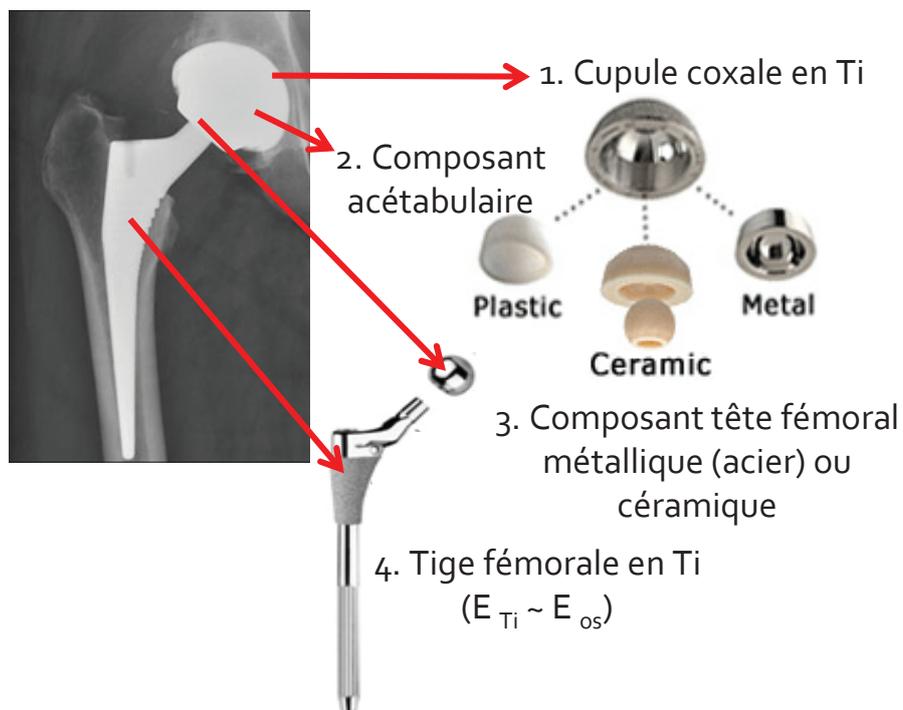


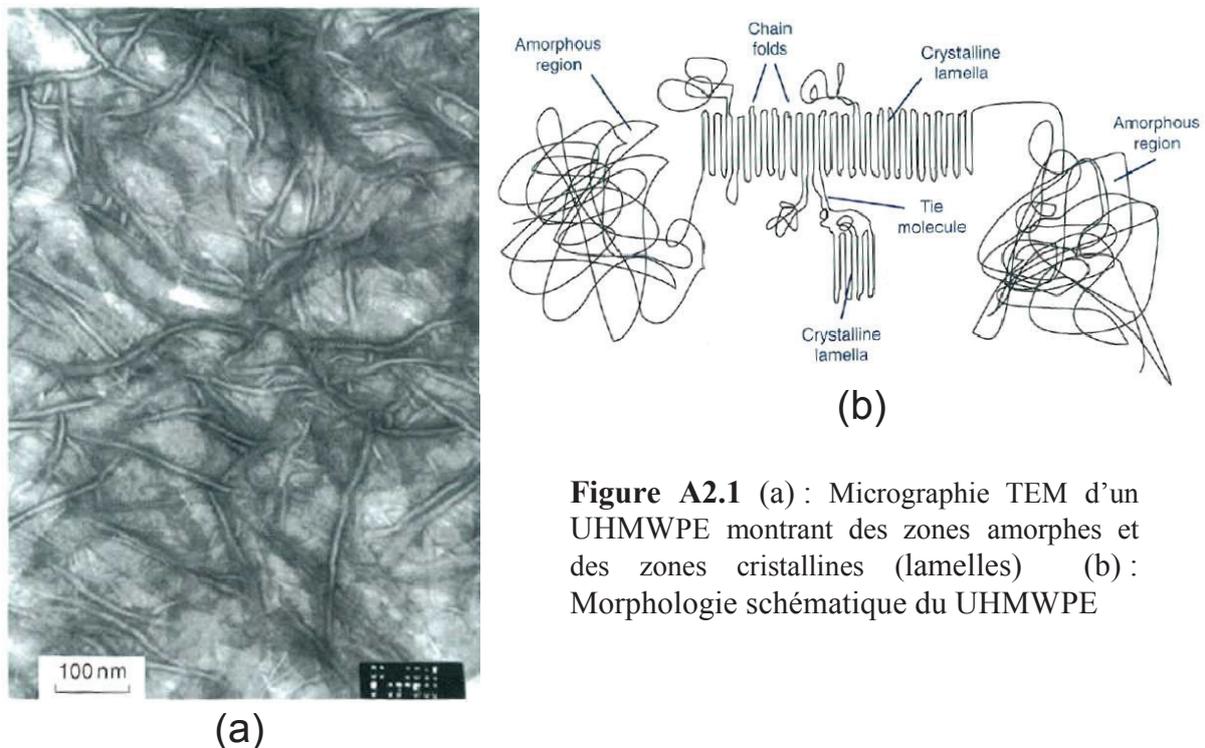
Figure A.1. Différents composants d'un couple de frottement pour l'arthroplastie totale

Annexe 2 :

Structures et propriétés mécaniques des PE utilisés en implantologie

A2.1. Types et propriétés des différents PE

Le polyéthylène à très haute masse moléculaire (UHMWPE) utilisé pour des applications orthopédiques est un biopolymère linéaire formé à partir d'éthylène (C_2H_4), qui est un gaz ayant un poids moléculaire de 28. La formule chimique générale pour le UHMWPE est $(C_2H_4)_n$, où n est le degré de polymérisation. La chaîne moléculaire du UHMWPE contient jusqu'à $0,4 \times 10^6$ atomes de carbone. Les chaînes moléculaires du PE sont des chaînes d'enchevêtrement ayant une longueur de l'ordre du kilomètre. Une partie des chaînes se replie pour former des régions localement ordonnées analogues à des feuilles dites lamelles cristallines. Ces lamelles sont intégrées dans les régions amorphes (désordonnées). Ces morphologies caractéristiques du PE sont schématisées sur la figure A2.1. Le degré et l'orientation des régions cristallines dans un PE dépendent d'une variété de facteurs, y compris son poids moléculaire, les conditions de traitement et les conditions environnementales (telles que le chargement). Les lamelles sont de l'ordre de 10-50nm d'épaisseur et de 10-15 microns de longueur. La distance moyenne entre lamelles est de l'ordre de 50 nm. La cristallinité des PE à haut poids moléculaire est en général d'au moins 50%.



Il existe plusieurs types de polyéthylène, qui sont synthétisés avec différents poids moléculaires et différentes architectures de chaîne. Le polyéthylène basse densité (LDPE) et basse densité linéaire (LLDPE) ont généralement des architectures à chaînes ramifiées et linéaires respectivement, chacun ayant un poids moléculaire typiquement inférieure à 5×10^4

g / mol. Le polyéthylène haute densité (PEHD) est un polymère linéaire avec un poids moléculaire allant de $0,2 \times 10^6$ g / mol. A titre de comparaison, le UHMWPE a une masse moléculaire de plus de 6×10^6 g / mol. Le tableau A2.1 résume les propriétés physiques et chimiques des LDPE, LLDPE, HDPE et UHMWPE.

| Propriété | LDPE | LLDPE | HDPE | UHMWPE |
|---|-------------|-------------|-------------|---------------------------|
| Poids moléculaire (10^6 g/mol) | – | – | 0.05–0.25 | 2–6 |
| température de fusion (°C) | 110–115 | 110–125 | 130–137 | 125–138 |
| Coefficient de Poisson | – | – | 0.40 | 0.46 |
| densité | 0.910–0.930 | 0.910–0.925 | 0.952–0.965 | 0.932–0.945 |
| Module d'élasticité en traction (GPa) | 0.1–0.4 | 0.1–1.6 | 0.4–4.0 | 0.8–1.6 |
| Résistance à la traction (MPa) | 7–14 | 7–42 | 26–33 | 21–28 |
| Résistance à la traction ultime (MPa) | 3–57 | 8–46 | 22–31 | 39–48 |
| résistance au choc Izod * (J / m d'entaille, 3,175 mm d'épaisseur éprouvette) | – | – | 21-214 | >1070 (pas de rupture) |
| Allongement (%) | 145–1000 | 460–1100 | 10–1200 | 350–525 |
| Cristallinité (%) | < 50 | – | 60–80 | 39–75 |

Tableau A2.1 : Propriétés typiques physiques et chimiques de LDPE, LLDPE, HDPE et UHMWPE

A2.2. Structure des chaînes moléculaires de PE

Les différents types de polyéthylène (PE), synthétisés avec différents poids moléculaires, montrent différentes architectures de chaîne. Les polyéthylènes basse densité (LDPE, Low Density PE) et basse densité linéaire (LLDPE) ont généralement des architectures à chaîne ramifiée et linéaire respectivement, chacun ayant un poids moléculaire typiquement inférieur à 5×10^4 g/mol. Le polyéthylène haute densité (HDPE) est un polymère linéaire mais avec un faible taux de ramification, un poids moléculaire allant jusqu'à $0,2 \times 10^6$ g/mol. Enfin, le polymère à ultra haute densité (UHMWPE, Ultra High Molecular Weight PE) a une masse moléculaire supérieure à 6×10^6 g/mol et les chaînes sont allongées. Les études de Poley et Tabor [Pooley'72] montrent que le polyéthylène avec sa structure de chaînes moléculaires linéaires possède une conformation zigzag plane, ce qui donne un assez faible coefficient de frottement. Le polyéthylène basse densité compte plus de groupes latéraux, Ces chaînes latérales peuvent empêcher facilement le glissement. Comme le polymère PTFE, la conformation des chaînes est 'similaire' : zigzag planaire, mais tordue en hélice douce pour accueillir l'atome de fluor volumineux. Ces structures linéaires ou hélicoïdales donnent une grande rigidité aux molécules (en forme de tige) et une assez grande planéité de surface. Ces

PE ont un assez faible coefficient de frottement (remarque : le PTFE présente un très faible coefficient, mais il montre une usure importante).

Donc la variation des profils moléculaires entre différents types de polyéthylène peut jouer un rôle important dans le contrôle de la friction. Les tests de frottement montrent qu'entre ces différents types de polyéthylène, le UHMWPE donne les meilleurs résultats.

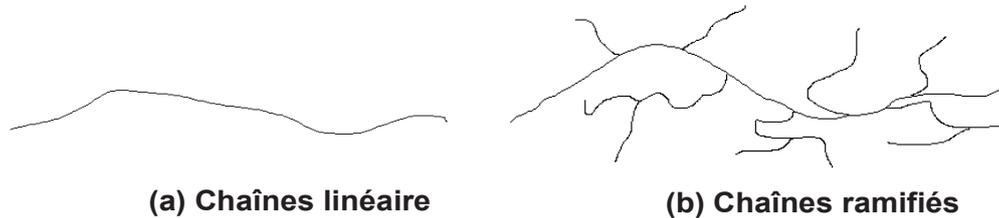


Figure A2.2. Structure de chaînes moléculaires : a) linéaires, b) ramifiées.

A2.3. Réticulation des chaînes de UHMWPE

Le UHMWPE réticulé (*cross linked*) a été récemment homologué pour des applications principalement de cotyles de hanche. La réticulation du polyéthylène augmente la cohésion des chaînes qui constituent le matériau, et donc une augmentation de la résistance à l'usure. La réticulation se fait en général après extrusion. Il montre un excellent résultat sur simulateur : une usure réduite dans des proportions variables entre 50% et 97% et des tailles de particules plus petites dont il convient de s'interroger sur leur conséquence pour l'ostéolyse [Geco médical, 2004].

Le procédé de réticulation est fait par irradiation gamma ou d'électrons (rayons bêta). Le principe de la réticulation est la scission des liaisons chimiques intramoléculaires (C-C et C-H \rightarrow radicaux libres) menant à la formation de nouvelles liaisons intermoléculaires. Afin d'éviter l'oxydation avec l'oxygène ambiante et les radicaux libres (radicaux libre + O \rightarrow hydroperoxydes instables c'est-à-dire la scission des chaînes UHMWPE) qui fragilise le polyéthylène, des traitements thermiques sont donc appliqués après la réticulation pour réduire le nombre de radicaux libres par stérilisation. Mais les inconvénients de ce traitement sont les suivants :

- son élasticité et sa résistance à la traction diminuent [Maîtrise Orthopédique n°204 - 2011]
- la conservation de radicaux libres résiduels disponibles pour l'oxydation cause un problème de dégradation du polyéthylène. Après stérilisation par irradiation, le polymère implanté sera forcément exposé à l'oxygène et sera susceptible de subir un processus auto-entretenu de dégradation ultérieure.
- les particules relarguées de formes différentes provenant de la scission des chaînes de UHMWPE, même si leur quantité et leur taille sont faibles, peuvent influencer le métabolisme [Geco médical, 2010].

A cause de certains problèmes, les implants les plus utilisés ont une structure non réticulée. Pour cette thèse on a choisi également de travailler avec une UHMWPE non réticulée afin de ne pas compliquer les conditions de greffage des couches biomimétiques sur UHMWPE

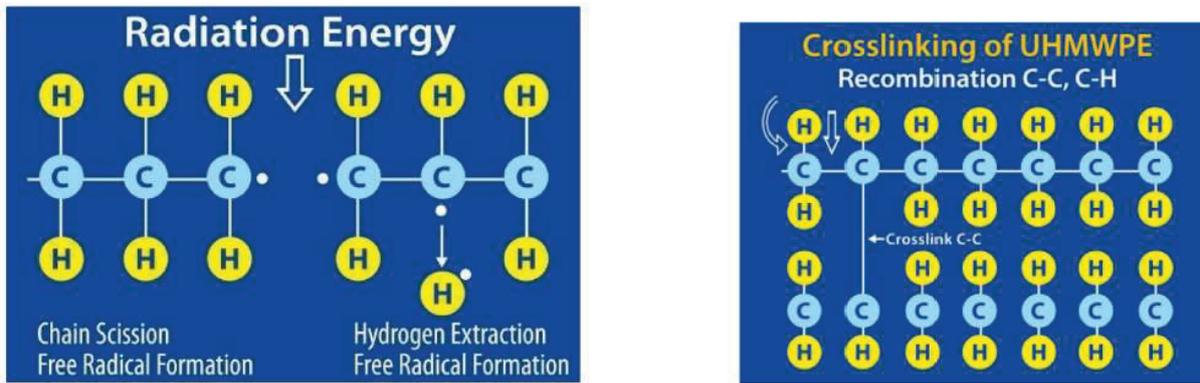


Figure A2.3 : principe de réticulation des chaînes de UHMWPE

A2.4. Aditifs dans la composition chimique

Afin de stabiliser les radicaux libres résiduels et de conserver la résistance à l'usure et à la fatigue du polyéthylène, une méthode de prévention de l'oxydation du UHMWPE irradiée est l'ajout de vitamine E (α -tocophérol) qui fonctionne comme anti-oxydant [Bracco'11]. La vitamine E est un lipide naturel dont le rôle majeur in vivo est de donner un atome d'hydrogène aux radicaux libres formés sur les lipides afin d'empêcher la peroxydation lipidique dans les membranes cellulaires [Packer'91] [Packer'93]. De façon remarquable, sa structure est miscible au polyéthylène.

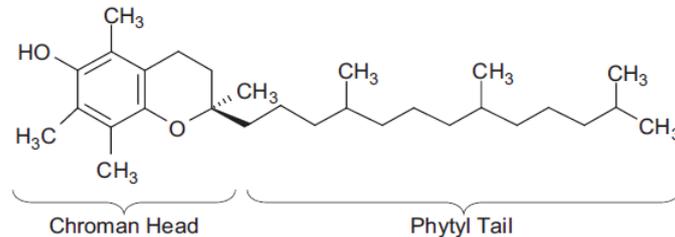


Figure A2.4. Molécule de α -Tocopherol (vitamine E). La tête chromane est responsable de neutralisation des radicaux libres et de leur stabilisation au sein de la structure. La longue 'queue phytyle' lipophile assure la compatibilité avec le UHMWPE.

La vitamine E réduit donc la quantité d'oxydation, ce qui maintient les propriétés mécaniques des UHMWPE réticulés. Elle permet également de réduire l'efficacité du processus de réticulation. La vitamine E réduit l'efficacité de réticulation en interagissant avec les radicaux libres dans le polymère de telle manière que le taux de réticulation est réduit [Costa'09]. Pour cette thèse on a choisi de travailler avec une UHMWPE sans vitamine E pour ne pas compliquer les conditions de greffage des couches biomimétiques sur UHMWPE.

Annexe 3:

Calibration de la lampe UV

Pour les greffages sur les deux types de surfaces utilisées (verre et PE), 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). Une calibration est réalisée afin de définir les paramètres de travail.

L'intensité des différents rayons UVA (320-390nm), UVB (280-320nm), UVC (250-260nm), UVV (395-445nm) a été mesurée dans la même journée de travail en fonction de la position latérale de l'échantillon à hauteur constante, et en fonction de la hauteur à même position (Fig. A3).

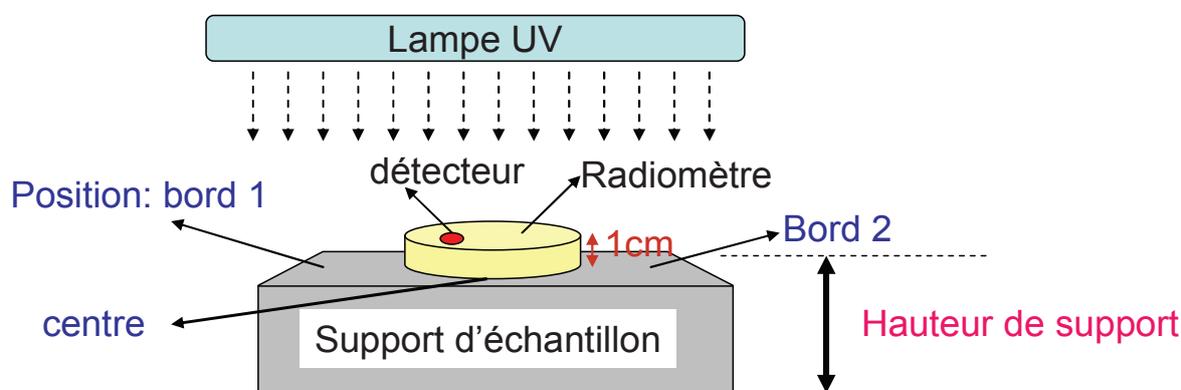


Figure A3.1 : Paramètre des mesures de calibration de la lampe UV

Les tableaux suivants reportent les différentes mesures de calibration et de contrôle.

A3.1. Expérience de contrôle du bruit de fond

| Lieu 1 | Types de UV | mJ/cm ² | mW/cm ² |
|---|-------------|--------------------|--------------------|
| Salle 1 (avec Lampe UV dans la pièce) | UVA | 0.006 | 6.030 |
| | UVB | 0.005 | 5.404 |
| | UVC | 0.001 | 0.948 |
| | UVV | 0.010 | 10.776 |

| Lieu 2 | Types de UV | mJ/cm ² | mW/cm ² |
|----------------------------|-------------|--------------------|--------------------|
| Couloir (sans Lampe UV) | UVA | 0.006 | 6.245 |
| | UVB | 0.005 | 5.604 |
| | UVC | 0.001 | 0.895 |
| | UVV | 0.009 | 10.500 |

A3.2. Expériences sous la lampe UV

(a) Etude de la reproductibilité de mesure

Paramètres constants :

Position: Centre - Hauteur du support: 12cm - temps d'irradiation: 10s

| Mesure | Types de UV | mJ/cm ² | mW/cm ² |
|-----------|-------------|--------------------|--------------------|
| 1ère fois | UVA | 92.799 | 22.397 |
| | UVB | 97.201 | 23.618 |
| | UVC | 23.764 | 4.896 |
| | UVV | 100.115 | 21.000 |
| 2ème fois | UVA | 102.057 | 23.474 |
| | UVB | 108.135 | 24.819 |
| | UVC | 27.723 | 5.343 |
| | UVV | 117.348 | 22.936 |
| 3ème fois | UVA | 89.109 | 21.536 |
| | UVB | 91.080 | 22.817 |
| | UVC | 22.694 | 4.869 |
| | UVV | 97.812 | 24.039 |

(b) Influence du temps d'irradiation

Paramètres constants :

Position: Centre - Hauteur du support: 12cm

| Temps | Types de UV | mJ/cm ² | mW/cm ² |
|-------|-------------|--------------------|--------------------|
| 15s | UVA | 141.007 | 21.966 |
| | UVB | 152.468 | 23.818 |
| | UVC | 37.632 | 5.027 |
| | UVV | 166.210 | 21.829 |
| 30s | UVA | 286.439 | 21.536 |
| | UVB | 304.770 | 23.018 |
| | UVC | 76.753 | 5.001 |
| | UVV | 346.841 | 22.105 |
| 60s | UVA | 524.120 | 20.459 |
| | UVB | 569.446 | 22.017 |
| | UVC | 133.132 | 4.474 |
| | UVV | 598.635 | 19.894 |
| 120s | UVA | 1121.683 | 22.182 |
| | UVB | 1205.529 | 23.618 |
| | UVC | 297.946 | 5.133 |
| | UVV | 1327.710 | 22.658 |

(c) Influence de la hauteur de support

Paramètres constants :

Position: Centre - Temps d'irradiation: 10s

| Hauteur de support | Types de UV | mJ/cm ² | mW/cm ² |
|--------------------|-------------|--------------------|--------------------|
| 0mm | UVA | 56.230 | 18.305 |
| | UVB | 51.826 | 17.013 |
| | UVC | 13.432 | 3.316 |
| | UVV | 75.975 | 21.552 |
| 4mm | UVA | 70.584 | 19.597 |
| | UVB | 68.227 | 18.814 |
| | UVC | 17.257 | 3.948 |
| | UVV | 91.652 | 20.447 |
| 11mm | UVA | 92.145 | 21.405 |
| | UVB | 96.124 | 22.017 |
| | UVC | 22.699 | 4.501 |
| | UVV | 109.344 | 22.105 |
| 15mm | UVA | 151.387 | 34.242 |
| | UVB | 163.768 | 37.028 |
| | UVC | 37.640 | 7.449 |
| | UVV | 168.212 | 32.052 |

(d) Influence de la position latérale du radiomètre

Paramètres constants :

Hauteur du support: 12cm - temps d'irradiation: 10s

| Position 1 | Types de UV | mJ/cm ² | mW/cm ² |
|---|-------------|--------------------|--------------------|
| Bord 1 (gauche) 1 ^{ère} fois | UVA | 89.910 | 22.182 |
| | UVB | 82.957 | 21.016 |
| | UVC | 22.811 | 4.975 |
| | UVV | 119.626 | 24.592 |
| Bord 1 (gauche) 2 ^{ème} fois | UVA | 93.581 | 23.258 |
| | UVB | 85.972 | 21.617 |
| | UVC | 22.117 | 4.790 |
| | UVV | 120.721 | 24.868 |

| Position 2 | Types de UV | mJ/cm ² | mW/cm ² |
|---------------------------------|-------------|--------------------|--------------------|
| Centre 1 ^{ère} fois | UVA | 101.307 | 26.489 |
| | UVB | 113.768 | 29.422 |
| | UVC | 25.443 | 5.764 |
| | UVV | 110.706 | 25.973 |
| Centre 2 ^{ème} fois | UVA | 100.088 | 27.996 |
| | UVB | 112.966 | 30.824 |
| | UVC | 25.454 | 6.080 |
| | UVV | 109.853 | 25.973 |

| Position 3 | Types de UV | mWJcm ² | mW/cm ² |
|---|-------------|--------------------|--------------------|
| Bord 2 (droit) 1 ^{ère} fois | UVA | 57.224 | 15.506 |
| | UVB | 57.457 | 15.812 |
| | UVC | 12.112 | 2.869 |
| | UVV | 62.741 | 14.645 |
| Bord 2 (droit) 2 ^{ème} fois | UVA | 51.657 | 15.721 |
| | UVB | 57.457 | 16.613 |
| | UVC | 12.112 | 2.948 |
| | UVV | 62.741 | 14.921 |

Remarques:

Conversion : 1 mJ/cm^2 (énergie surfacique) = mW/cm^2 (puissance surfacique) * Temps (s)

Condition de greffage : 15 cm hauteur de support (position centre)

Le radiomètre permet de mesurer l'énergie totale et le pic d'irradiance pour 4 types d'UV. La fréquence de mesure est de 2040 mesure/seconde.

Selon la fréquence, les valeurs données par le radiamètre sont différentes, par exemple la puissance surfacique pour 2040 mesure/s est 2 fois plus grande que la puissance pour 25 mesure/s).

L'intensité des rayons UVA (320-390 nm) est de $34,2 \text{ mW/cm}^2$ (valeur au maximum du pic) à une distance de 10 cm (hauteur de support 15cm)

Annexe 4:

Catalogue non exhaustif de techniques d'analyse de surface

A4.1. Gamme des techniques

L'essentiel des performances et la portée de chaque technique de surface sont représentés sur le schéma et le tableau ci-dessous puis détaillés dans les pages qui suivent. Les informations sont issues du site internet de **Science et Surface, société de service en analyses physico-chimiques des surfaces de matériaux** (Ecully, Rhône, France) (lien vers chaque page internet citée). :

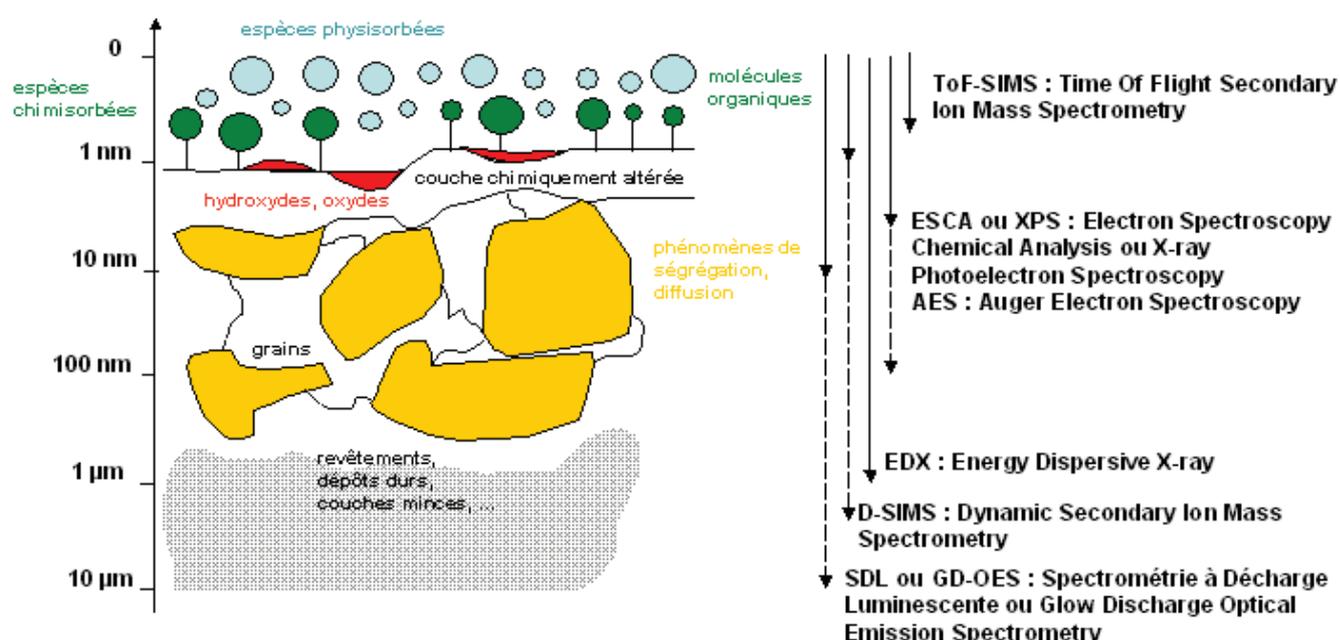


Figure A4.1. Portée des principales techniques de caractérisation de surface

| | Elémentaire | Quanti | Chimique | Sensibilité | Profondeur analysée | Micro-analyse | Profil | Isolants |
|-----------|-------------|-----------|-----------------|-------------|---------------------|---------------|--------------|----------|
| XPS | oui | oui | oui | 0.1 % at. | 10 nm | > 10 µm | oui ~ 0.1 µm | oui |
| AES | oui | oui | oui | 0.1 % at. | 10 nm | ~ 0.1 µm | oui ~ 0.1 µm | non |
| DSIMS | oui | difficile | non | ppm-ppb | - | < 0.5 µm | oui | oui |
| SSIMS | oui | difficile | oui moléculaire | ppm | 1 nm | < 0.5 µm | ~ 0.1 µm | oui |
| GD-OES | oui | oui | non | ppm | - | non | oui | oui (RF) |
| EDS (MEB) | oui | oui | non | 0.5 % at. | qq µm | 1 µm | non | oui |
| FTIR | non | oui | oui moléculaire | 1000 ppm | - | > 15 µm | non | oui |

Référence :

<http://pro.ovh.net/~sciencee/index.php5?action=prestation&lang=fr&PHPSESSID=a4210974f85ef6a0d5953f7bff049a30>

A4.2 XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

Spécifications

analyse élémentaire qualitative : tous les éléments détectables, sauf H et He,

seuil de détection de **0,1 - 0,5 % atomique** suivant les éléments,

analyse **quantitative** : précision de 2 à 5 % - justesse de 20 %,

analyse de surface : profondeur d'analyse inférieure à 100 Å (3 à 5 nm environ),

informations sur les **formes chimiques** des éléments détectés (types de liaison, proportion oxyde/métal...),

diamètre de la zone analysée (pour notre appareil) : 10 µm à 200 µm,

analyse non destructive... sauf dans le cas de la réalisation de profils de concentrations sur quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres

profils quantitatifs de répartition en profondeur,

imagerie chimique quantitative,

possibilité d'analyser des **échantillons isolants**,

analyse sous ultravide (10^{-9} - 10^{-10} torr).

Principe

La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatiques. Ces photons X sont absorbés par la matière, l'énergie transférée E_x sert, entre autres, à exciter les électrons de coeur des atomes présents : $E_x = E_l + E_c$, avec E_l et E_c , les énergie de liaison et cinétique de l'électron excité. E_l est caractéristique d'une couche électronique donnée pour un élément donné. En fixant E_x et en mesurant E_c , il est possible de remonter à E_l donc à la nature de l'atome excité.

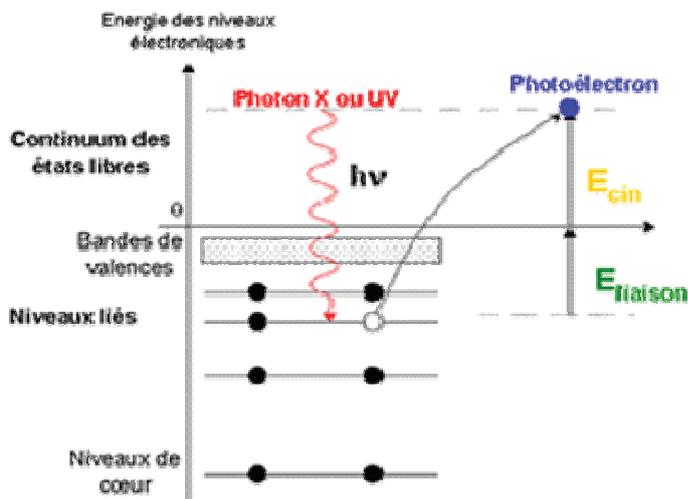


Figure A4.2. Principe de la technique XPS

Dans la pratique, la détection consiste en un filtrage en énergie cinétique des électrons émis. Le **spectre ESCA** est ainsi décrit par **une succession de pics qui correspondent** à une énergie E_l donnée (par exemple, pic C 1s = excitation des électrons de la couche 1s du carbone), d'où la possibilité de réaliser une **analyse élémentaire**.

Il y a globalement peu d'interférence entre les pics des différents éléments. Même lorsqu'un pic peut correspondre à plusieurs éléments, il y a en général moyen de lever l'ambiguïté en étudiant l'ensemble du spectre élémentaire : présence/absence d'un pic secondaire, intensité relative des pics caractéristiques des éléments soupçonnés, étude des pics Auger...

Le signal sous chaque pic/raie R de l'élément A étant proportionnel au nombre d'atomes de type A, l'analyse ESCA est **quantitative**.

Enfin, l'intensité du signal en fonction de l'épaisseur h de l'échantillon est amortie par un facteur $\exp(-h/\lambda)$ avec λ , libre parcours moyen des électrons dans la matière : plus on s'éloigne de la surface, moins les électrons éjectés auront de chance d'être détectés, c'est-à-dire plus leur contribution au signal total est faible.

C'est ainsi que 70 % du signal détecté provient des λ premiers nanomètres, et qu'au delà de 3λ , la contribution est négligeable. λ étant de l'ordre de 1 à 2 nm, la profondeur d'analyse est donc de 3 à 5 nm, c'est pourquoi la technique ESCA est une technique d'analyse de surface.

Référence :

<http://pro.ovh.net/~sciencee/index.php5?action=xps&PHPSESSID=a4210974f85ef6a0d5953f7bff049a30>

A4.3. MEB (Microscopie Electronique à Balayage)

Spécifications

images en électrons secondaires ou rétrodiffusés (informations pseudo-topographiques + contraste de composition) avec une résolution latérale de quelques 1/10 de μm environ (grossissement jusqu'à 20 000),

analyse chimique par **EDX** (Energy Dispersive X-ray analysis),

analyse élémentaire qualitative : tous les éléments sont détectables, sauf H et He, Li, Be et B, seuil de détection de **1,0 % atomique** en moyenne,

analyse **quantitative** : 10 à 20 % maximum d'erreur relative,

profondeur d'analyse de l'ordre du micromètre,

taille minimale analysable : de l'ordre du micromètre,

pas d'information sur la **forme chimique** des éléments détectés.

analyse sous vide secondaire pour analyse de **solides**,

analyse non destructive,

si métallisation préalable (mince dépôt d'or), possibilité d'analyser des **échantillons isolants**.

Principe

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques (accélérés à une tension de 10 à 30 kV). Ces électrons vont interagir avec la matière :

rétrodiffusion des électrons incidents (diffusion sans perte d'énergie),

émission d'électrons secondaires (électrons ayant perdu une grande partie de leur énergie initiale, suite à une succession de chocs. Ces électrons ont une énergie cinétique faible, essentiellement comprise entre 5 et 20 eV),

émission de photons X et d'électrons Auger,

Les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés sont recueillis, en synchronisant la détection (mesure d'une intensité) au balayage du faisceau incident. On obtient ainsi une image de la surface. Le contraste dépend du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération choisie, de la nature des atomes présents... On distingue les contrastes suivants :

contraste topographique (lié au taux d'électrons secondaires ou rétrodiffusés et à leur accès au détecteur, en fonction de la topographie. On parle de contraste d'angle, d'ombrage, de pointe...) : par exemple, les bords d'une sphère ou les pointes apparaissent plus brillants, les trous apparaissent sombres,

contraste chimique (lié au facteur de diffusion de l'atome donc au numéro atomique). Plus l'atome est lourd (**i.e.**, plus le numéro atomique croît), plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente, plus la zone correspondante sera brillante.

Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). L'analyse chimique par EDX consiste en une détection de ces photons en utilisant un détecteur solide Si-Li (détection par dispersion d'énergie).

L'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une **analyse élémentaire** (spectre = succession de pics correspondant à des photons X d'énergie donnée donc à un élément donné). Le signal sous chaque pic de l'élément A étant proportionnel au nombre d'atomes de type A, cette **analyse** peut être **quantitative**.

Référence :

<http://pro.ovh.net/~sciencee/index.php5?action=meb&PHPSESSID=a4210974f85ef6a0d5953f7bff049a30>

A4.4. MET (Microscopie Electronique en Transmission)

Spécifications

étude de la microstructure des matériaux et analyse des interfaces à haute résolution spatiale : grossissement 2 000 à 600 000 (ou plus sur microscope JEOL 2010 F),

analyse élémentaire quantitative (précision ~ 10-20 %) par :

spectroscopie des rayons X (EDX : Energy Dispersive X-ray analysis),

spectroscopie de perte d'énergie des électrons transmis (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy).

étude des liaisons chimiques (**EELS**),

imagerie chimique à haute résolution latérale (0,5 nm) à l'aide d'un microscope équipé d'un filtre en énergie.

épaisseur de l'échantillon inférieure à 100 nm : si nécessaire, préparation de lames minces par ultramicrotomie, amincissement ionique ou électrolytique, FIB...

possibilité d'analyse cryogénique (échantillon refroidi à la température de l'azote liquide),

analyse sous vide secondaire pour l'analyse d'échantillons **solides**.

Principe

Une source (émission thermique ou émission de champ) et un système "lentilles magnétiques + diaphragmes" permettent de focaliser un faisceau d'électrons monocinétiques sur l'échantillon. La **taille de sonde minimale peut atteindre quelques dixièmes de nanomètre** (source à effet de champ).

Le faisceau d'électrons, d'une énergie de quelques centaines de keV, va traverser l'échantillon et provoquer des excitations variées. Les principaux signaux générés sont les suivants : électrons primaires transmis ou diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) ou inélastiquement (avec perte d'énergie), électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, et lors des processus de désexcitation, électrons Auger, photons X, photons visibles (cathodoluminescence).

Les applications "conventionnelles" de la MET sont les suivantes :

imagerie (en champ clair et en champ sombre) : étude de la morphologie et de la **structure**,
diffraction électronique : étude cristallographique.

Outre ces applications, il est possible de tirer parti de l'interaction électrons/matière pour réaliser des **analyses chimiques locales**, on parle alors de **microscopie électronique analytique**. Deux techniques sont utilisées :

la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons transmis (**EELS** = Electron Energy Loss Spectroscopy) étudie les variations d'énergie des électrons après la traversée de l'échantillon et leur interaction avec la matière (entre autres excitation des électrons de cœur),

la spectroscopie des rayons X (**EDX** = Energy Dispersive X-ray analysis) étudie la désexcitation des atomes de l'échantillon par émission de photons X, leur énergie est caractéristique des atomes excités dont ils sont issus (plus de détails dans la section précédente décrivant le MEB).

Ces **deux spectroscopies** conduisent à des **analyses élémentaires** (seuil de détection de l'ordre du % atomique, précision 15-20 %). La spectroscopie **EELS** offre de plus la possibilité d'obtenir des informations sur les **liaisons chimiques** (étude des structures fines des seuils et/ou des déplacements en énergie des seuils).

Sur certains microscopes équipés de filtres en énergie, il est également possible d'obtenir une image en sélectionnant les électrons qui ont perdu une énergie précise (énergie correspondant à l'excitation d'une couche électronique donnée d'un élément donné). Il est ainsi possible de réaliser des **cartographies chimiques à haute résolution** spatiale (0.5 nm).

Référence :

<http://pro.ovh.net/~sciencee/index.php5?action=met&PHPSESSID=a4210974f85ef6a0d5953f7bff049a30>

A4.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut

déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure A.4.3 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

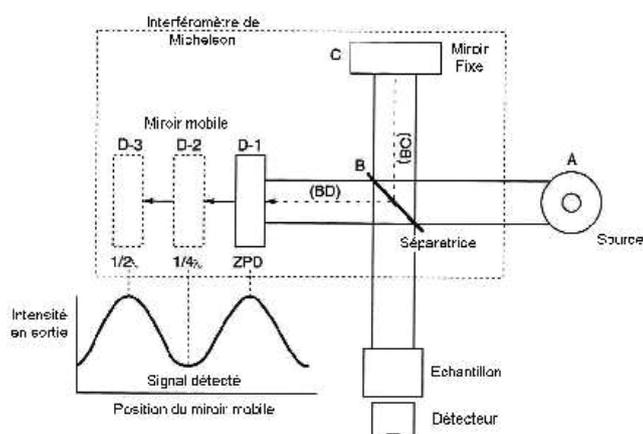


Figure A4.3. Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

Informations qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le tableau 1 présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

Informations quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Conclusion

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : **montage en transmission**.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : **montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR)**.
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission. Cependant, dans le cas de couches inférieures à 50 nm d'épaisseur, la spectroscopie IRTF conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

Référence :

<http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf>

Annexe 5:

Code d'analyse des mesures de nano-indentation (C++)

```
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <string.h>

#define Nmax 10000
#define Nruptmax 2000

int dzr,z1r,Nstart,Nend;
/* C=NbxVarExp, Nb de points, Nb de point de l'echantillon pour le calcul de variance,
Nbin=N/Nech*/
double raideur,alpha,tang,nu;
char nomfichier[1000] = "";

/*****/

void input_parameter()
{

printf("Nsart (1) = ");
scanf("%d", &Nstart);
printf("Nend (3) =");
scanf("%d", &Nend);
alpha=2.0;
tang=0.26795; //tangente de la pointe conique
nu=0.5; //Poisson
raideur=2.66; //en N/m

// 3 paramètres qu'on peut changer comme on veut
z1r=1; //valeur d'exploration de départ z1r=1=1% pour la recherche du zo, 1er point loin
contact (0%) et dernier point dans mur (=100%)

//dzr=10; //largeur de la fenêtre glissante de recherche du zo dzr=10=10% qui ira jusqu'à
100%
printf("Taille Fenêtre glissante Window= ");
scanf("%d", &dzr);
//dzr=10;
```

```

}

/*****

void data_read()
{
char filename[30],filename2[30],filename3[30];
char ch[1000],chaine[1000] = ""; // Chaîne vide de taille 1000

int i,j,k,ccc,Nlines,imedian,zi,zimin,ziend;
double
z1rl,z2rl,stdzomin,varzo,mzo,stdzo,pente,Young,zend,g[100],C[100],zstart,dz,z1[100],z2[100],
d1[100],d2[100],zo[100],doo,E,thickness,time,Zdet[4000],z,f,ff,Force[4000],ForceAller[4000];
FILE *fp,*fp2;

/* Reading of the files with the positions of the cells */
/* Each file corresponding to a given time */

printf("Lecture des donnees : Start\n");

sprintf(filename2, "Zone3-k=2,66-Wndow%d-i=%d-%d.txt\0", dzr, Nstart, Nend);
fp2=fopen(filename2, "w");
fprintf(fp2,
"#file\tZ1(nm)\tZ2(nm)\tD1(nm)\tD2(nm)\tZ0(nm)\tD0(nm)\tE(MPa)\tThickness(nm)\tYoung
(kPa)\n");

for (k=Nstart;k<=Nend;k++)
{
ccc=0;
if(k<10) {sprintf(filename, "pe22_mpc z4.00%d.txt\0", k);}
else if(k<100) {sprintf(filename, "pe22_mpc z4.0%d.txt\0", k);}
else {sprintf(filename, "pe22_mpc z4.%d.txt\0", k);} /** ICI CHANGER LE NOM
AVANT LE %d */
fp=fopen(filename, "r");
if(fp==NULL) {printf("Fichier d'entree de la cellule %d INEXISTANT\n", k);}
else
{
printf("n=%d\t", k);
do
{
fgets(chaine, 1000, fp);ccc++; // On lit maximum TAILLE_MAX caractères du fichier,
on stocke le tout dans "chaine"
//} while (chaine != "[Data Section]"); // On continue tant que fgets n'a pas retourné
[Data Section]
} while (ccc != 1);
i=0;doo=0.0;
}
}

```

```

while((fscanf(fp, "%lf%lf%lf", &z, &f, &ff)) != EOF)
{
    i++;
    Zdet[i]=z;Force[i]=ff;ForceAller[i]=f;
    if(i==1) {zstart=z;}
    dz=z-zstart;
    if(i<1001) doo=doo+f;
}
}
Nlines=i;fclose(fp);doo=doo/1000;
// calcul pente dans les 50 derniers points du contact (région mur s'il existe)
j=Nlines-50;
pente=(ForceAller[Nlines]-ForceAller[j])/(Zdet[Nlines]-Zdet[j]);
zend=Zdet[Nlines]-((ForceAller[Nlines]-doo)/pente);
printf("Lecture terminée pour file %d Nlines=%d \n", k, Nlines);

//START NEW BOUCLES
stdzomin=1000000000.0;
ziend=100-dzr-1; //valeur d'exploration finale du début de la dernière fenêtre (le -1 est une
sécurité)
for (zi=z1r;zi<=ziend;zi++)
{
    //printf("zi=%d\t", zi);
    z1rl=1.0*(zi/100.0);z2rl=1.0*(zi+dzr)/100.0;
    imedian=fabs(Nlines*z2rl);
    z2[zi]= Zdet[imedian];d2[zi]=ForceAller[imedian];
    //printf("imedian=%d z2r(%d)=%6.4ft", imedian, zi, z2rl);
    imedian=fabs(Nlines*z1rl);
    z1[zi]= Zdet[imedian];d1[zi]=ForceAller[imedian];
    g[zi]=pow(((d2[zi]-doo)/(d1[zi]-doo)),(1/alpha));
    zo[zi]=((z2[zi]-d2[zi]+doo)-(z1[zi]-d1[zi]+doo)*g[zi])/(1-g[zi]);
    C[zi]=((z2[zi]-zo[zi])-(d2[zi]-doo))/pow((d2[zi]-doo),(1/alpha))*pow(10,(-9+(9/alpha)));
    //printf("zo(%d)=%6.4ft", zi, zo[zi]);
}
ziend=100-dzr-10-1; //valeur d'exploration finale du début de la dernière fenêtre (le -10 est
car on calcule la variance sur 10 zo consécutifs glissant, le -1 est une sécurité)
for (zi=z1r;zi<=ziend;zi++)
{

mzo=(zo[zi]+zo[zi+1]+zo[zi+2]+zo[zi+3]+zo[zi+4]+zo[zi+5]+zo[zi+6]+zo[zi+7]+zo[zi+8]+z
o[zi+9])/10;
//printf("mzo(%d)=%6.4ft", zi, mzo);
varzo=((zo[zi]-mzo)*(zo[zi]-mzo)+(zo[zi+1]-mzo)*(zo[zi+1]-mzo)+(zo[zi+2]-
mzo)*(zo[zi+2]-mzo)+(zo[zi+3]-mzo)*(zo[zi+3]-mzo)+(zo[zi+4]-mzo)*(zo[zi+4]-
mzo)+(zo[zi+5]-mzo)*(zo[zi+5]-mzo)+(zo[zi+6]-mzo)*(zo[zi+6]-mzo)+(zo[zi+7]-
mzo)*(zo[zi+7]-mzo)+(zo[zi+8]-mzo)*(zo[zi+8]-mzo)+(zo[zi+9]-mzo)*(zo[zi+9]-mzo))/10;
stdzo=sqrt(varzo);
if(stdzo<stdzomin) {stdzomin=stdzo;zimin=zi;}
}
//END NEW BOUCLES

```

```

thickness=zend-zo[zimin];
Young=(1-nu*nu)*3.1416*raideur/(2*pow(C[zimin],alpha)*tang*1000);
/**
//fprintf(fp2,
"#file\tZ1(nm)\tZ2(nm)\tD1(nm)\tD2(nm)\tZ0(nm)\tD0(nm)\tC=f(E)\tThickness(nm)\n");

printf("File %d  z1=%6.2f z2=%6.2f g=%6.2f zo(nm)=%6.2f do(nm)=%6.2f C=%6.2f
thickness(nm)=%6.2f Young(kPa)=%6.2f\n", k, z1[zimin], z2[zimin], g[zimin], zo[zimin],
doo, C[zimin], thickness, Young);
fprintf(fp2, "%d\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n", k,
z1[zimin], z2[zimin], d1[zimin], d2[zimin], zo[zimin], doo, C[zimin], thickness, Young);
// {fprintf(fp2,
"%d\t%6.2f\t%6.2f\t%6.2f\t%6.2f\t%7.3f\t%d\t%6.2f\t%7.3f\t%7.3f\t%7.3f\t%7.3f\t%7.3f\t%
6.2f\n", k, Zmur, Fmur, vaef, x, yy, compteurpen, xA, y, Lpen, xx, yyA, Lpen2, vaefpen);

}
fclose(fp2);

printf("Voila finit, taper n'importe quoi ?:");
scanf("%d", &i);

}

/*****/

main()
{
input_parameter();
data_read();
return(0);
}

```

Annexe 6:

Protocole d'obtention de bicouches lipidiques supportées par la technique de co-adsorption de micelles mixtes lipide-détergent

La technique d'obtention de micouches supportées sur substrat solide par co-adsorption de micelles utilise un détergent non ionique, le DDM (n-Dodecyl-beta-D-maltoside) pour dissoudre les lipides et former des micelles. Dans une première étape la solution de lipides (1 mM en chloroforme:éthanol) est introduite dans un tube de verre, positionné obliquement qui est soumis à un débit d'azote pour évaporer le solvant. Dans une deuxième étape la solution aqueuse de DDM, 0,485 g/l est ajoutée dans le tube. Le volume de solution ajouté est calculé pour obtenir un rapport massique 1/6 de lipides/détergent.

Pour déposer une bicouche lipidique supportée sur une surface hydrophile, la solution obtenue auparavant est diluée jusqu'à l'obtention d'une solution aqueuse de 0,114 g/l de micelles. Puis le protocole de déposition comporte deux étapes :

- (1) incubation (~10 min) des surfaces dans la solution de micelles dans laquelle on ajoute 2mM de Ca^{++} pour que les micelles puissent s'accrocher sur la surface
- (2) dilution lente (~1.5 h) pour éliminer le détergent et le surplus de lipides.

Pour obtenir une couverture lipidique plus dense, une deuxième série incubation/dilution lente, peut être réalisée avec une solution d'incubation dix fois plus diluée.

Annexe 7:

Protocole de fabrication du Fluide Synoviale reconstitué

Le troisième corps du contact articulaire est un liquide incolore, transparent et visqueux qui ressemble au blanc d'œuf : le fluide synovial (FS). Ce liquide lubrifie les surfaces articulaires et facilite le glissement de celles-ci au cours du mouvement. Le volume du FS présent normalement dans une articulation saine est faible. Il est de l'ordre de 0,5 à 4 ml selon la taille de l'articulation. Il a la composition suivante: protéine 20 mg/ml (albumine - 7 to 18 mg/ml, globuline - 0, 5 to 2, 9 g/l), glucides –Acide hyaluronique 3mg/ml, lipides (phospholipids) – 3 mg/ml

Nous l'avons reconstitué avec la composition suivante :

| Nom | Référence | Quantité |
|-------------------|--------------------------------------|----------|
| DPPC | Avanti polar lipids , ava-850355p | 25mg |
| NBDPC | Avanti Polar Lipids, ava-810115p | 0.25mg |
| HA | Sigma, H7630 | 25mg |
| Albumine | Sigma, A3059 | 166.6mg |
| Tris | Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l., T1503 | 8.3 ml |
| CaCl ₂ | Sigma-Aldrich, C1016 | 18.43mg |
| NaCl | Sigma-Aldrich, S9888 | 72.83mg |
| Ethanol | Sigma-Aldrich , 02483 Fluka | 1 ml |
| Chloroform | - | 1 ml |
| Ether éthylique | - | 1 ml |

Le protocole [Trunfio Sfarghiu'06] est le suivant :

- Préparer 1.25 ml de liposomes multi lamellaires (MLV) de DPPC par évaporation sur les parois d'un tube en verre, resuspension en solution tampon TRIS 15mM pH.7.2.
- Mélanger 25 mg acide hyaluronique, 166,6 mg albumine dans 7 ml de solution tampon TRIS 15mM pH 7.2.
- Rajouter à ce mélange les 1,25 ml de MLV DPPC et agiter la solution ainsi obtenu 10 minutes au Vortex, à 45°C.
- Rajouter 18,43mg de CaCl₂ et 72,83mg de NaCl
- Agiter avec un barreau magnétique le mélange pendant 12h à ~ 45° C

Une image du FS reconstitué obtenu par MET est représenté sur la Figure A6.1

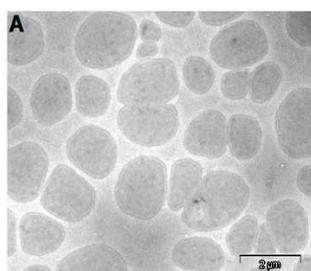


Figure A 6.1. Structure du fluide synovial reconstitué constitué de grandes vésicules avec quelques micromètres de diamètre (image MET, thèse de I. Matei, 2012).

Bibliographie

- [Advincula'04]** Advincula R.C., Brittain W.J., Caster K.C., et al., Eds, Synthesis Characterization, Applications, *Polymer Brushes*, 2004, Wiley-VCH. ISBN 3-527-31033-9.
- [Almond'97]** Almond A., Sheehan J.K., Brass A., Molecular dynamics simulations of the two disaccharides of hyaluronan in aqueous solution. *Glycobiology*, 1997, Vol.7, p597-604.
- [Berthier'95]** Berthier Y, "Maurice Godet's Third Body", 22nd Leeds-Lyon Symposium on Tribology, Tribology series, 1995, Vol.31, p21-30.
- [Bole'62]** Bole G.G., Peltier D.F., Synovial fluid lipids in normal individuals and patients with rheumatoid arthritis. *Arthritis & Rheumatism*, 1962, Vol.5 (6), p589-601. Disponible sur: <http://hdl.handle.net/2027.42/37694>
- [Boudou'09a]** Boudou T., Crouzier T., Glinel K., et al., Internal composition versus the mechanical properties of polyelectrolyte multilayer films: the influence of chemical cross-linking. *Langmuir*, 2009, Vol.25, p13809-13819.
- [Boudou'09b]** Boudou T., et al, Multiple Functionalities of Polyelectrolyte Multilayer Films: New Biomedical Applications, *Adv Mater*, 2009, Vol.21, p1 – 27.
- [Boudou'11]** Boudou T., Crouzier T., Nicolas C., Ren K., et Picart C., Polyelectrolyte multilayer nanofilms used as thin materials for cell mechano-sensitivity studies. *Macromol. Biosci.* 2011, Vol.11, p77-89.
- [Bocquet'11]** Bocquet L and Lauga E., A Smooth Future? *Nat. Mater*, 2011, Vol.10, p334-337.
- [Bracco'11]** Bracco P., Oral E., Vitamin E-stabilized UHMWPE for total joint implants: a review. *Clin Orthop Relat Res*, 2011, Vol.469 (8), p2286-2293.
- [Briscoe'06]** Briscoe W.H., Titmuss S., Tiberg F., et al., Boundary lubrication under water. *Nature*, 2006, Vol.444 (7116), p191-194.
- [Bui'09]** Catherine Bui, Rapport de thèse « Exploration des enzymes de biosynthèse des protéoglycanes et leurs altérations lors de pathologies articulaires », Université Henri Poincaré, 2009
- [Bulletin d'information en économie de la santé n°111(2006)]** Fénina A., Geffroy Y., Minc C., Renaud T., Sarlon E., Sermet C., Les dépenses de prévention et les dépenses de soins par pathologie en France [en ligne], Bulletin n° 111, juillet 2006. Disponible sur : <http://www.irdes.fr/Publications/Qes/Qes111.pdf>
- [CETIM Informations 196(2006)]
- [Cizaire'03]** Linda CIZAIRE, Rapport «Lubrification limite par les nanoparticules », Ecole centrale de Lyon, 2003
- [Chen'04]** Chen J, Nho YC, Hoffman AS, Grafting copolymerization of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) onto pre-irradiated cellulose films. *J Biomater Sci Polym Ed.* 2004;15 (7):841-9.
- [Chen'09]** Chen M., Briscoe W.H., Armes, S.P., Klein J., Lubrication at physiological pressures by polyzwitterionic brushes. *Science*, 2009, Vol. 323(5922), p1698-1701. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1126/science.1169399>
- [Chen'11]** Chen M., Briscoe W.H., Armes, S.P., Cohen H, Klein J., Polyzwitterionic brushes : Extreme lubrication by design. *European Polymer Journal*, 2011, Vol. 47, p511-523. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1126/science.1169399>
- [Cormier'03]** Stephania A Cormier, Maria Alice Mello and Claudia Kappen, Normal proliferation and differentiation of Hoxc-8 transgenic chondrocytes in vitro, *BMC Developmental Biology* 2003, Disponible sur : <http://www.biomedcentral.com/content/pdf/1471-213X-3-4.pdf>
- [Corneci'11]** Corneci M.C., Dekkiche F., Trunfio-Sfarghiu A.M., Meurisse M.H., Berthier Y., Rieu J.P, Tribological properties of fluid phase phospholipid bilayers, *Tribology International*, 2011, Vol. 44 (12), p1959–1968.

- [Costa'09]** Costa L., Carpentieri I., Bracco P., Post Electron-Beam Irradiation Oxidation of Orthopaedic Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Stabilized with Vitamin E. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, Vol.94, p1542-1547.
- [Covert'03]** Covert R.J., Ott R.D., Ku D.N., Friction characteristics of a potential articular cartilage biomaterial. *Wear*, 2003, Vol. 255, p1064–1068.
- [Davie'62]** Davies D.V., Barnett C. H., Cochrane, W., Palfrey A. J., Electron microscopy of articular cartilage in the young adult rabbit. *Ann. rheum. Dis.*, 1962, Vol.21, p11-22.
- [Damiano'05]** Damiano J., Bardin T., Liquide synovial normal et pathologique Normal and abnormal synovial fluid, *EMC-Podologie*, 2005, Vol.1, p65–79.
- [Debby'09]** Debby P.C., Nehal I. A.L., Jeffrey M.C., Farshid G., Gregory D.J., and Stefan Z., Friction force microscopy of lubricin and hyaluronic acid between hydrophobic and hydrophilic surfaces, *Soft Matter*, 2009, Vol.5, p3438–3445.
- [Dekkiche'10]** Dekkiche F, Corneci M.C., Trunfio-Sfarghiu A.-M, Munteanu B., Berthier Y., Kaabar W., Rieu J.-P., Stability and tribological performances of fluid phospholipid bilayers: effect of buffer and ions, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, Vol.80, p232-239.
- [Delaunay'00]** Delaunay C., Couple de friction métallique de seconde génération en arthroplastie totale primaire non cimentée de hanche, *Revue de chirurgie orthopédique*, 2000, Vol.86, p809-824.
- [Deng'01]** Deng J.P., Yang W.T, Ranby B., Auto-Initiating Performance of Styrene on Surface Photografting Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.* 2001, Vol.22, p535–538.
- [Documentations Transysteme]** Documentations Transysteme , Disponible sur: <http://transysteme.fr/site/PDF/PETHER%20EPETHER.pdf>
- [Domke'98]** Domke J., Radmacher M., Measuring the elastic properties of thin polymer films with the atomic force microscope. *Langmuir*, 1998, Vol.14, p3320–3325.
- [Dowson'62]** Dowson D., A generalized Reynolds equation for fluid-film lubrication. *International. Journal of Mechanical Sciences*, 1962, Vol. 4, Issue 2, P 159–170.
- [Dowson'68]** Dowson D., Longfield M.D., Walker P.S., Wright V. An Investigation of the Friction and Lubrication in Human Joints, in "Tribology Convention, Pitlochry". *Proc. Inst. mech. Eng*, 1968, Vol.182, Pt. 3N.
- [Dragan'07]** Dragan E.S., Self-assembled multilayers: construction, properties and applications, chapter 7 in *New trends in ionic (co) polymers and hybrids*, E.S. Dragan editor, Nova Science Publishers, 2007, New York,
- [Edwards'02]** Edwards S.A., et al., Analysis of Polyethylene Thickness of Tibial Components in Total Knee Replacement, *The Journal of Bone & Joint surgery*, 2002, Vol. 84A.
- [Eiss'85]** Eiss N. S et al, Fatigue Wear of Polymers, *Polymer Wear and Its Control* , Chapter 4, 1985 p59–66, DOI: 10.1021/bk-1985-0287.ch004,.
- [Emilios'02]** Emilios K. D., Ferenc H., Julia M., Bechara K., and Richard S.C, Determination of Elastic Moduli of Thin Layers of Soft Material Using the Atomic Force Microscope, *Biophysical Journal*, 2002, Vol. 82, p2798–2810.
- [Evrard'12]** Evrard Marie., Evaluation de différentes stratégies de modification de surface de substrats polyéthylène. Rapport de fin d'études (IMP), INSA-Lyon, 2012
- [Fay'11], Fay H, Films Lubrifiants Supramoléculaires Organisés : de la Microstructure aux Propriétés Tribologiques [en ligne]. Rapport de recherche Université bordeaux 1, n°4353, 2011. Disponible sur : <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00715178>
- [Feng'04]** Feng W., Brash J., Zhu S. P., Atom-transfer radical grafting polymerization of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine from silicon wafer surfaces. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*, 2004, Vol.42 (12), p2931-2942.
- [Fisher'91]** Fisher J., Dowson D., Tribology of total artificial joints. *Proc Instn Mech Engrs*, 1991, Vol.205, p73-79.

- [Foy'99]** Foy J.R et al, Effect of phospholipidic boundary lubrication in rigid and compliant hemiarthroplasty models. *Proc Inst Mech Eng H.*, 1999, Vol.213 (1), p5-18.
- [Freeman'00]** Freeman M.E., Kanyicska B., Lerant A., Nagy G., Prolactin: structure, function and regulation of secretion, *Physiological Reviews*, 2000, Vol.80, p1523-1631.
- [Frene'11]**, Frene J., Zaidi H., Introduction à la tribologie, Technique de l'ingénieur, Référence TRI100, Disponible sur : <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/frottement-et-usure-42464210/introduction-a-la-tribologie-tri100/>
- [Gale'07]** Gale L.R., Biotribological Assessment for artificial synovial joints: The role of boundary lubrication [en ligne]. 2007, Rapport de recherche Brisbane, Disponible sur: http://eprints.qut.edu.au/29159/3/Lorne_Gale_Thesis.pdf
- [Gale'07a]** Gale L.R., Chen Y., Hills B.A., Crawford R., Boundary lubrication of joints: characterization of surface-active phospholipids found on retrieved implants. *Acta Orthop*, 2007, Vol.78 (3), p309–314. <http://dx.doi.org/10.1080/17453670710013852>
- [Gale'07b]** Gale L.R. et al, The role of SAPL as a boundary lubricant in prosthetic joints, *Tribology International*, 2007, Vol.40 (4), p601–606.
- [Geco médical, 2004]** Aaron A., Le polyéthylène à très haute poids moléculaire réticulé [en ligne], Geco médical, 2004, disponible sur : <http://www.gecomedical.org/geco2004/aaron.html>
- [Geco médical, 2010]** La Réticulation [en ligne], Geco médical, FH Industrie, 2010, Disponible sur : <http://www.geco-medical.org/cours/futura2010/samedi/atelier1/16-hagnere.pdf>
- [Gerard'09]** Gerard A. A., The Role of Interstitial Fluid Pressurization in Articular Cartilage Lubrication, *J Biomech.*, 2009, Vol.42(9), p1163–1176.
- [Goda'06]** Tatsuro Goda; Junji Watanabe; Madoka Takai; Kazuhiko Ishihara, Water structure and improved mechanical properties of phospholipid polymer hydrogel with phosphorylcholine centered intermolecular cross-linker, *Polymer*, Volume 47, Issue 4, , p 1390–1396.
- [Goda'07]** Goda T., Konno T., Takai M., Ishihara K., Photoinduced phospholipid polymer grafting on Parylene film: advanced lubrication and antibiofouling properties. *Colloids Surf B Biointerfaces.*, 2007, Vol.54, p67–73.
- [Goda'09]** Goda T., Matsuno R., Konno T., Takai M., Ishihara K., Res., Protein adsorption resistance and oxygen permeability of chemically crosslinked phospholipid polymer hydrogel for ophthalmologic biomaterials, *J. Biomed. Mater Part B*, 2009, Vol.89, p184-190.
- [Godet'84]**, Godet M., The third body approach, a mechanical view of wear, *Wear*, 1984, Vol.100, p437-452.
- [Goldberg'11]** Goldberg R., Klein J., Liposomes as lubricants: beyond drug delivery. *Chemistry and Physics of Lipids*. 2012, Vol.165 (4), p374–381.
- [Gridaine'09]** Gridaine D., Mise en oeuvre des polymères, L.P. M.C.A, 2009, Disponible sur : <http://liberty.1.free.fr/MCA/Mise%20en%20Oeuvre%20des%20Polymeres.pdf>
- [Guerra'96]** Guerra D., Frizziero L., Losi M., Bacchelli B., Mezzadri G., Pasquali-Ronchetti I., Ultrastructural identification of a membrane-like structure on the surface of normal articular cartilage, *J Submicrosc Cytol Pathol*, 1996, Vol.28(3), p385-393.
- [Gulec'06]** Gulec H.A., Saroglu K, Mutlu M., Modification of food contacting surfaces by plasma polymerisation technique. Part I: Determination of hydrophilicity, hydrophobicity and surface free energy by contact angle method, *Journal of Food Engineering*, 2006, Vol.75, p187–195.
- [Heinz'99]** Heinz W.F., Hoh J.H., Spatially resolved force spectroscopy of biological surfaces using the atomic force microscope. *Tibtech, Nanotechnology*, 1999, vol.17, p142-150

- [Hertz'82]** Hertz, H., Ueber die Berührung fester elastischer Körper, *Journal für die reine und angewandte Mathematik (Crelle's Journal)*. Vol.1882 (92), P156–171, ISSN (Online) 1435-5345, ISSN (Print) 0075-4102, DOI: 10.1515/crll.1882.92.156
- [Higaki'97]** Higaki H, Murakami T, Nakanishi Y., Lubricating ability of Langmuir–Blodgett films as boundary lubricating films on articular surfaces. *Japan Society of Mechanical Engineers International Journal*, 1997, Vol.40, p776–781.
- [Higaki'98]** Higaki H., Murakami T., Nakanishi Y., Miura H., Mawatari T., Iwamoto Y., The lubricating ability of biomembrane models with dipalmitoylphosphatidylcholine and globulin. *Proceedings/Institution of Mechanical Engineers*, Part H, 1998, Vol.212, p337–346
- [Hills'84]** Hills B.A., and Butler B.D., Surfactants identified in synovial fluid and their ability to act as boundary lubricants, *Annals of the Rheumatic Diseases*, 1984, Vol.43, p641-648.
- [Hills'89]** Hills B.A., Oligolamellar lubrication of joints by surface-active phospholipid., *J Rheumatol*, 1989, n°16, p82-91.
- [Hills'02]** Hills B.A., Surface-active phospholipid: a Pandora's box of clinical applications. Part II. Barrier and lubricating properties, *Internal Medicine Journal*, 2002, Vol.32, p242–251.
- [Hulagu'12]** Hulagu D., et al., Preparation and characterization of mixed-matrix-membranes, *Technical Transactions*, 2012, Issue 5, year 109
http://suw.biblos.pk.edu.pl/resources/i1/i4/i3/i6/i9/r14369/HulaguD_PreparationCharacterization.pdf
- [Hussainova'08]** Hussainova I., Ghaemi H., Biobearings: where mechanics meets biology, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2008, Vol.57 (4), p232–240. doi: 10.3176/proc.2008.4.05
- [Ingham'05]** Ingham E., Fisher J., The role of macrophages in osteolysis of total joint replacement., *Biomaterials*, 2005, Vol.26, p1271-1286.
- [Information AZoNano]** AZoNano information, 2012.
<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3010>
- [Information Borealis_Polyethylene]** [<http://www.borealisgroup.com/pdf/chemical-resistance/chemical-resistance-hdpe-ld.pdf>]
- [Information CPLabSafety]** <http://www.calpaclab.com/Chemical-Compatibility-Charts/789.htm>
- [Information GEHR]**
http://gehr.de/gehrUSA_relaunch2012/cms/upload/chemical/PSU_engl.pdf
- [Information Graco Pumps]** <http://www.fes-ltd.co.uk/bm~doc/chemical-compatibility.pdf>
- [Information Modern Plastics]**
<http://www.modernplastics.com/aug08/mappbrochure.pdf?src=aug08>
- [Information Moss Rubber and Equipment Corp.]**
http://www.mossrubber.com/pdfs/Chem_Res.pdf
- [Information profauto 2012]** http://www.profauto.fr/2-Apports_theoriques/Lubrification_Bac.pdf
- [Information San Diego Plastics, INC]**
<http://www.uhmwpesheetrodtube.com/uhmwpesheetrodtubechemicalresistance.html>
- [Ishihara'90]** Ishihara K., Ueda T., Nakabayashi N., Preparation of phospho- lipid polymers and their properties as hydrogel sheet. *Polym J*. 1990, Vol.22, p355-360.
- [Ishihara'09]** Ishihara K., Takai M., Bioinspired interface for nanobiodevices based on phospholipid polymer chemistry. *J R Soc Interface*, 2009, (Suppl 3): S279–S291.
- [Jay'07]** Jay G.D., Torres J.R., Warman M.L., Laderer M.C., Breuer K.S., The role of lubricin in the mechanical behavior of synovial fluid, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2007, Vol.104, p6194-6199. Disponible sur: <http://www.pnas.org/content/104/15/6194.full.pdf>.
- [Johnson'01]** Johnson T.S., The effect of displacement control input parameters on tibiofemoral prosthetic knee wear. *Wear*, 2001, Vol.250, p222–226.

- [Julkunen'08]**, Julkunen P, Relationships between Structure, Composition and Function of Articular Cartilage [en ligne], Rapport de recherche, University of Kuopio, 2008, Disponible sur: <http://wanda.uef.fi/uku-vaitokset/vaitokset/2008/isbn978-951-27-0973-1.pdf>
- [Jurvelin'96]** Jurvelin J.S., Müller D.J., Wong M., Studer D., Engel A., Hunziker E.B., Surface and subsurface morphology of bovine humeral articular cartilage as assessed by atomic force and transmission electron microscopy, *J Struct Biol*, 1996, Vol.117(1), p45-54.
- [Kanaga Karuppiyah'06]** Kanaga Karuppiyah K. S., Sundararajana S, Xu Z.H and Dong X., The effect of protein adsorption on the friction behavior of ultra-high molecular weight polyethylene, *Tribology Letters*, 2006, Vol.22, n° 2, DOI: 10.1007/s11249-006-9078-8
- [Kanaga Karuppiyah'08]** Kanaga Karuppiyah K.S., et al, Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity. *Acta Biomaterialia*, 2008, Vol.4, p1401–1410.
- [Kernick'97]** Kernick M., Allen C., The sliding wear of UHMWPE against zirconia in saline containing proteins, *Wear*, 1997, Vol.203–204, p537–543.
- [Kimura'07]** Kimura M., Takai M., Ishihara K., Biocompatibility and drug release behavior of spontaneously formed phospholipid polymer hydrogels. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2007, Part A, Vol.80, p45-54.
- [Kitano'01]** Kitano T., Ateshian G.A., Mow V.C., Kadoya Y., Yamano Y., Constituents and pH changes in protein rich hyaluronan solution affect the biotribological properties of artificial articular joints. *Journal of Biomechanics*, 2001, Vol.34, p1031–1037.
- [Kitano'09]** Kitano K., Inoue Y., Matsuno R., Takai M., Ishihara K., Nanoscale evaluation of lubricity on well-defined polymer brush surfaces using QCM-D and AFM , *Colloids Surf., B* 2009, Vol.74, p350-357.
- [Klein'04]** Klein J., et al, Fluidity of water and of hydrated ions confined between solid surfaces to molecularly thin films, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, Vol.16, S5437–S5448, PII: S0953-8984(04)77387-7.
- [Klein'06]** Klein J., Molecular mechanisms of synovial joint lubrication, *Proc. IMechE* Vol. 220 Part J: J. Engineering Tribology, 2006, p691-710.
- [Knox'88]** Knox P., Levick J.R., and McDonald J.N., Synovial fluid - its mass, macromolecular content and pressure in major limb joints of the rabbit. *Quarterly Journal of Experimental Physiology*, 1988, Vol.73, p33-45.
- [Kobayashi'07]** Kobayashi M., Terayama Y., Hosaka N., Kaido M., Suzuki A., Yamada N., Torikai N., Ishihara K. and Takahara A., Friction behavior of high-density poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) brush in aqueous media, *Soft Matter* , 2007, Vol.3, p740-746.
- [Kovalev'04]** Kovalev A., Shulha H., Lemieux M., Myshkin N., Tsukruk V.V., Nanomechanical probing of layered nanoscale polymer films with atomic force microscopy, *J. Mater. Res.*, 2004, Vol.19, No. 3. p716-728.
- [Kraus'07]** Kraus V.B., Stabler T.V., Kong S.Y., Varju G., McDaniel G., Measurement of synovial fluid volume using urea . *Osteoarthritis Cartilage*, 2007, Vol.15, p1217–1220. doi: 10.1016/j.joca.2007.03.017. Disponible sur: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2034527/>
- [Kyomoto'07a]** Kyomoto M., Moro T., Konno T., Takadama H., Kawaguchi H., Takatori Y., Nakamura K., Yamawaki N., Ishihara K., Effects of photo-induced graft polymerization of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine on physical properties of crosslinked polyethylene in artificial hip joints". *J Mater Sci Mater Med*, 2007, Vol.18, p1809-1815.
- [Kyomoto'07b]** Kyomoto M., Moro T., Miyaji F., Hashimoto M., Kawaguchi H., Takatori Y., Nakamura K., Ishihara K., Effects of mobility/immobility of surface modification by 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine polymer on the durability of polyethylene for artificial joints. *J Biomed Mater Res A*, 2007, p362-371.

- [Kyomoto'08]** Kyomoto M., Moro T., Miyaji F., Hashimoto M., Kawaguchi H., Takatori Y., Nakamura K., Ishihara K., Effect of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine concentration on photo-induced graft polymerization of polyethylene in reducing the wear of orthopaedic bearing surface. *J Biomed Mater Res Part A*, 2008, Vol.86(2), p439–447.
- [Kyomoto'10]** Kyomoto M., Moro T., Ken-ichi S., Miyaji F., Kawaguchi H., Takatori Y., Nakamura K., Ishihara K., Lubricity and stability of poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) polymer layer on Co–Cr–Mo surface for hemi-arthroplasty to prevent degeneration of articular cartilage. *Biomaterials*, 2010, Vol.31, p658–668.
- [Lancaster'69]** Lancaster J.K., Abrasive Wear of polymers, *Wear*, 1969, Vol.14, p223-239.
- [Laurent'12]** Laurent P., Souharce G., Rumeau J. D., Portinha D., Charlot A., 'Pancake' vs. brush-like regime of quaternizable polymer grafts: an efficient tool for nano-templating polyelectrolyte self-assembly. *Soft Matter*, 2012, Vol.8, p715-725.
- [Lee'04]** Lee S., et al, Influence of Molecular Architecture on the Adsorption of Poly(Ethylene Oxide)-Poly(Propylene Oxide)-Poly(Ethylene Oxide) (PEO-PPO-PEO) on PDMS. Surfaces and Implications for Aqueous Lubrication. *Macromolecules*. 2004, Vol.37 (22), p8349-8356.
- [Lepperdinger'04]** Lepperdinger G., Fehrer C., Reitingner S., Biodegradation of Hyaluronan. chapitre 4 in H.G. Garg and C.A. Hales, Chemistry and Biology of Hyaluronan, 2004, Elsevier;
- [Lettre d'information 2001]** Lettre d'information 2001, n°01, Disponible sur : <http://www.observatoire-du-mouvement.com/upload/contenu/odm-1.pdf>
- [Lettre d'information 2008]** lettre d'information 2008, n°26. Le liquide synovial normal, Disponible sur : <http://www.observatoire-du-mouvement.com/upload/contenu/odm26-liqsynov.pdf>.
- [Liang'08]** Liang J., Lubrication and Wear Properties of Synovial Fluid [en ligne], 2008, Disponible sur : <http://repository.lib.ncsu.edu/ir/bitstream/1840.16/5805/1/etd.pdf>.
- [Linck'05]** Linck V., Modélisation numérique temporelle d'un contact frottant Mise en évidence d'instabilités locales de contact [en ligne].. Rapport de recherche INSA, n° ISAL 0048 2005. Lyon: INSA, 2005, Disponible sur : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2005ISAL0048/these.pdf>
- [Lobb'01]** Emma J. Lobb, Iris Ma, Norman C. Billingham, and Steven P. Armes, Facile Synthesis of Well-Defined, Biocompatible Phosphorylcholine-Based Methacrylate Copolymers via Atom Transfer Radical Polymerization at 20 °C, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 7913-7914
- [Loparic'12]** Loparic M., Biomechanical assessment of extracellular matrix in native and tissue engineered cartilage across length scales [en ligne], 2012, Rapport de recherche Basel, Disponible sur : http://edoc.unibas.ch/19017/1/MD-PhD_Thesis_Marko_Loparic_July_2012_Final_version_.pdf
- [Lu'08]** Lu X.L., Mow V., Biomechanics of Articular Cartilage and Determination of Material Properties. *Med Sci Sports Exerc.* 2008, Vol.40 (2), p193-199.
- [Mabuchi'94]** Mabuchi, K., Tsukamoto Y., Obara T., Yamaguchi T., The effect of additive hyaluronic acid on animal joints with experimentally reduced lubricating ability, *J. Biomed. Mater. Res.* 1994, Vol.28, p865-870. doi:10.1002/jbm. 820280805
- [Maîtrise Orthopédique n°46 -1995]** Weber B.G., Couple métal-métal metasul pour prothèse total de hanche : Développement et premières résultats [en ligne], disponible sur : <http://www.maitrise-orthop.com/viewPage.do?id=168>
- [Maîtrise Orthopédique n°132 -2004]** Interview John Fischer, Disponible sur : <http://www.maitrise-orthop.com/viewPage.do?id=759>

- [Maîtrise Orthopédique n°149 - 2005]** Masson B., et al., Expérience et avenir : De la céramique classique à la céramique composite [en ligne], Journal Maîtrise Orthopédique, n°149, 2005, disponible sur : <http://www.maitrise-orthop.com/viewPage.do?id=802>].
- [Maîtrise Orthopédique n°204 - mai 2011]** Article: Quoi de neuf dans les couples de friction ? [en ligne] Maîtrise Orthopédique n°204 – 2011, Disponible sur : <http://www.maitrise-orthop.com/viewPage.do?id=1219>
- [Mang'11]**, Mang T., Bobzin K., Bartels T., Industrial Tribology: Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication, Chapitre 1, 2011, ISBN: 978-3-527-32057-8, Disponible sur: http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527320571_c01.pdf,
- [Mansour'09]** Mansour J.M., Biomechanics of Cartilage[en ligne],2009, Disponible sur: <http://www.cartilagehealth.com/images/artcartbiomech.pdf>
- [Mazzucco'03]** Mazzucco D., Variation in joint fluid composition and its effect on the tribology of replacement joint articulation [en ligne], Rapport de recherche Harvard University, 2003, Disponible sur : <http://dspace.mit.edu/handle/1721.1/33733>
- [Moro'04]** Moro T., Takatori Y., Ishihara K., Konno T., Takigawa Y., Matsushita T., Chung U.I., Nakamura K., and Kawaguchi H., Surface grafting of artificial joints with a biocompatible polymer for preventing periprosthetic osteolysis, *Nature Materials*, 2004, Vol.3, p829-836.
- [Moro'09]** Moro T., Kawaguchi H., Ishihara K., Kyomoto M., Karita T., Ito H., Nakamura K., Takatori Y., Wear resistance of artificial hip joints with poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) grafted polyethylene: Comparisons with the effect of polyethylene cross-linking and ceramic femoral heads. *Biomaterials*, 2009, Vol.30, p2995–3001.
- [Michigan Engineering]** Hollister S.J., BME 456: Biosolid Mechanics: Modeling and Applications [en ligne], Disponible sur: <http://www.engin.umich.edu/class/bme456/cartilage/cart.htm>
- [Mirea'13]** Mirea D.A., Trunfio-Sfarghiu A.M., Matei C.I., Munteanu B., Piednoir A., Rieu J.P., Blanchin M.G., Berthier Y., Role of the biomolecular interactions in the structure and tribological properties of synovial fluid. *Tribology International*. Vol.59, 2013, p302–311.
- [Myshkin'06]** Myshkin N.K., Petrokovets M.I., Kovalev A.V., Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer, *Tribology International*, 2006, Vol.38 (11–12), p910–921.
- [Nakaya'99]** Nakaya T., Li Y.J., Phospholipid polymers. *Prog. Polym. Sci*, 1999, Vol.24, p143-181.
- [Neu'08]** Neu C.P., Komvopoulos K., Reddi A.H., The Interface of Functional Biotribology and Regenerative Medicine in Synovial Joints, Tissue engineering: Part B [en ligne], 2008, Vol.14 (3), Disponible sur: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2761828/pdf/ten.teb.2008.0047.pdf>,
- [Nizan'01]** Nizan D.W., et al., The role of hyaluronic acid in protecting surface-active phospholipids from lysis by exogenous phospholipase A2., *Rheumatology*, 2001, vol.40, p336-340.
- [Nowak'00]** Nowak T., Nishida K., Shimoda S., Konno Y., Ichinose K., Sakakida M., Shichiri M., Nakabayashi N., Ishihara K., Biocompatibility of MPC: in vivo evaluation for clinical application, *J. Artif. Organs*, 2000, Vol.3, p39-46.
- [Oates'06]** Oates K.M.N., Krause W.E., Jones R.L., Colby R.H., Rheopexy of synovial fluid and protein aggregation, *J. R. Soc. Interface*, 2006, Vol.3 (6), p167–174. doi:10.1098/rsif.2005.0086
- [OCDE'69]** Glossary of terms and definitions in the field of friction, organisation for economic Co-operation and development (Editor), Glossary of terms and definitions in the field of friction, wear and lubrication; tribology, l'Université du Michigan, 1969, p169.

- [Okoshi'94]** Okoshi Masayuki., Murahara Masataka., photochemical modification of polyethylene surface with excimer laser irradiation. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 1994, Vol.7 (2), p381- 388.
- [Orthopale Information]** Cazenave A, Institut CALOT, PTH : Quelle surface de glissement choisir ? [en ligne] , Disponible sur : <<http://www.orthopale.org/ACT-quelle-surface-de-glissement-choisir-ptth.pdf>> (consulté le 03/11/2012)
- [Ostalowska'06]**, Ostalowska A., et al., Lipid peroxidation and antioxidant enzymes in synovial fluid of patients with primary and secondary osteoarthritis of the knee joint. *Osteoarthritis Cartilage*, 2006, Vol.14 (2), p139-145.
- [Packer'91]** Packer L. Protective role of vitamin E in biological systems. *Am J Clin Nutr*, 1991, Vol.53, p1050S–5S.
- [Packer'93]** Packer L., Kagan V.E., Vitamin E: the antioxidant harvesting center of membranes and lipoproteins. In: Packer L, Fuchs J, editors. Vitamin E in health and disease. New York: Marcel Dekker; 1993. p179–192.
- [Pan'07]** Pan Y., Xiong D.S. , Chen X.L. , Friction characteristics of poly(vinyl Alcohol) hydrogel as an articular cartilage, *Key Engineering Materials*, 2007, Vol.330-332, p1297-1300.
- [Pasqualli-Ronchetti'97]** Pasqualli-Ronchetti I., Quaglino D., Mori G., et al., Hyaluronan–Phospholipid Interactions, *Journal of structural biology*, 1997, vol 120, p.1–10.
- [Pearle'05]** Pearle A.D., Warren R.F., Rodeo S.A., Basic Science of Articular Cartilage and Osteoarthritis, *Clin Sports Med*, 2005, Vol. 24, p1– 12.
- [Pellier'12]** Julie PELLIER, rapport « Rôle de la force ionique, de l'albumine et du pH sur la dégradation par fretting-corrosion d'un contact acier inoxydable/PMMA.Application aux implants orthopédiques », Ecole National Supérieure des Mines, 2012.
- [Piednoir'08]** Piednoir F, Les axes articulaires[en ligne]. 2008, Disponible sur : <http://www.piednoir.com/1.04.Axes.pdf>.
- [Pooley'72]** Pooley C.M., Tabor D., Friction and Molecular Structure: The Behaviour of Some thermoplastics, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1972, Vol.329, p251-274, doi: 10.1098/rspa.1972.0112
- [Purbach'02]** Purbach B., Hills B.A., Wroblewski B.M., Surface-active phospholipid in total hip arthroplasty, *Clin Orthop Relat Res*. 2002, Vol.396, p115-118.
- [Randall'84]** Randall J E., Dowson D., A study of the wear characteristics of ultra-high molecular weight polyethylene sliding against glass, *Engineering in Medicine* MEP Ltd, 1984, Vol.13(2), p55-66.
- [Ressource ARL]** Bas S., Contribution de l'analyse du liquide synovial au dianostic des affections articulaires. <http://www.ar-l.ch/Docs/synovial.pdf>
- [Ressource CAL, Pennesylvania]** Lipowitz A.J., Synovial Fluid, chapitre 86. In Charles D.N et Nunamaker D. M. textbook of Small Animal Orthopaedics [en ligne]. Disponible sur: http://cal.vet.upenn.edu/projects/saortho/chapter_86/86mast.htm
- [Ressource pédagogique, Toulouse III]** Bernard M., Le cartilage articulaire : du cartilage normal au cartilage arthrosique, de la physiologie au traitement [en ligne]. Disponible sur : <http://www.medecine.upstlse.fr/pcem2/physiologie/doc/cartil>.
- [Rhee'05]** Rhee D.K., et al., The secreted glycoprotein lubricin protects cartilage surfaces and inhibits synovial cell overgrowth. *J. Clin. Invest.* 2005, Vol.115, p622–631. doi:10.1172/JCI200522263.
- [Sah'04]** Sah R.L., Interface and bulk regions in the repair, regeneration, and replacement of articular cartilage. *J Musculoskel Neuron Interact*, 2004, Vol.4 (4), p393-395.
- [Sarma'01]** Sarma A.V., Powell G.L., Laberge M., Phospholipid composition of articular cartilage boundary lubricant. *J. Orthop. Res.*, 2001, Vol.19, p671-676.

- [Sawano'09]** Sawano H., Warisawa S., Ishihara S., Study on long life of artificial joints by investigating optimal sliding surface geometry for improvement in wear resistance, *Precision Eng.* 2009, Vol.33, p492-498.
- [Site Chondrocyte]** <http://fr.wikipedia.org/wiki/Chondrocyte>
- [Site Extraction]** http://fr.wikipedia.org/wiki/Extracteur_de_Soxhlet
- [Site protéoglycan]** <http://webanatomy.net/anatomy/gags.htm>
- [Schmut'82]** Schmut O., Hofmann H., Preparation of gels from hyaluronate solutions. *Graefes Arch. Clin. Exp. Ophthalmol.*, 1982, Vol.218, p311-314.
- [Schwarz'98]** Schwarz I.M., Hills B.A., Surface-active phospholipid as the lubricating component of lubricin. *Br. J. Rheumatol.*, 1998, Vol.37, p21-26.
- [Schvartz'99]** Schvartz I., Seger D., Shaltiel S., Molecules in focus : Vitronectin, The International, *Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 1999, vol.31, p539-544.
- [Shibata'03] Shibata N., et al, Defect initiation at subsurface grain boundary as a precursor of delamination in ultrahigh molecular weight polyethylene, *Journal of biomedical materials research*, 2003, vol.67A (1), p276-284.
- [Shulha'04]** Shulha H., Kovalev A., Myshkin N., Tsukruk Vladimir V, Some aspects of AFM nanomechanical probing of surface polymer films, *Eur. Polymer J.* 2004, Vol.40, p949–956.
- [Sneddon'65]** Sneddon I., The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *International Journal of Engineering Science*, 1965, Vol.3 (1), p47-57, doi:10.1016/0020-7225(65)90019-4
- [Soltz'03]** Soltz M.A., Basalo I.M., Ateshian G.A., Hydrostatic pressurization and depletion of trapped lubricant pool during creep contact of a rippled indenter against a biphasic articular cartilage layer. *J Biomech Eng*, 2003, Vol.125, p585–593.
- [Spector'01]** Spector M., Ries M., Bourne R.B., Sauer W.S., Long M., Hunter G., Wear performance of ultra-high molecular weight polyethylene on oxidized zirconium total knee femoral components. *J Bone Joint Surg Am*, 2001, Vol. 83A(S2-2), p80-86.
- [Stribeck'62]** Stribeck R, Die Wesentlichen Eigenschaften der Gleit-und Rollenlager. *Z. Verein. Deut. Ing.* 1902, Vol. 46 (38), p1341-1348.
- [Suflet'11]** Suflet D.M., Nicolescu A., Popescu I., Chitanu G.C., Phosphorylated polysaccharides. 3. Synthesis of phosphorylated curdlan and its polyelectrolyte behaviour compared with other phosphorylated polysaccharides. *Carbohydrate polymers*, 2011, Vol.84 (3), p1176-1181.
- [Swann'72]** Swann D.A., Radin E.L., The molecular basis of articular lubrication, *The Journal of biological chemistry*, 1972, Vol.247 (25), p8069-8073.
- [Swann'72]** Swann D.A., Radin E.L., The molecular basis of articular lubrication. I. Purification and properties of a lubricating fraction from bovine synovial fluid. *J Biol Chem*, 1972, Vol.247, p8069–8073.
- [Swann'74]** Swann D.A., Radin E.L., Nazimiec M., Weisser P.A, Curran N., Lewinnek G., Role of hyaluronic acid in joint lubrication. *Ann Rheum Dis*, 1974, 33(4), p318-326.
- [Swann'75]** Swann, D. A.; Caulfield, J. B. Studies on hyaluronic acid. V. Relationship between the protein content and viscosity of rooster comb dermis hyaluronic acid. *Conn. Tiss. Res.* 1975, 4, 31.
- [Swann'77]** David A.Swann, Stuart Sotman, Marvin Dixon and Carolyn Brooks, The Isolation and Partial Characterization of the Major Glycoprotein (LGP-I) from the Articular Lubricating Fraction from Bovine Synovial Fluid, (1977) *Biochem. J.* 161, 473-485
- [Swann'78]** Swann, D. A., In *The Joints and Synovial Fluid*; Sokoloff, L., Ed.; Academic Press: New York, 1978, p407-435.
- [Swann'81]** Swann D.A., Slayter H.S., Silver F.H., The Molecular Structure of Lubricating Glycoprotein-I, the Boundary Lubricant for Articular Cartilage, *J Biol Chem.*, 1981, Vol.256 (11), p5921-5925.

- [**Tang'06**] Tang Z.Y., Wang Y., Podsiadlo P., Kotov N.A., Biomedical Applications of Layer-by-Layer Assembly: From Biomimetics to Tissue, *Engineering Adv Mater*, 2006, Vol.18, p3203-3224, DOI: 10.1002/adma.200600113
- [**Tolosano'02**] Tolosano E., Altruda A F., Hemopexin: Structure, Function, and Regulation, *DNA and cell biology*, 2002, vol.21 (4), p297-306.
- [**Trunfio Sfarghiu'06**] Trunfio Sfarghiu A.M., Modèle bio-tribologique des articulations. Rôle mécanique et physicochimique des assemblages moléculaires du fluide synovial [en ligne], Rapport de recherche INSA, 2006, <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00137339/en/>
- [**Trunfio-Sfarghiu'07**] Trunfio-Sfarghiu A.M., Berthier Y., Meurisse M.H, Rieu J.P., Multiscale analysis of the tribological role of the molecular assemblies of synovial fluid. Case of a healthy joint and implants. *Tribol Int.*, 2007, Vol.40, p1500–1515.
- [**Trunfio-Sfarghiu'08**] Trunfio-Sfarghiu A.M., Berthier Y., Meurisse M.H., Rieu J.P., Role of nanomechanical properties in the tribological performance of phospholipid biomimetic surfaces. *Langmuir*, 2008, Vol.24, n°6, p8765-8771.
- [**Ueda'91**] Ueda T, Watanabe A., Ishihara K., Nakabayashi N., Protein, adsorption on biomedical polymers with a phosphorylcholine moiety adsorbed with phospholipid. *J Biomater Sci Polym*, 1991, Vol.3, p185–194.
- [**Unsworth'78**] Unsworth A., The Effects of Lubrication in Hip Joint Prostheses. *Phys. Med. Biol*, 1978, Vol.23, n° 2, p253-268.
- [**Uri'02**] Uri R., Klein J., Fluidity of Bound Hydration Layers, *Science*, 2002, Vol.297, p1540-1543.
- [**Uri'03**] Uri R., Giasson S., Kampf N., Gohy J.F., Jérôme R., Klein J., Lubrication by charged polymers, *Nature*, 2003, Vol.425, p163-165. Disponible sur : www.nature.com/nature
- [**wikipedia: Polymer_ adsorption**] Disponible sur: http://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_ adsorption
- [**Wikipedia : taux de cristallinité**] http://fr.wikipedia.org/wiki/Taux_de_cristallinit%C3%A9.
- [**Wimmera'03**] Wimmera M.A., Sprecher C., Hauert R., Tägerd G., Fischer A., Tribochemical reaction on metal-on-metal hip joint bearings. A comparison between in-vitro and in-vivo results. *Wear*, 2003, Vol.255 (7–12), p1007–1014.
- [**Wimmer'03**] Wimmer M.A., Sprecher C., Hauert R., Täger G., Fischer A., Tribochemical reaction on metal-on-metal hip joint bearings: a comparison between in-vitro and in-vivo results. *Wear*. 2003, Vol.255, p1007-1014.
- [**Williams'04**] Williams S., Isaac G., Hatto P., Stone M.H., Ingham E, Fisher J., Comparative wear under different conditions of surface-engineered metal-on-metal bearings for total hip arthroplasty. *J Arthroplasty*, 2004, Vol.19 (Suppl 3), p112-117.
- [**Wooley'05**] Wooley P.H, Grimm M.J., Radin E.L., The Structure and Function of Joints[en ligne], *Arthritis & Allied Conditions*, 15th Edition, 2005, Disponible sur : <http://gateway.ut.ovid.com/gw1/ovidweb.cgi>
- [**Xu'10**] Xu Y., Takai M., Ishihara K., Phospholipid Polymer Biointerfaces for Lab-on-a-Chip Devices. *Annals of Biomedical Engineering*, 2010, Vol.38, p1938–1953.
- [**Yoshizawa'93**] Yoshizawa H., Chen Y.L., Israelachvili J., Recent Advances in Molecular-level Understanding of Adhesion, Friction and Lubrication. *Wear*, 1993, Vol.168, p161-166.
- [**Zambelli'98**] Zambelli G., et Vincent L., Matériaux et contacts, Paris : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1998, p4-12, ISBN: 2-88074-338-9
- [**Zappone'07**] Zappone B., Ruths M., Greene G.W, Jay G.D., Israelachvili J.N., Adsorption , lubrication and wear of lubricin on model surfaces: polymer brush-like behavior of a glycoprotein. *Biophys. J.*, 2007, Vol.92, p1693–1708.

SOUTENANCE D'UNE THESE DE DOCTORAT

(La soutenance est publique)

NOM : WANG

Prénoms : Na

Laboratoires : l'Institut Lumière Matière (ILM, Université de Lyon), Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures (LaMCoS, INSA de Lyon) et laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP, INSA de Lyon).

Date et heure de soutenance : 15 Avril 2013 à 14h00

Lieu : Salle de Conférences de la Bibliothèque Universitaire Sciences

Titre de la thèse :

Greffage de polymères biomimétiques sur implants articulaires en polyéthylène : contrôle du comportement tribologique

Rapporteurs : DENAPE Jean, PICART Catherine

Jurys : BERTHIER Yves, PORTINHA Daniel, RIEU Jean Paul, TRUNFIO SFARGHIU Ana-Maria, VERDIER Claude

RESUME (en Français):

Les maladies ostéoarticulaires représentent environ 10% de l'ensemble des pathologies identifiées en France chaque année. Pour l'instant aucun traitement permettant la réparation du tissu cartilagineux n'est vraiment disponible hormis la pose d'un implant articulaire. Mais, malgré de nombreux efforts pour développer de nouveaux matériaux pour les implants articulaires leur durée de vie in vivo s'avère souvent très décevante par rapport aux extrapolations faites à partir de simulations ex-vivo. Les discordances entre les durées de vie in vivo et ex vivo sont principalement imputées aux conditions d'essais ex vivo insuffisamment réalistes vis-à-vis des propriétés physico-chimiques des lubrifiants biologiques.

Dans ce contexte, ce travail vise à agir sur la réactivité physicochimique des surfaces frottantes des implants articulaires en UHMWPE afin de maîtriser l'accrochage des molécules lubrifiantes de type phospholipidique (MPC) et ainsi d'augmenter leurs performances tribologiques.

Les résultats montrent que l'activation physicochimique des surfaces de UHMWPE par des couches de MPC peuvent diminuer l'usure des surfaces polymères d'implant mais cela nécessite un contrôle de la qualité de la couche MPC greffée (densité surfacique, épaisseur, accrochage chimique, adsorption physico-chimique) afin de garantir une bonne tenue mécanique et tribologique. D'autre part les résultats montrent que la présence de lubrifiant biologique (substitut du fluide synovial à base de liposomes) peut réduire l'usure des surfaces de UHMWPE même si la couche de MPC est peu dense et peu épaisse.

RESUME (en Anglais):

The osteoarticular diseases account for approximately 10% of all identified pathologies in France each year. Currently there is really no effective treatment available for repairing of the cartilage tissue except for the installation of articular implants. However, in spite of many efforts to develop new materials for articular implants, their lives in-vivo is often disappointing compared with the extrapolations from ex-vivo simulations. The discordances between the lives in-vivo and ex-vivo are mainly contributed to the experimental conditions of ex-vivo insufficiently realistic related to the physic-chemical properties of biological lubricants.

In this context, this work aims to investigate physicochemical reactivity of friction surface of UHMWPE articular implants to control the attachment to the lubricating molecules of phospholipid types (MPC) and increase their tribological performance.

The results showed that the physicochemical activation of UHMWPE surface with layers of MPC can reduce the surface wear of polymer implant but it requires some quality controls of the grafted MPC layer (surface density, thickness, chemical bonding, physical and chemical adsorption) to ensure good mechanical and tribological performance. In addition, the result also showed that the presence of organic lubricant (substitute synovial fluid containing liposomes) can reduce the surface wear of UHMPE even if the layer is sparse and thin.