



Résumé

Les surfaces du corps humain qui sont en contact glissant les unes par rapport aux autres sont constituées de matière molle et perméable. Afin de réduire leur usure et garantir leur longévité, l'évolution a conféré à ces couples de tissus un faible coefficient de frottement. La caractéristique commune des interfaces concernées est qu'elles sont composées de bio-polymères hydrophiles. Cela a inspiré de nombreuses études sur la tribologie des tissus, des matériaux artificiels, et notamment des hydrogels. La plupart des études réalisées jusqu'à présent ont été menées en mettant en œuvre des frotteurs rigides contre des échantillons de tissu mou ou d'hydrogel, contrairement aux cas rencontrés dans la Nature où les deux surfaces en contact sont molles et perméables.

Il a été proposé que le frottement entre des hydrogels massifs (contact "Gemini") où les deux surfaces en contact sont identiques soit contrôlé essentiellement par des paramètres tels que l'énergie d'hydratation et la densité de réticulation (et dans le cas des poly-électrolytes, la densité de charge effective dans le gel). Ces paramètres régissent la taille caractéristique (*mesh size*) du réseau de polymère qui, à son tour, détermine la perméabilité et, dans une certaine mesure, la rigidité des hydrogels [1–3]. Il a été démontré que le comportement au frottement des interfaces "Gemini" dépend du temps de relaxation du polymère ainsi que du rapport entre la taille caractéristique du réseau polymérique et la vitesse de glissement [4]. La plupart des mesures dans les études précédentes ont été effectuées dans une plage de faible pression, inférieure à 100 kPa, car les échantillons d'hydrogel peuvent être endommagés sous des pressions plus élevées.

Pour assurer la stabilité à long terme des revêtements polymères, il est souvent souhaitable de fixer les polymères aux surfaces par des liaisons covalentes. Les polymères fixés chimiquement sont stables même dans de bons solvants à forces ioniques élevées, tandis qu'une couche de polymère physisorbé pourrait être dissoute ou détachée [5].

Dans cette thèse, nous avons étudié la lubrification entre les surfaces revêtues d'hydrogels fixés en surface. Dans un tel système et contrairement aux hydrogels massifs, l'interpénétration entre les deux surfaces antagonistes est empêchée par un effet bouclier entropique et l'exclusion de taille. Ce concept n'est pas différent de celui concernant les brosses de polymères qui ont été récemment intensément étudiées en tribologie [6-8]. Le frottement ultra-faible entre deux surfaces recouvertes de brosses résulte d'une très faible interpénétration des macromolécules du fait de leurs répulsions croissantes à force qu'on les comprime. Les brosses en polyélectrolyte sont cependant instables car menacées de mort entropique [9,10].

Par rapport à ces brosses, la densité du profil des hydrogels fixés en surface diminue fortement proche de la périphérie extérieure de la couche, de sorte que la densité des chaînes diminue comme une fonction delta [3]. Ainsi, ces réseaux de polymères fixés en surface excluent beaucoup plus fortement les chaînes présents dans la solution. Une interpénétration plus faible, la possibilité de créer des couches plus épaisses et une meilleure stabilité mécanique font des hydrogels fixés en surface des candidats intéressants pour les études tribologiques.



Le comportement au frottement de deux surfaces revêtues d'hydrogel peut être décrit essentiellement par trois composantes principales : les forces générées par l'adhésion, la déformation du polymère et la traînée engendrée par le déplacement du fluide. Des tests de décollement avec un AFM et un nano-indenteur ont montré que lorsque deux surfaces revêtues d'hydrogel hautement hydraté étaient en contact, l'adhésion était extrêmement faible et qu'elle n'était pas mesurable avec l'une ou l'autre des techniques susmentionnées. Pour étudier le frottement induit par l'adhésion, des essais de frottement ont été réalisés dans des expériences de glissement à une très faible vitesse (0,001 mm/s) sous une charge minimale (3 mN) pour laquelle la déformation était pratiquement nulle. Ces tests réalisés sur le dispositif de nano-rayure ont confirmé que l'adhésion peut être considérée comme ayant une contribution négligeable au frottement ($\text{COF} < 0,001$). Ainsi, les principales contributions au frottement dans ces systèmes en contact sont la force de déformation du polymère et la force de traînée. L'application d'un chargement entraîne la déformation du réseau polymère ainsi que l'expulsion de l'eau de celui-ci. La force de frottement dépend du volume d'eau déplacé, qui dépend lui-même de l'ampleur de l'expulsion de l'eau. La compressibilité des couches est fortement fonction de l'épaisseur de la couche, ou en d'autres termes, du confinement de la couche. Ainsi, le comportement au frottement de ces hydrogels dépend aussi fortement de l'épaisseur. Lors des essais de frottement, il a été observé que la force de frottement ne dépend pas linéairement de la charge normale. L'écart par rapport à la loi d'Amanton est dû à la compressibilité limitée de ces couches qui entraîne dans certaines conditions une diminution du COF à mesure que la charge appliquée augmente.

Cette compressibilité limitée est le résultat de plusieurs paramètres tels que le comportement non linéaire des chaînes polymères lors de larges extensions, la phase fluide incompressible dans la matrice polymère et le confinement. En outre, la compressibilité dépend fortement de la pression osmotique dans le gel, qui à son tour dépend (pour une composition chimique donnée du gel) de la densité de réticulation et du degré de charge des polymères. En augmentant la pression osmotique par le biais des polymères chargés, la capacité de charge des hydrogels devrait augmenter. L'influence des charges sur les propriétés de lubrification des hydrogels reste à explorer.

L'accroche des hydrogels à un substrat rigide non seulement réduit l'adhésion entre les surfaces en contact mais aussi diminue le gonflement/augmente la concentration de chaînes dans le film, ce qui entraîne une profondeur de pénétration plus faible. Comme la zone nécessaire à une relaxation complète devient plus grande que l'épaisseur de la couche d'hydrogel (fort confinement), la couche d'hydrogel ne peut pas se relaxer complètement. La relaxation incomplète de l'échantillon et la densité élevée des chaînes se traduisent par un module effectif plus élevé, une profondeur de pénétration plus faible et un coefficient de frottement plus faible.

Des tests de frottement ont montré que la lubrification des hydrogels fixés en surface dépend de deux paramètres : le niveau de pénétration du frotteur dans le gel et la force de traînée induite par le mouvement de l'eau. La profondeur de pénétration diminue avec l'augmentation de la vitesse de glissement, tandis que la traînée augmente - ce qui conduit dans de nombreux cas à un coefficient de frottement minimum à des vitesses intermédiaires. L'importance de ce comportement dépend du degré de confinement, c'est-à-dire de l'épaisseur de la couche. Ainsi, le comportement de frottement de ces hydrogels peut être décrit dans deux régimes, à savoir un régime contrôlé par la déformation du polymère et un régime contrôlé par la force de traînée. La déformation des polymères régit la lubrification lorsque la vitesse de glissement est faible. Le régime gouverné par la traînée se produit lorsque la plus grande partie du fluide est encore dans le réseau et n'a pas le temps d'être déplacée.



Toutes les courbes de force de frottement peuvent être superposées pour former une courbe maîtresse en normalisant les données par une quantité caractéristique. Cette quantité caractéristique est définie comme un nombre sans dimension qui est proportionnel à la vitesse de glissement et au rayon de contact et il est inversement proportionnel à la perméabilité et au module d'élasticité. Dans certaines publications, il est considéré comme similaire à un nombre de Peclet. Il faut souligner que pour les gels fixés en surface, comme le confinement joue un rôle important dans la détermination de la rigidité de contact et de la perméabilité, le module d'élasticité effectif et la perméabilité effective doivent être pris en compte. L'épaisseur du film joue un rôle lorsque les couches sont confinées et qu'aucune relaxation complète des contraintes ne peut se produire. Un confinement élevé des (sous-)chaînes polymères dans le gel entraîne une pénétration plus faible (et donc une surface de contact légèrement plus petite) et un module effectif plus élevé, ce qui conduit à une quantité caractéristique plus faible.

Lorsque des canaux sont ajoutés en surface, le système se compose d'hydrogel gonflé et de l'eau est disponible à l'intérieur de ces canaux. L'eau extraite du gel peut alors s'écouler librement à travers les canaux car sa viscosité est beaucoup plus faible que celle apparente de l'eau contenue dans l'hydrogel. Cela diminue la résistance de l'eau au glissement, en particulier lorsque le glissement se fait dans le même sens que les canaux. Le frottement plus faible des hydrogels texturés par rapport aux couches continues est due au fait que la distance à parcourir pour faire sortir l'eau est beaucoup plus courte dans le cas des hydrogels à motifs. Toutefois, la diminution de la largeur de la structure des hydrogels à motifs n'entraîne pas toujours un frottement plus faible que celle des hydrogels à structures plus larges, car les bandes étroites et hautes sont plus susceptibles de subir une grande déformation sous une même charge appliquée. Ainsi, la force de frottement des hydrogels texturés ne dépend pas seulement de la présence de canaux, mais aussi de la capacité des structures à supporter le chargement.

Une amélioration significative des propriétés de frottement a été constatée en combinant le système hydrogel-hydrogel avec des lubrifiants liquides. Un comportement similaire a été observé lorsqu'un alkylgluconate de faible poids moléculaire ou le polymère polyvinylpyrrolidone a été utilisé. Dans les deux cas, un frottement extrêmement faible dans une large gamme de vitesses de glissement a été obtenue, en fait si faible que le COF n'a pas pu être mesuré, ce qui signifie que le COF est inférieur à 0,001. La profondeur de pénétration du frotteur dans le gel était plus faible avec le PVP et le C8 par rapport à l'échantillon purement gonflé à l'eau. Cela implique qu'une partie de la charge appliquée est supportée par la phase fluide et induit une lubrification hydrodynamique.

Les systèmes frottants dont les deux surfaces sont revêtues d'un hydrogel et gonflées à l'eau sont des systèmes de lubrification extrêmement intéressants, du moins dans une plage de pression qui est à peu près la même que celle en jeu dans les articulations humaines. Les systèmes hydrogel-hydrogel présentent des coefficients de frottement extrêmement faibles, qui peuvent être encore abaissés grâce à la microstructuration de surface ou à l'ajout de fluidifiants polymériques. Les COF étaient parmi les plus faibles reportés jusqu'à présent pour les systèmes macroscopiques et même dans certains cas, inférieurs à la limite de détection du dispositif de mesure ($\text{COF} < 0,001$). Les résultats obtenus pour les hydrogels texturés fixés en surface et les systèmes additivés sont très prometteurs pour de futures études.

References

- [1] Dunn AC, Pitenis AA, Urueña JM, Schulze KD, Angelini TE, Sawyer WG. Kinetics of aqueous lubrication in the hydrophilic hydrogel Gemini interface. *Proc Inst Mech Eng Part H J Eng Med* 2015;229:889–94. doi:10.1177/0954411915612819.



-
- [2] Pitenis AA, Manuel Urueña J, Cooper AC, Angelini TE, Gregory Sawyer W. Superlubricity in Gemini Hydrogels. *J Tribol* 2016;138:042103. doi:10.1115/1.4032890.
- [3] Pérez-Perrino M, Navarro R, Prucker O, Rühle J. Binding of functionalized polymers to surface-attached polymer networks containing reactive groups. *Macromolecules* 2014;47:2695–702. doi:10.1021/ma500282b.
- [4] Items R, Rose W, Rose W, If T, Rose W. Normal Load Scaling of Friction in Gemini Hydrogels 2018.
- [5] Prucker O, Brandstetter T, Rühle J. Surface-attached hydrogel coatings via C,H-insertion crosslinking for biomedical and bioanalytical applications (Review). *Biointerphases* 2018;13:010801. doi:10.1116/1.4999786.
- [6] Tadmor R, Janik J, Klein J, Fetters LJ. Sliding friction with polymer brushes. *Phys Rev Lett* 2003;91:2–5. doi:10.1103/PhysRevLett.91.115503.
- [7] Chen WL, Menzel M, Watanabe T, Prucker O, Rühle J, Ober CK. Reduced Lateral Confinement and Its Effect on Stability in Patterned Strong Polyelectrolyte Brushes. *Langmuir* 2017;33:3296–303. doi:10.1021/acs.langmuir.7b00165.
- [8] Raviv U, Giasson S, Kampf N, Gohy JF, Jérôme R, Klein J. Normal and frictional forces between surfaces bearing polyelectrolyte brushes. *Langmuir* 2008. doi:10.1021/la7039724.
- [9] Raviv U, Weizmann Institute of Science R, Giasson S, Kampf N, Gohy JF, Jerome R, et al. Lubrication by charged polymers. *Nature* 2003;425 n 6954:163–5.