

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).

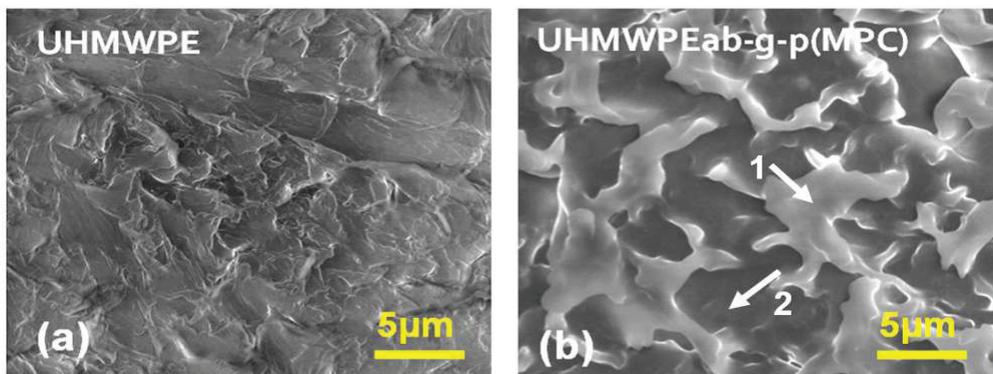


Figure 4.1: Images ESEM à 5% d'humidité relative (tension appliquée de 10KV). (a) UHMWPE et (b) UHMWPEab-g-p(MPC). En (b), les flèches pointent vers des zones claires et sombres qui sont interprétées comme des zones plus ou moins épaisses à partir de l'analyse EDX discutée dans le texte.

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.

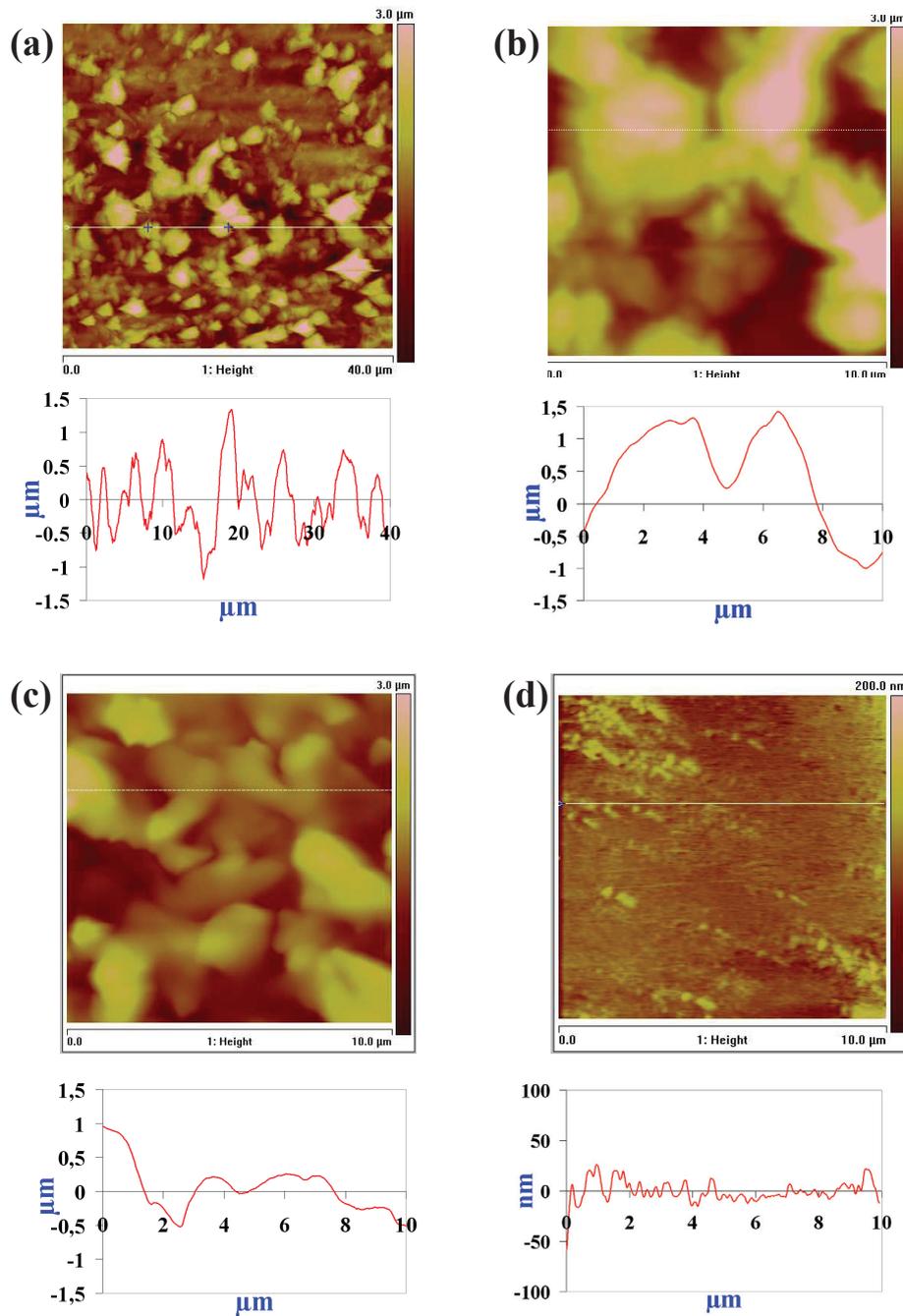


Figure 4.2: Images AFM pour deux types d'échantillons à deux échelles différentes (40 μm et 10 μm) et profils de rugosité correspondant à différentes conditions de travail: UHMWPE dans l'air (a et b), UHMWPEab-g-p(MPC) dans l'air (c) et UHMWPEab-g-p(MPC) dans l'eau ultra pure (d).

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.

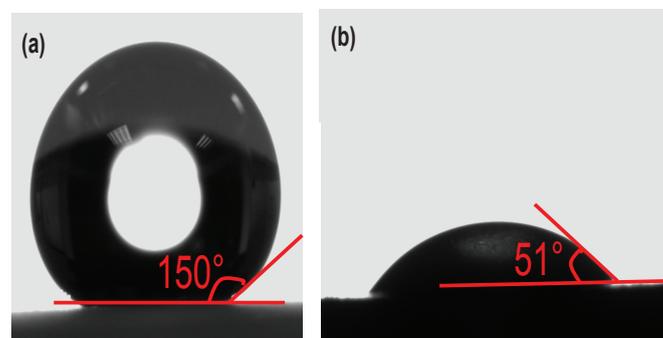


Figure 4.3 : Angles de contact statiques avec l'eau ultra-pure. (a) UHMWPE; (b) UHMWPEab-g-p(MPC).

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.

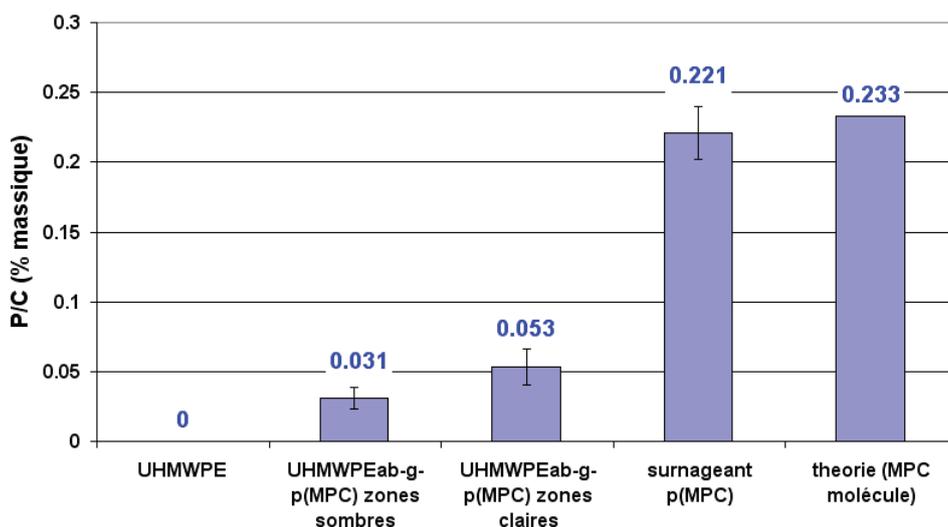


Figure 4.4. Analyses EDX de divers échantillons, représentés en rapport massique P/C

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.

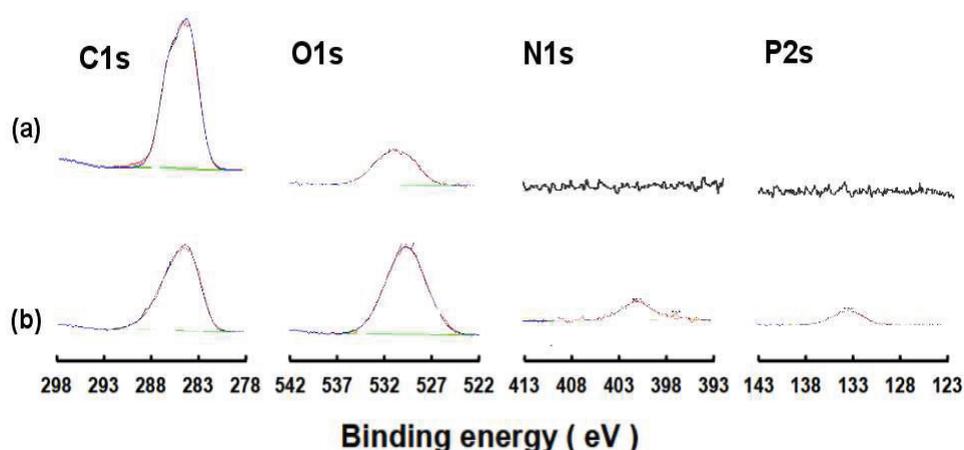


Figure 4.5. Analyse élémentaire par XPS du UHMWPE non greffé (a) et du UHMWPEab-g-p(MPC) greffé (b).

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.

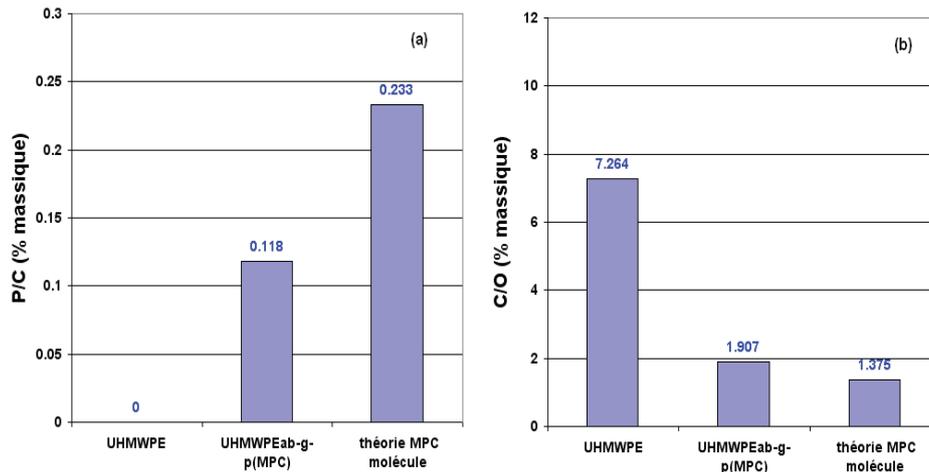


Figure 4.6. Analyses XPS de divers échantillons, représentés en rapport massique P/C (a) et C/O (b).

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-indenteur 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.

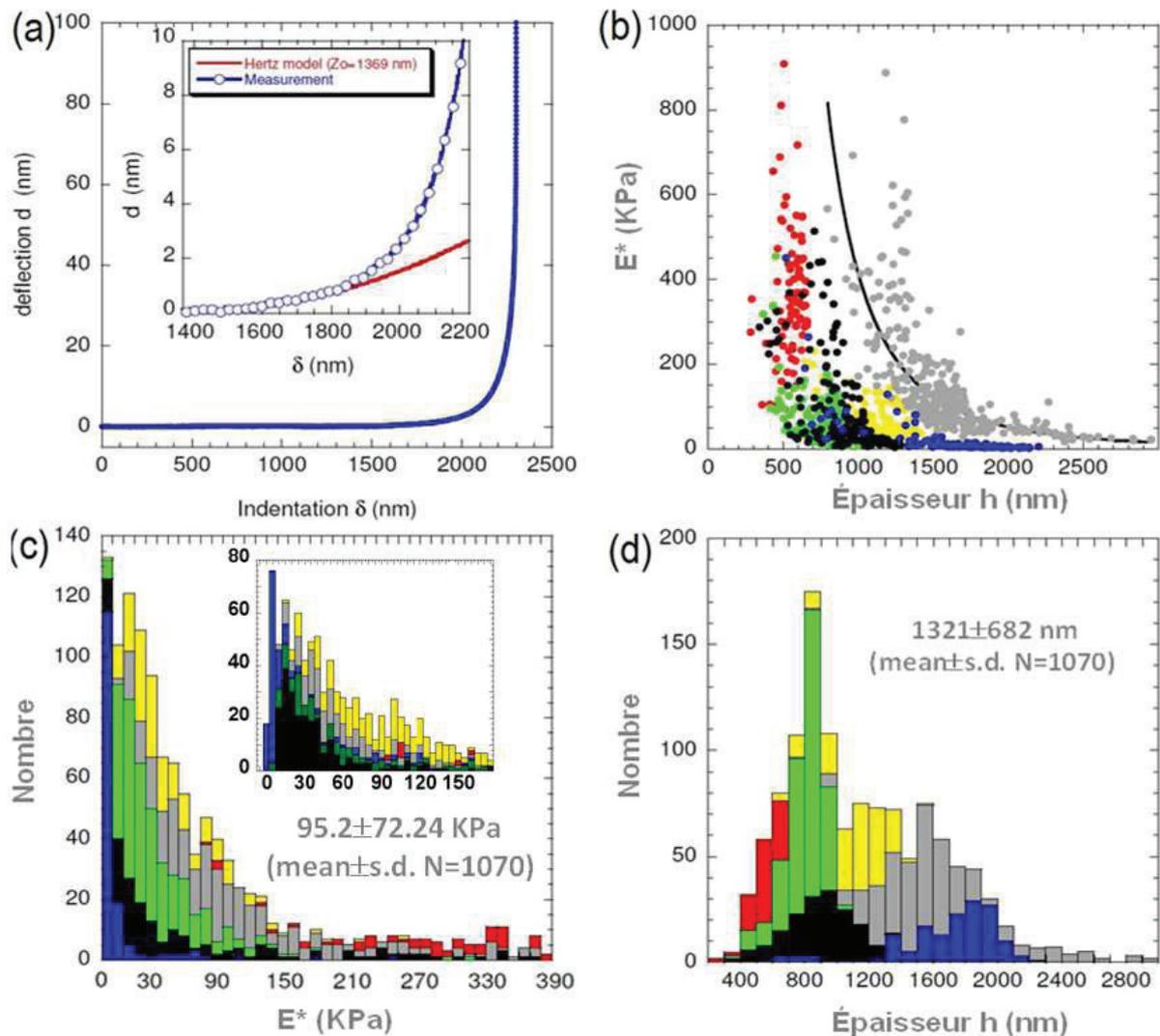


Figure 4.7: Mesures de nano-indentation des couches greffées de p(MPC) sur UHMWPE dans l'eau. (a) Courbe typique déflexion-indentation (relative) en fonction du déplacement (bleu) avec le meilleur ajustement à l'aide du modèle de Hertz (ligne rouge). L'origine absolue des indentations est à 1369 nm. 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).

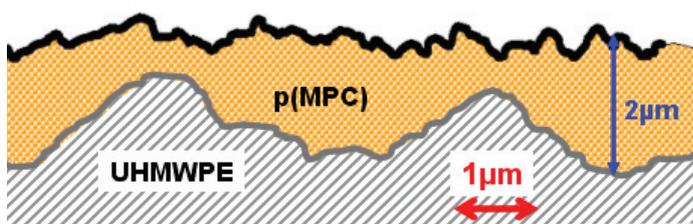


Figure 4.8: Hypothèse de la structure de la couche de p(MPC) sur des substrats rugueux de UHMWPE: l'interface supérieure de la couche de p(MPC) est plus lisse que l'interface inférieure. Les valeurs d'épaisseur notées correspondent à la plage de valeurs mesurées par nano-indentation AFM

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.

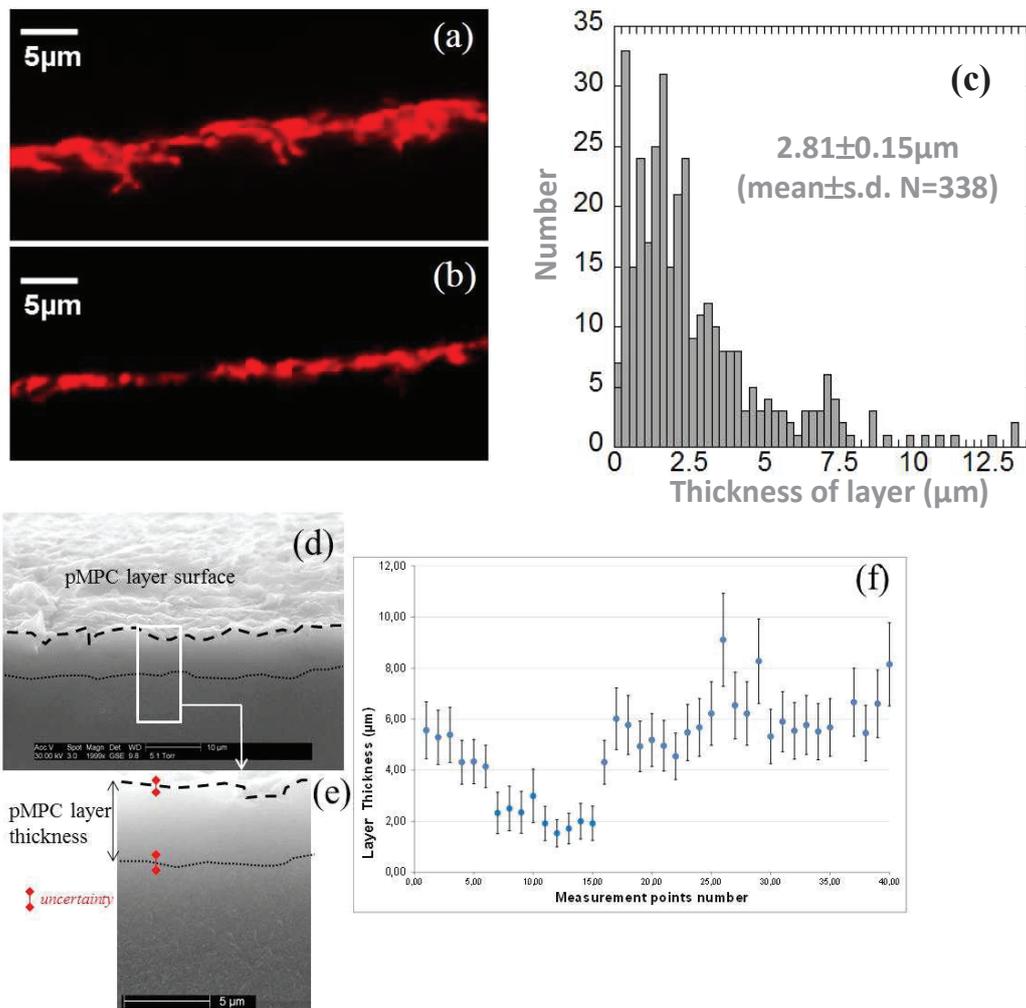


Figure 4.9: (a-b) Images confocales dans l'eau de cryocoupes vues par la tranche (vue en coupe) de UHMWPEab-g-p(MPC) chargées avec de la rhodamine 6G fluorescente (en rouge). L'eau (au-dessus de la couche fluorescente) et le substrat de UHMWPE (en dessous) sont sombres. (c) Analyse statistique de l'épaisseur 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).

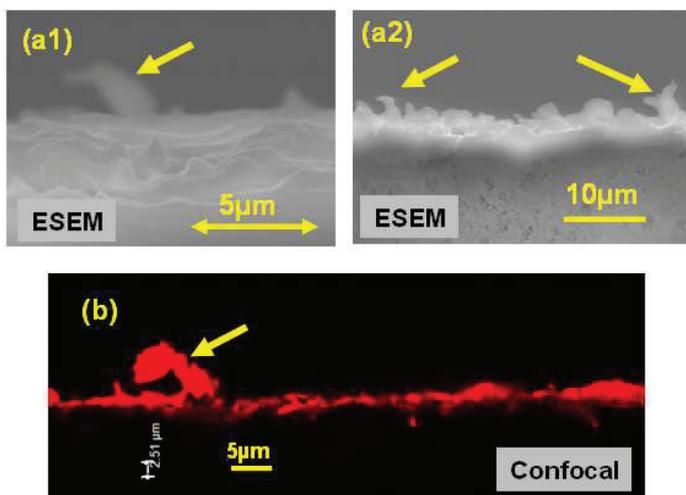


Figure 4.10: Images de « plumes » de p(MPC) (voir flèches) visualisées par ESEM (a1-a2) et microscopie confocale (b). Ces plumes qui ont parfois plus de 10 μm de hauteur apparaissent occasionnellement sur les échantillons de UHMWPEab-g-p(MPC)

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).

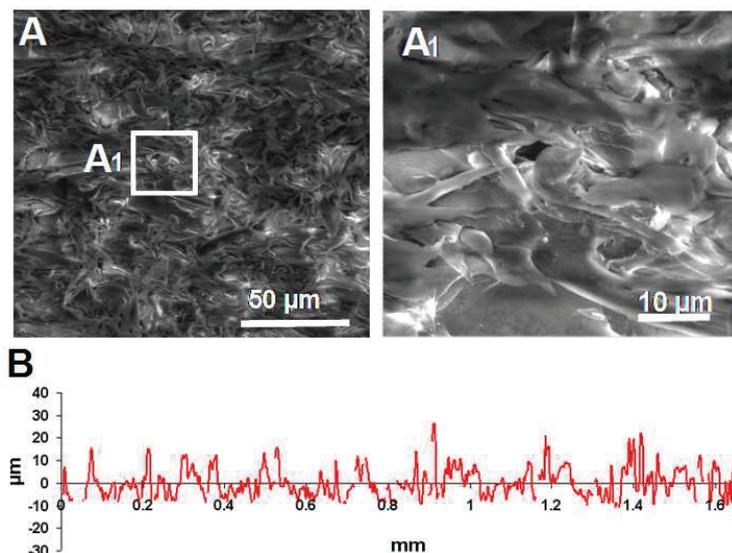


Figure 5.1 (A-A1)
Morphologie de la surface de UHMWPE avant polissage, (A1) Agrandissement de l'encadré en (A). (B) Profil de rugosité mesuré par profilométrie optique.

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°.

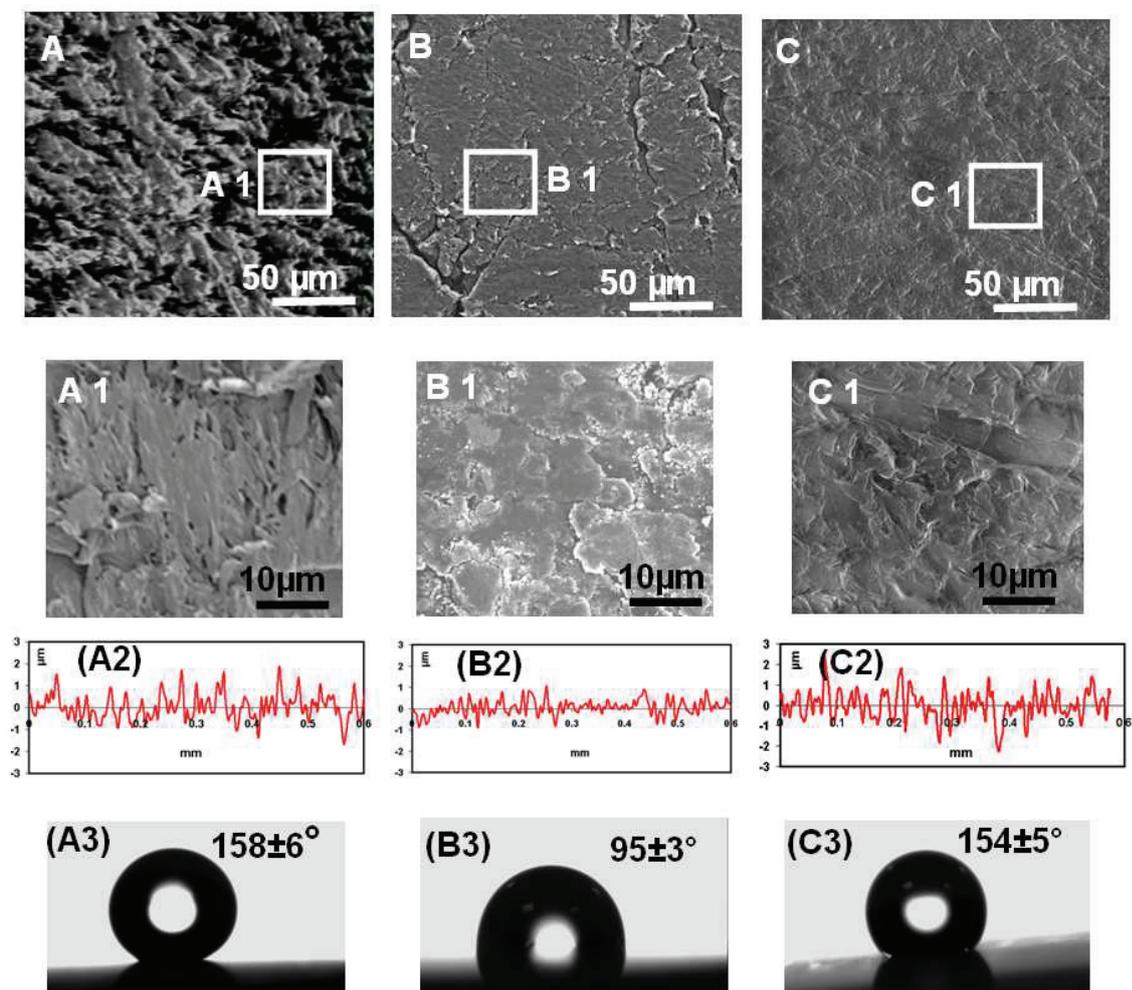


Figure 5.2. Morphologie des substrats de UHMWPE (avant frottement et avant greffage) ayant subi trois types de polissage A, B, C (voir texte). (A1-C1) Agrandissements de (A-C). (A2-C2) profils de rugosité montrés sur une longueur de 0.6 mm. (A3-C3) Mesures d'angle de contact statique avec l'eau ultra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

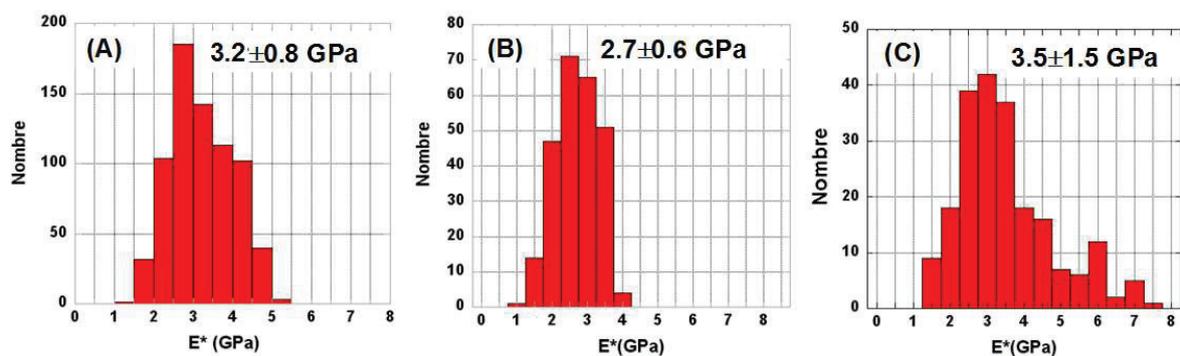


Figure 5.3. Mesure du module d'Young apparent 'surfaccique' sur chaque échantillon de UHMWPE ayant subi les trois types de polissage (A, B, C). Sur chaque histogramme sont indiquées la valeur moyenne ainsi que l'écart-type associé.

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.

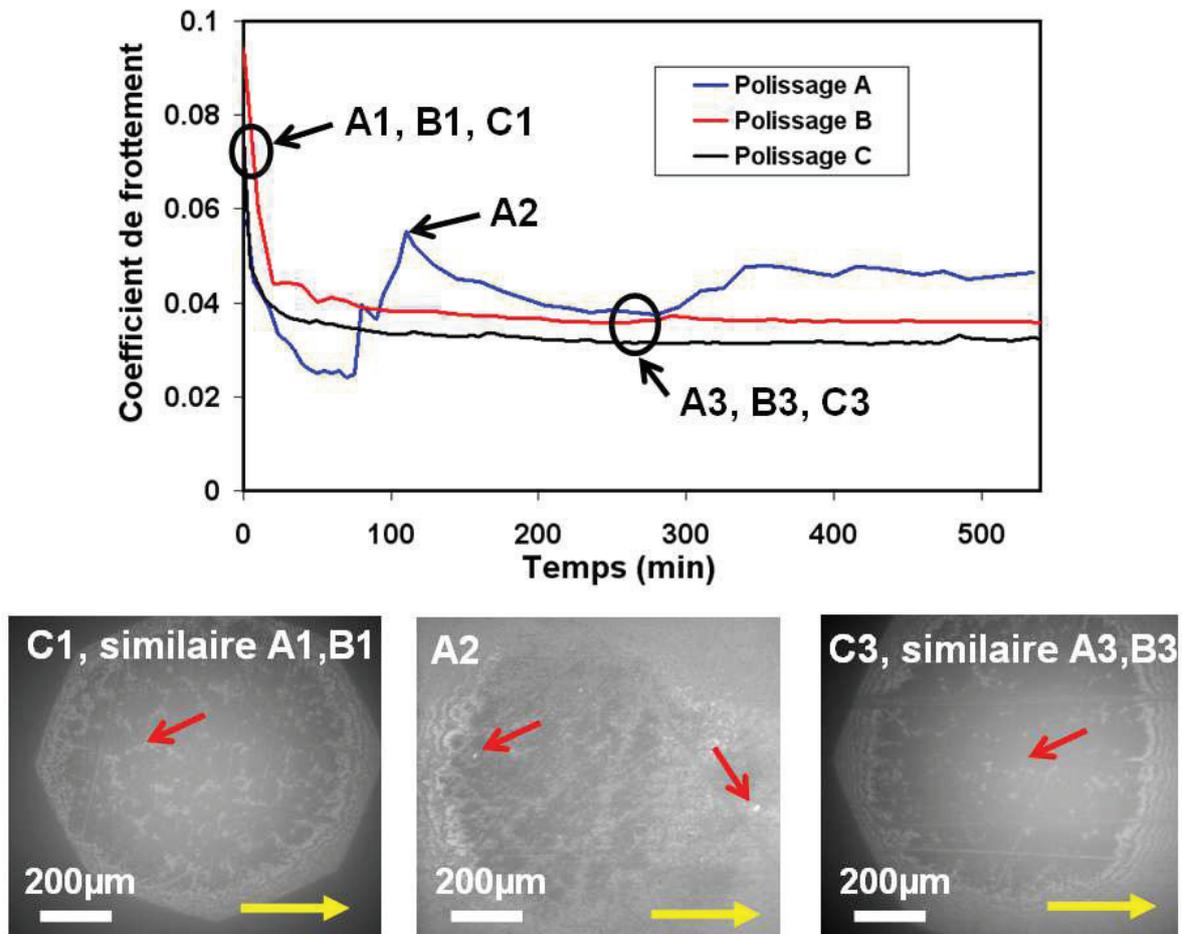


Figure 5.4. Evolution tribologique *in situ* du contact verre / UHMWPE pour trois types de polissage en présence de TRIS NaCl. En haut, courbe temporelle du coefficient de frottement durant 9 h. En bas, visualisation du contact par MO au cours du frottement (direction du frottement donnée par la flèche 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.

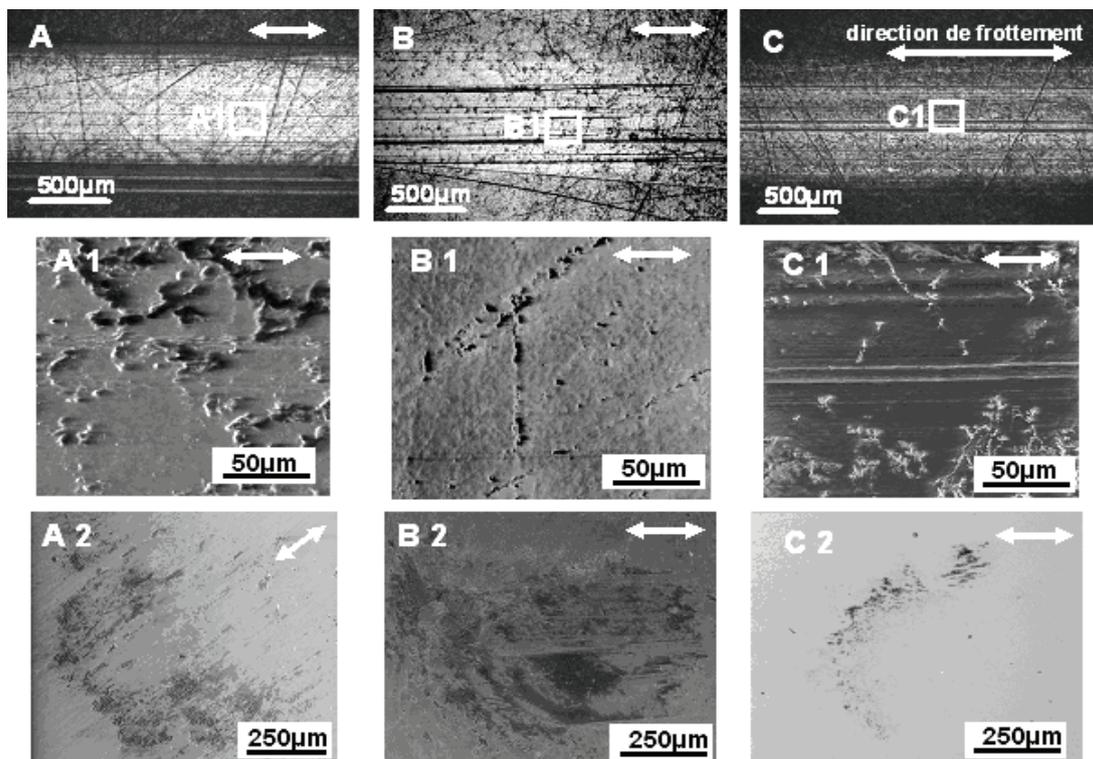


Figure 5.5. Images des surfaces après frottement par microscopie optique et/ou ESEM (A, B, C sont en microscope optique, les restes sont en ESEM) pour les trois types de polissage A,B,C (respectivement polissages A,B,C). (A1-C1) Agrandissements de (A-C). (A2-C2) Images de la contre-face de verre.

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 microscope 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.

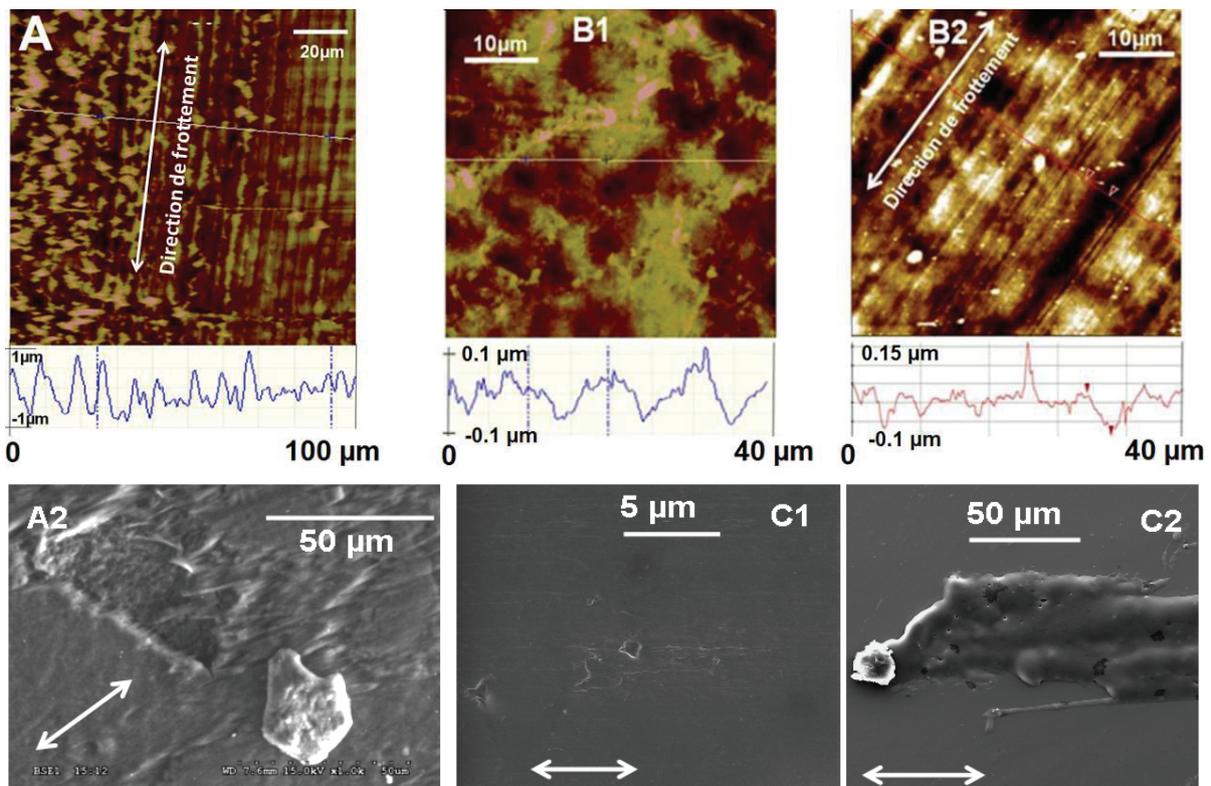


Figure 5.6. (A-B1-B2) Images AFM (mode tapping) et (A2-C1-C2) ESEM après frottement des échantillons de UHMWPE ayant subi les polissages A, B, C (images commençant par A, B, C respectivement). (A) Zone frontière entre zone frottée (à droite de la double flèche qui représente la direction du frottement) 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

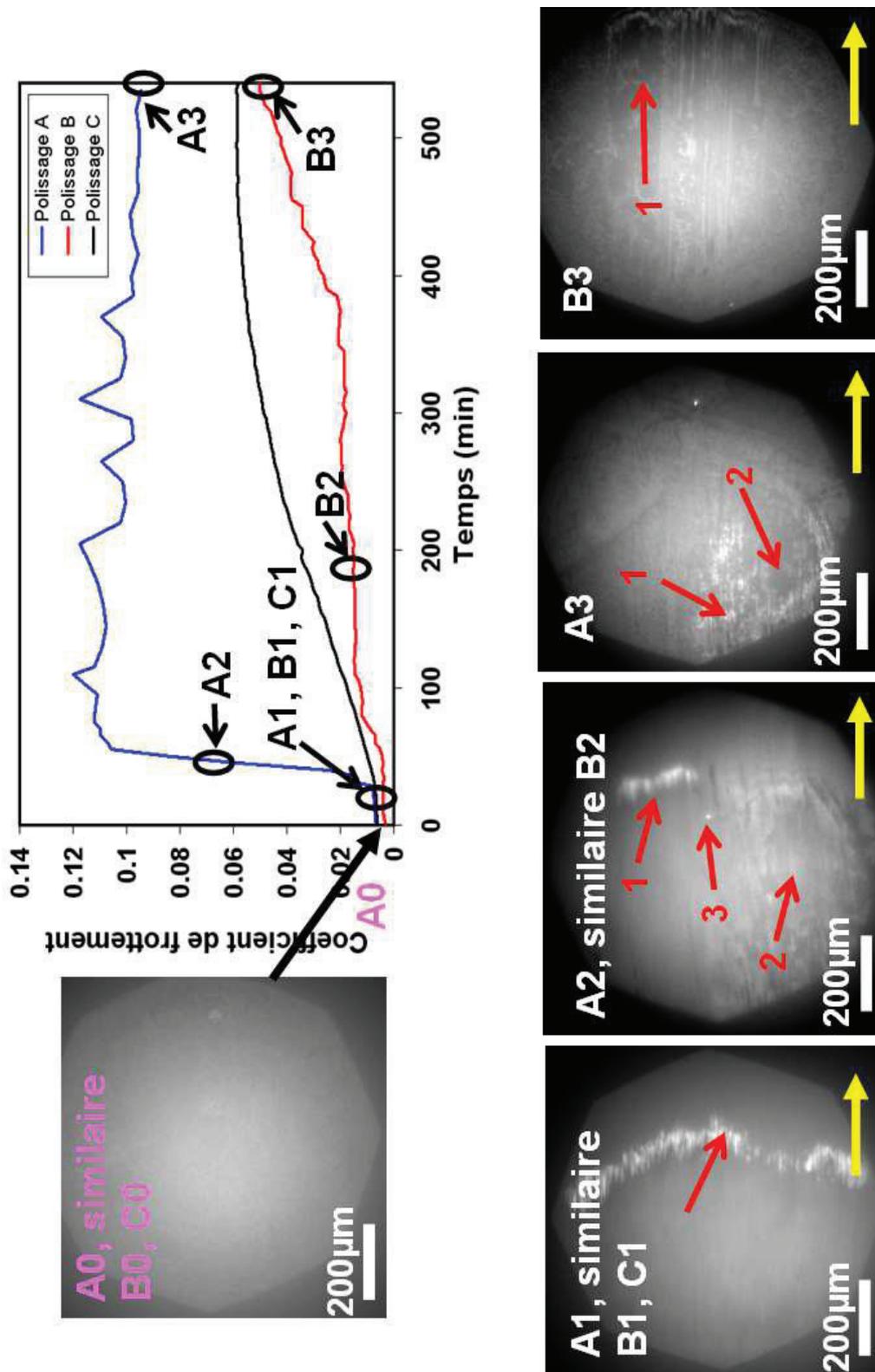


Figure 5.7. Analyse tribologique *in situ* par microscopie optique (l'index de chaque image correspond au type de polissage) et mesure du coefficient de frottement de échantillons UHMWPEab-g-p(MPC). (A0) Avant frottement (statique) ; (A1-A3, B3): visualisations *in situ* correspondant aux instants et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

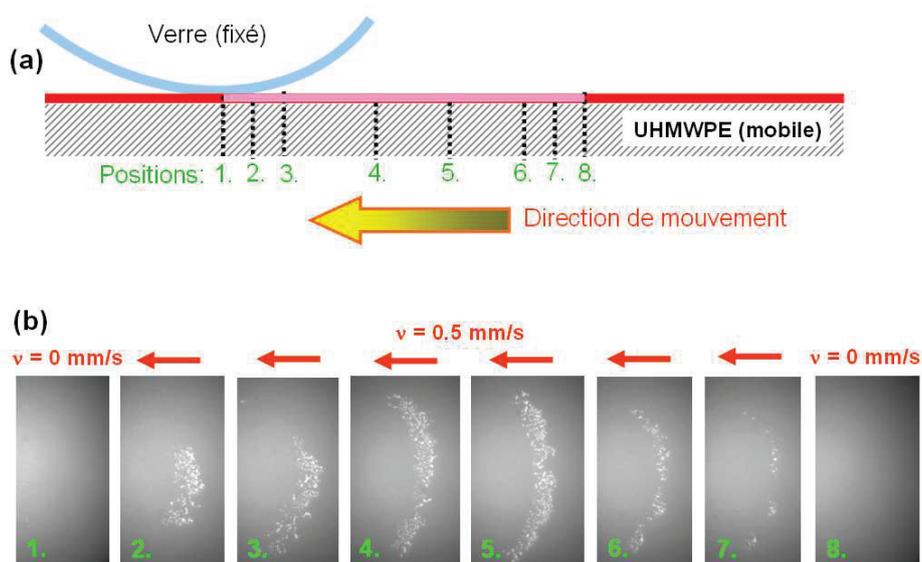


Figure 5.8. (a) Schéma du contact durant un demi-cycle: la contre-face de verre est fixe en haut, et l'échantillon greffé est mobile en bas. (b) Evolution du marquage lumineux en bordure de contact (MO en lumière blanche par réflexion) pendant un demi-cycle de frottement. Les numéros correspondent aux 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).

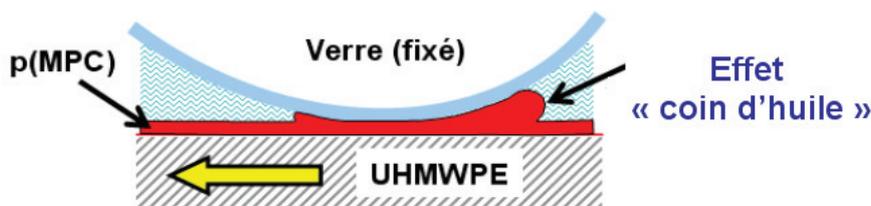


Figure 5.9. Schéma de l'effet lubrifiant de type « coin d'huile » discuté dans le texte.

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.

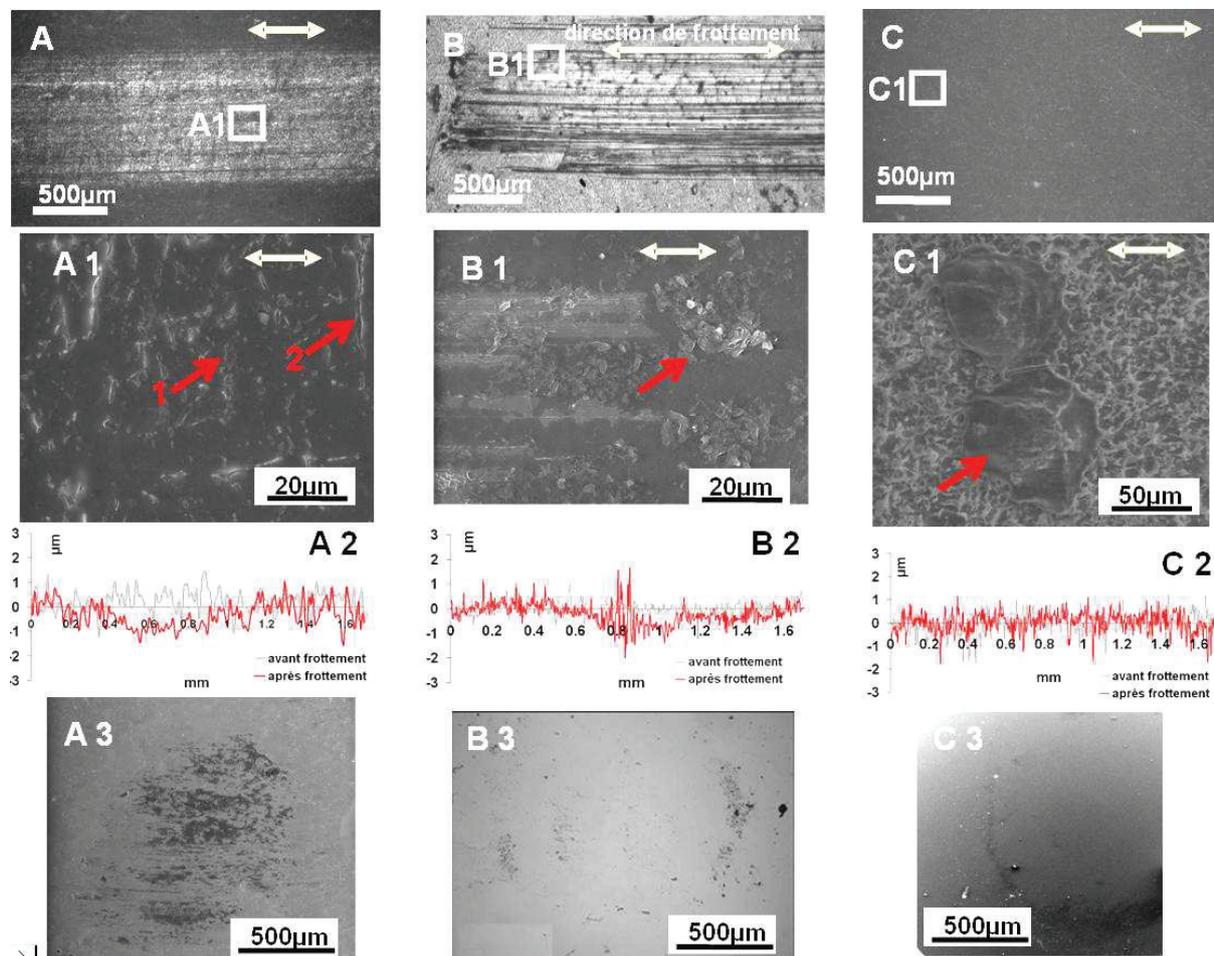


Figure 5.10. Observations par MO après frottement d'échantillons UHMWPEab-g-p(MPC) issus de trois types de polissage A,B et C. L'index de chaque image commence par la référence du polissage. (A-C) trace de frottement sur le substrat en UHMWPEab-g-p(MPC); (A1-C1) Agrandissements de (A-C) sur la trace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

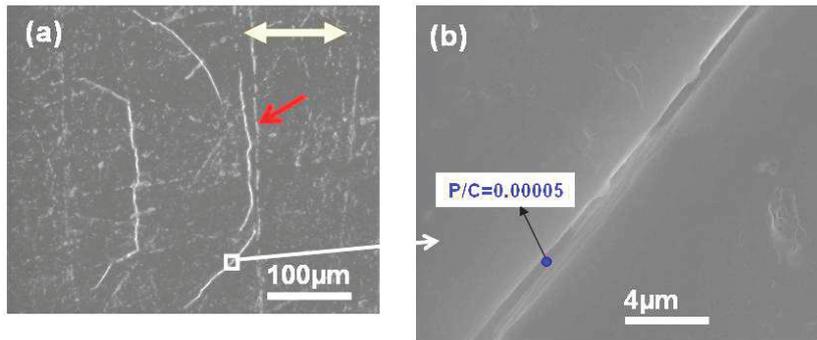


Figure 5.11. Imagerie ESEM et analyse EDX des rouleaux formés par frottement en bordure de la trace de frottement pour l'échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) (polissage de type A).

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.

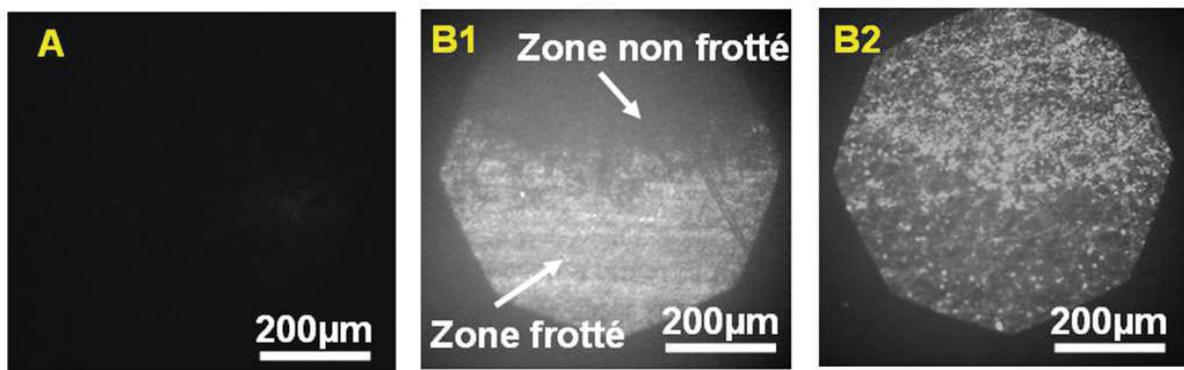


Figure 5.12. Test de formation de bicouche lipidique supportée fluorescente par adsorption de micelles mixtes (voir texte). (A) Echantillon référence UHMWPE en lumière verte (aucune fluorescence : les bicouches ne se forment pas sur surface hydrophobe). (B1) Echantillon UHMWPEab-g-p(MPC) en lumière blanche 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).

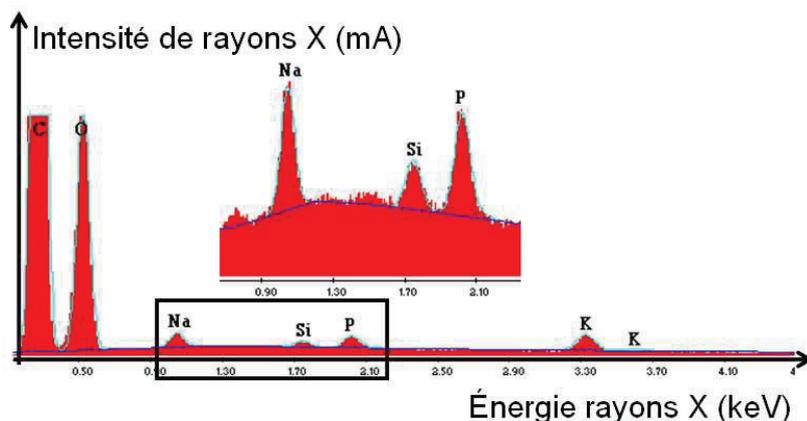


Figure 5.13 Spectre EDX après frottement de l'échantillon greffé avec polissage de type B. Cette analyse ayant été réalisée avec un pourcentage d'humidité (~20%) plus élevé que toutes les autres images présentées dans ce manuscrit, ces résultats n'ont pas été traités de manière quantitative.

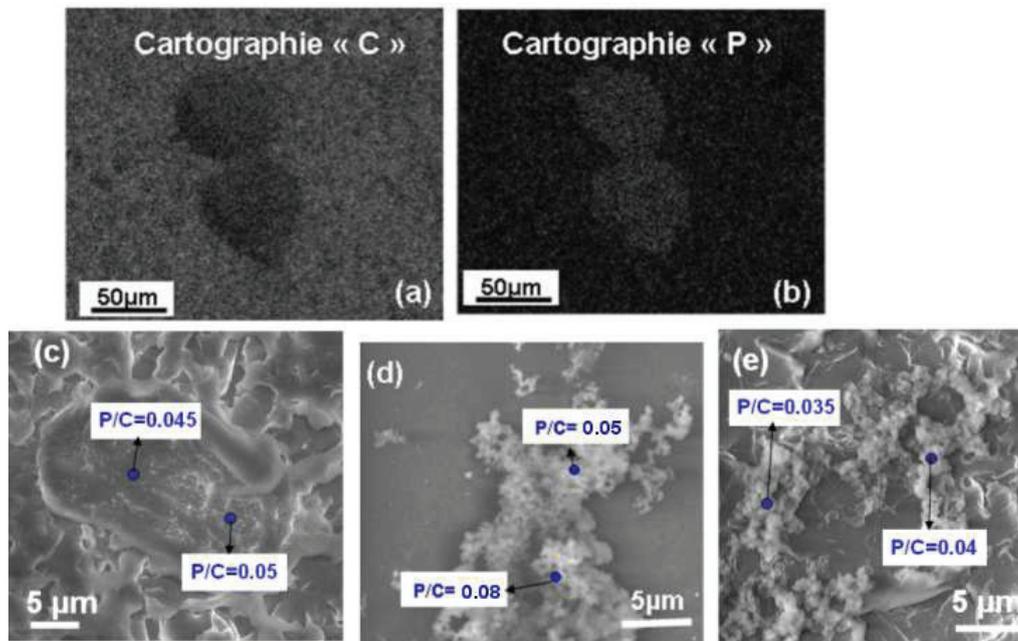


Figure 5.14. Détails des analyses ESEM-EDX sur l'échantillon UHMWPEab-g-p(MPC) (substrat issu du polissage de type C). (a, b) Cartographie EDX des particules situées au bord de la zone frottée, correspondante à l'image C1 de la figure 5.10 ; on remarque que les particules contiennent bien du MPC. (c) 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).

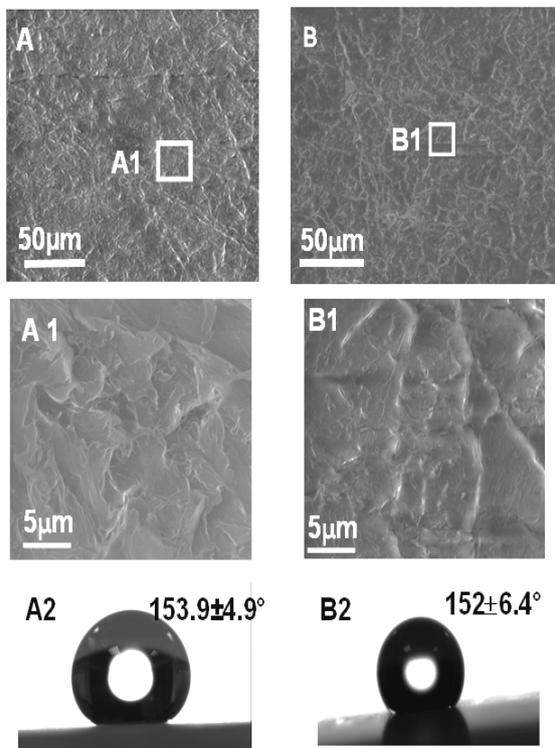


Figure 5.15.
Morphologie de trois surfaces de polyéthylène avec polissage C.
(A) UHMWPE poli,
(B) UHMWPE-ab,
(A1, B1) Agrandissements correspondants. A2-B2) Mesure des angles de contact avec l'eau (valeur moyenne ± écart-type).

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 $\mu\text{m/s}$.

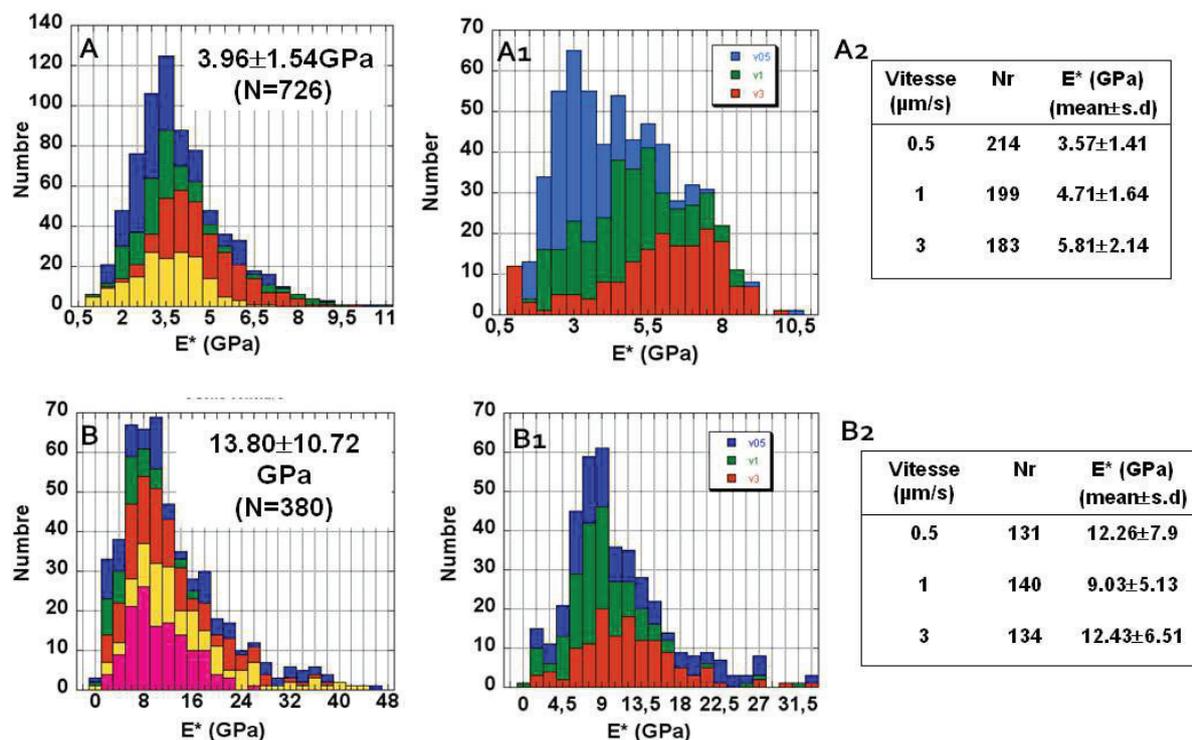


Figure 5.16. Histogrammes des mesures de module d'Young apparent avant (UHMWPE, index d'image commençant par A) et après trempage (UHMWPEab, index d'image commençant par B) dans l'acétone-Bp. Les couleurs correspondent à des expériences pour lesquelles on a changé de zone (A, B) ou de vitesse d'approche-retrait (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*.

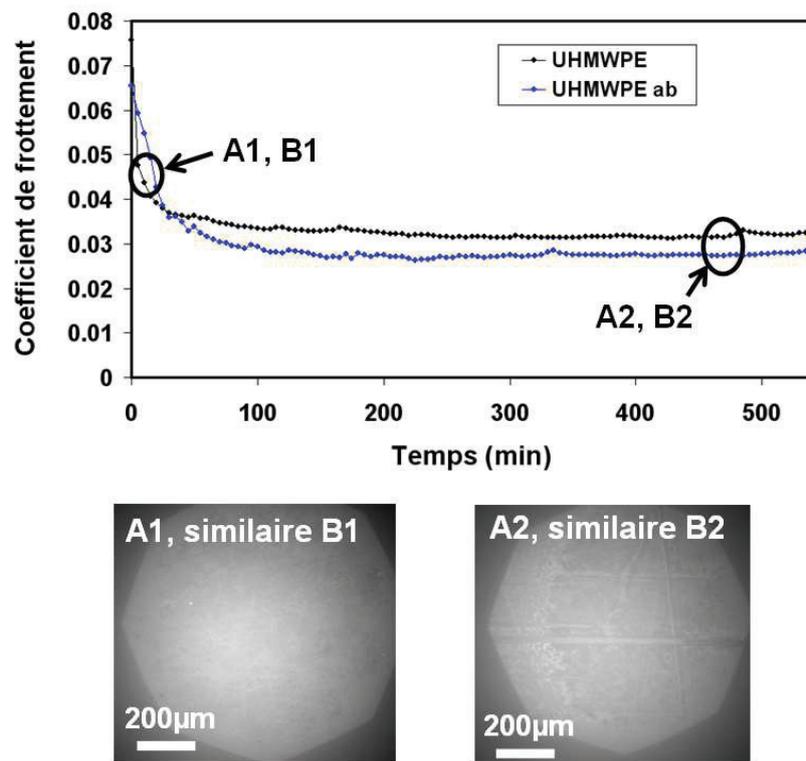


Figure 5.17 Evaluation tribologique *in situ* sur trois types d'échantillons : UHMWPE référence (A), UHMWPEab (B). En haut: courbe de coefficient de frottement sur 9 h. (A1-B1)
Visualisation du contact durant le frottement à différents temps notés sur la figure du haut.

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.

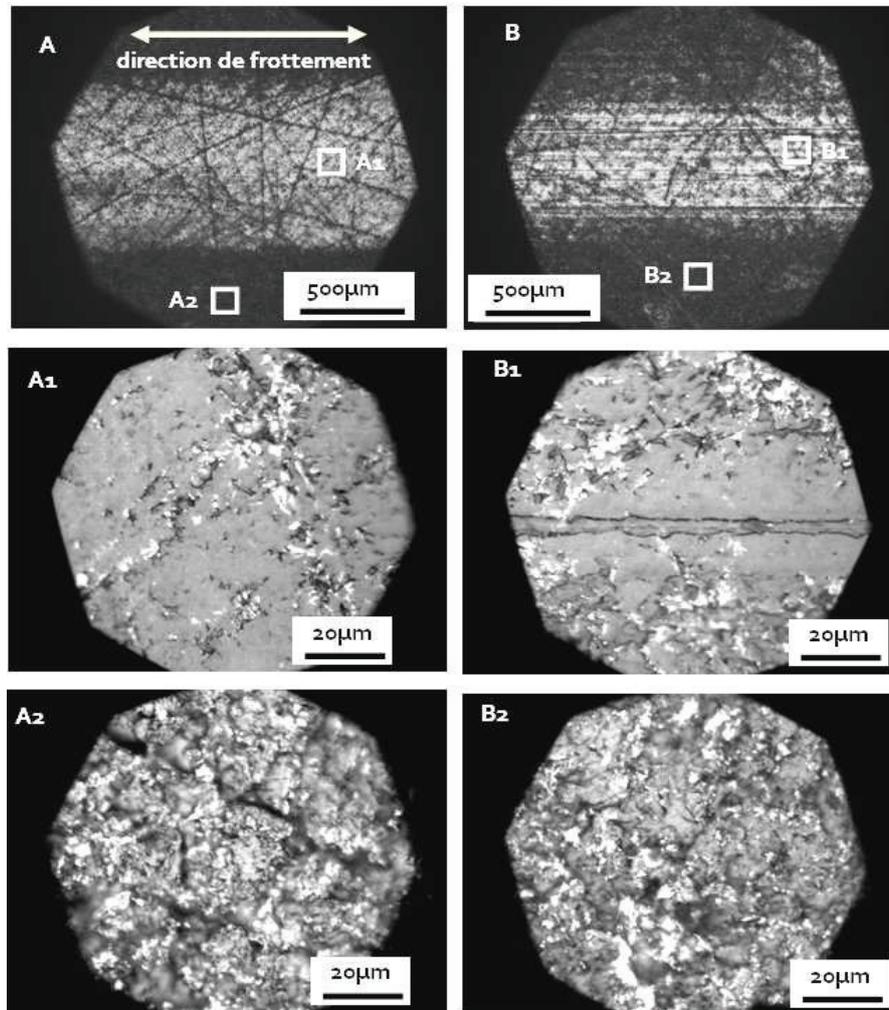


Figure 5.18. Visualisation par microscope optique de trois échantillons frottés durant 9 h contre le verre : UHMWPE référence (index d'image commençant par A), UHMWPEab (index d'image commençant par B). (A-B) Images sur la trace entière (faible grossissement $\times 5$) ; (A1- B1) Agrandissements correspondants 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)

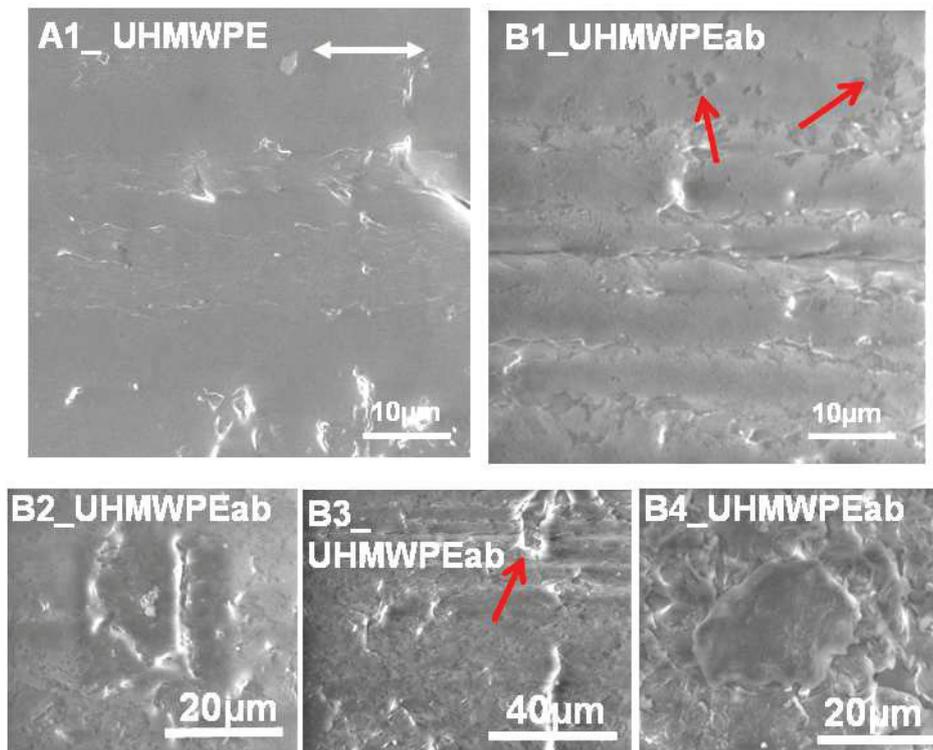


Figure 5.19 Analyse du mécanisme de frottement par visualisation par ESEM après frottement des trois échantillons non greffés UHMWPE (index d'image commençant par A), UHMWPEab (index d'image commençant par B). A1-C1) Images de la zone frottée. B2-B5) Images montrant un mécanisme de frottement particulier : 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.