

## Badanie zmian wolnych objętości w strukturze polimerowych dwuogniskowych soczewek kontaktowych metodą spektroskopii czasów życia pozytonów PALS

JACEK FILIPECKI<sup>1</sup>, AGNIESZKA KOCELA<sup>1</sup>,  
PIOTR KORZEKWA<sup>1</sup>, KATARZYNA FILIPECKA<sup>1</sup>,  
EDMUND GOLIS<sup>1</sup>, WITOLD KORZEKWA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instytut Fizyki, Akademia im. Jana Długosza, Częstochowa

<sup>2</sup> Klinika Komed, ul. Sobieskiego 54, 42-200 Częstochowa

### Streszczenie

Do badania zmian wolnych objętości w strukturze dwuogniskowych soczewek kontaktowych, zastosowano metodę spektroskopii czasów życia pozytonów PALS. Badania były przeprowadzone na fabrycznie nowych soczewkach i dalej po jednym, dwóch, trzech i czterech tygodniach noszenia przez pacjenta. Składowa długożyjąca, uzyskana z analizy trzyskładnikowego widma czasów życia pozytonów, jest odpowiedzialna za anihilację procesu „pick-off” pułapowania orto-pozytu w wolnych objętościach badanych materiałów. Zaobserwowano zmiany składowej długożyjącej czasów życia orto-pozytu i ich natężeń, dla soczewek kontaktowych fabrycznie nowych i po ich noszeniu przez pacjenta. Wyniki są analizowane i dyskutowane na bazie strukturalnego modelu wolnych objętości.

**Słowa kluczowe:** polimery, soczewki kontaktowe, wolne objętości, anihilacja pozytonów

## Investigation of free volume changes in the structure of the polymer bifocal contact lenses using positron lifetime spectroscopy PALS

JACEK FILIPECKI<sup>1</sup>, AGNIESZKA KOCELA<sup>1</sup>,  
PIOTR KORZEKWA<sup>1</sup>, KATARZYNA FILIPECKA<sup>1</sup>,  
EDMUND GOLIS<sup>1</sup>, WITOLD KORZEKWA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physics, Jan Długosz University, Częstochowa, Poland

<sup>2</sup> Komed Clinic, ul. Sobieskiego 5, 42 – 200 Częstochowa, Poland

### Summary

Positron annihilation lifetime spectroscopy PALS has been applied of free volume properties in bifocal contact lenses. The measurements have been made on new lenses and then after one, two, three and four weeks wear. The longest lifetime, obtained via three-component analyses of the spectra, was associated with the pick-off annihilation of *ortho*-positronium trapped in the free volume. After wear of the lenses changes in the *ortho*-positronium lifetimes and the relative intensity of the longest component were observed. These results are discussed on the basis of a free volume model.

**Key words:** polymers, contact lenses, free volumes, positron annihilations.

### INTRODUCTION

In recent years one of the most active fields in solid state research is the study of medical amorphous polymers. The aim of this paper is to understand the changes induced by wearing of the bifocal

## WPROWADZENIE

W ostatnich latach bardzo szeroko rozwinęły się badania strukturalne, dotyczące amorficznych materiałów polimerowych stosowanych w medycynie. Zadaniem tej pracy jest zbadanie zmian struktury polimerowych dwuogniskowych soczewek kontaktowych na skutek ich noszenia przez pacjentów, wykorzystując zjawisko anihilacji pozytonów poprzez zastosowanie do badań metody spektroskopii czasów życia pozytonów (PALS).

Liczba użytkowników soczewek kontaktowych miękkich z roku na rok jest coraz większa. Mimo intensywnego ulepszania materiałów do produkcji soczewek, nadal aktualne są problemy z powikłaniami. U pacjentów stosujących soczewki kontaktowe powstają niejednokrotnie zmiany patologiczne w rogówce, spowodowane materiałem polimerowym użytym do ich produkcji. Noszenie soczewki kontaktowej przez kilka tygodni powoduje ryzyko bakteryjnej infekcji rogówki, obniżenie komfortu i zakłócenie widzenia, mimo stosowania się do poleceń specjalistów. Co więcej własności polimerowych materiałów soczewek kontaktowych używanych przez pacjentów są niejednoznaczne. Stąd, w przypadku produkcji soczewek kontaktowych z wymaganą zwilżalnością, parametrami optycznymi i zapewnienia pacjentom komfortu podczas noszenia soczewek kontaktowych przez długi czas, wymaga dalszych badań własności fizycznych używanych polimerowych materiałów do produkcji soczewek kontaktowych [1–4].

Anihilacja pozytonów jest użyteczną techniką do badań strukturalnych materiałów. Pozytony wnikając do badanej substancji tracą swoją energię zdejmując się elastycznie i w końcu anihilują z elektronami poprzez różne procesy. W przypadku nieprzewodzących materiałów molekularnych, dodatkowo do anihilacji swobodnej pozytonów ma miejsce anihilacja ze stanu związanego pozytonu (Ps). Pozyt jest stanem związanym pozytonu i elektronu tworzącym atom wodoropodobny i istniejący w dwóch stanach spinowych. Jeden nazywamy parapozytem (p-Ps), w którym spiny pozytonu i elektronu są antyrównoległe. Drugi układ to ortopozyt (o-Ps), gdzie spiny są równoległe.

W materii skondensowanej (polimery) pozyton w stanie o-Ps często anihiluje nie z elektronem ze stanu związanego, ale z jednym z otaczającej substancji, mającym przeciwną orientację spinu. Proces ten, zwany anihilacją „pick-off”, redukuje czas życia o-Ps w polimerach do kilku nanosekund. Ze względu na swoje rozmiary Ps nie może tworzyć się w materiałach o dużej gęstości elektronowej. Prawdopodobnie,

using positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS).

The number of patients wearing soft contact lenses increases every year. Despite intensive improvements of material used to manufacture of contact lenses there are still many problems caused by using lenses. Pathological changes of cornea often occur in patients which adapt contact lenses and are caused by polymeric material used in the manufacture of contact lenses. The only material ensuring visual acuity, comfort and safety is the material with biocompatible characteristics. Wear of the same contact lens for several weeks causes a risk of bacterial infection of cornea, decreased comfort and disrupted vision, despite complying with specialists recommendations. Moreover, properties of polymeric materials of contact lenses used in patients are ambiguous.

Hence, in order to produce contact lenses with required lubricity, optical parameters and ensuring patients' comfort during wear contact lenses for a long time, further research on physical features of polymeric materials used to the manufacture of contact lenses is required [1–4].

Positron annihilation is a useful technique to investigate material characteristics. Positrons injected in substances lose their energy through elastic collisions and finally annihilate with electrons through several processes. In the case of non-conductive molecular material, in addition to the annihilation of the positron, formation and annihilation of positronium (Ps) take place. Ps is the bound state of the positron and electron having an atomic radius comparable to that of the hydrogen atom. It exists in two spin states. One is called para-positronium (p-Ps) in which the positron and electron spins are anti-parallel. The other state, ortho-positronium (o-Ps), corresponds to parallel particle spins.

However, in condensed matter, the positron in o-Ps predominantly annihilates, during a collision with atoms or molecules, with an electron other than its bound partner and possessing an opposite spin. This process, called pick-off annihilation, reduces the o-Ps lifetime in polymers to a few nanoseconds. Ps cannot form in materials with high electron densities. The positronium formation probability and lifetime are extremely sensitive to the electron density surrounding Ps. The o-Ps localises in the space between and along polymer chains and at chain ends (free volume holes), and the lifetime gives indication on the mean radii of these holes [5–8].

The original free volume theory for the positron annihilation in molecular substances was proposed

bieństwo tworzenia pozytu i jego czas życia są ekstremalnie zależne od elektronowej gęstości środowiska Ps. Ortopozyt (o-Ps) powstaje w przestrzeniach pomiędzy, wzdłuż łańcuchów polimerowych i przy ich końcach (wolne objętości) i ich czasy życia określają średni promień tych luk [5–8].

Oryginalna teoria wolnych objętości anihilacji pozytonów w substancjach molekularnych zaproponowana została przez Brandta, Berko i Walkera. Wolna objętość definiuje się jako różnicę objętości komórki i objętości wykluczonej, która jest definiowana na bazie aproksymacji Wigner-Seitza [9]. Model wolnych objętości wykazuje, że Ps może formować się w tych wolnych przestrzeniach sieci mających rozmiary większe od pewnych wartości krytycznych. Wychwyt elektronu polega na pokrywaniu się składowej czasu życia pozytonu funkcji falowej Ps z funkcją falową sieci. Rozmiar wnęki wolnej objętości wzrasta, gdy lokalna gęstość elektronowa w obszarze o-Ps maleje. Stąd o-Ps posiada wolniejszą stałą rozpadu anihilacji i dłuższy czas życia.

Tao, Eldrup i współpracownicy wyprowadzili równanie ukazujące zależność pomiędzy obserwowanym eksperymentalnie czasem życia Ps, a rozmiarem luki wolnej objętości w polimerach. Następnie rozważono prosty model, w którym cząstka o-Ps przebywa w sferycznej studni o promieniu  $R_0$  i nieskończonej głębokości. W celu uproszczenia obliczeń modelu, studnia potencjału o skończonej głębokości została zastąpiona studnią nieskończonej głębokości, ale poszerzoną o  $\Delta R$ . Przyjmujemy, że formowana warstwa elektronowa o grubości  $\Delta R$  jest prezentowana jako ściana luki, której efektywny promień jest konsekwencją  $R = R_0 - \Delta R$  i czas życia o-Ps w warstwie elektronowej jest 0.5 ns [10, 11].

Co więcej, z dużym powodzeniem semi-empiryczne równanie będzie w dobrej zgodności pomiędzy czasem życia o-Ps, a rozmiarami luki wolnej objętości, w której zachodzi anihilacja. Stąd możliwe jest powiązanie czasu życia orto-pozytu  $\tau_3$  ze sferyczną przestrzenią o promieniu  $R$  następującym równaniem (1):

$$\tau_3(ns) = \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right]^{-1} \quad (1)$$

gdzie:  $\Delta R = 0.166$  nm jest parametrem empirycznym grubości warstwy elektronowej.

Dopasowanie powyższego równania z wartością mierzoną czasu życia  $\tau_3$ , promieniem  $R$  i rozmiarem wolnej objętości  $V_f$  możemy przedstawić następująco:

by Brandt, Berko and Walker. The free volume was defined as the cell volume minus the excluded volume, which was based on the Wigner-Seitz approximations [9]. The free volume model expresses that Ps can only form in those free spaces of the lattice, having a size superior to some critical values. The electron pick-up depends on the overlap of the positron component of the Ps wave function with the lattice wave function. As the size of the free volume cavity increases, the local electron density, surrounding the o-Ps, decreases. Thus the o-Ps has a slower annihilation rate and longer lifetime. Tao and Eldrup et al. derived the equation to correlate experimentally observed o-Ps life-times and free volume hole dimensions in polymers. They proposed a simple model in which the o-Ps particle resides in a spherical potential well, having an infinite potential barrier of radius  $R_0$ . It is assumed that an electron layer forming a thickness  $\Delta R$  is present on the wall of the hole, which effective radius is consequently  $R = R_0 - \Delta R$  and that the lifetime of the o-Ps in the electron layer is the averaged Ps lifetime of 0.5 ns [10, 11].

Furthermore, a very successful semi-empirical equation has been established relating on the o-Ps lifetime to the size of the free volume hole in which it annihilates, thus  $\tau_3$  corresponds to a spherical space with a radius  $R$ , according to the following equation (1):

$$\tau_3(ns) = \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right]^{-1} \quad (1)$$

where:  $\Delta R = 0.166$  nm is the fitted empirical electron layer thickness. By fitting the above equation with the measured  $\tau_3$  values,  $R$  and free volume size  $V_f$  as:

$$V_f = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (2)$$

can be evaluated. The relative intensity of the longest component,  $I_3$ , is generally correlated to the density of the holes, which can be considered as a kind of trapping centres for Ps. A semi-empirical relation may be used to determine the fraction of free volume ( $f_v$ ) in polymers as:

$$f_v = C V_f I_3 \quad (3)$$

where:  $V_f$  is the free volume calculated from  $\tau_3$ , using Eq. (1) with a spherical approximation,  $I_3$  (in %) is the intensity of long-lived component;  $C$  is an empirical parameter, which can be determined by calibrating with other physical parameters [7, 11].

$$V_f = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (2)$$

Natężenie składowej długożyjącej czasu życia pozytonów  $I_3$  koreluje z gęstością występujących luk, która może być rozpatrywana jako pewien rodzaj centrów pułapkujących Ps. Półempiryczna zależność może służyć do określenia ułamka objętości wolnej objętości ( $f_v$ ) w polimerach:

$$f_v = CV_f I_3 \quad (3)$$

gdzie:  $V_f$  jest wolną objętością obliczoną z wartości  $\tau_3$  przy użyciu równania (1) ze sferyczną aproksymacją,  $I_3$  (w %) jest natężeniem długożyjącej składowej,  $C$  jest parametrem empirycznym, który może być określony przez wzorcowanie z innymi parametrami fizycznymi [7, 11].

## EKSPERYMENT

Współczesne technologie pozwalają na stworzenie bardzo dobrej jakości miękkiej soczewki kontaktowej dzięki syntetycznej kopii cząsteczki fosforylocholiny, która wiąże wodę w soczewce, zmniejsza jej wchłanianie i zwiększa komfort noszenia soczewki. Coraz cieńsza, bardziej uwodniona i gazoprzepuszczalna soczewka, zapewnia w znacznym stopniu prawidłową przemianę materii w strukturach oka pod soczewką kontaktową.

Celem naszej pracy było podjęcie próby oceny właściwości fizycznych materiału polimerowego, stosowanego do produkcji soczewek kontaktowych za pomocą anihilacji pozytonowej PALS. Do badań użyto soczewki noszone w trybie dziennym przez pacjentów, stosujących soczewki rutynowo przez wiele lat. Z badań wyeliminowano soczewki mechanicznie uszkodzone.

Materiał, z którego zbudowano soczewki, to galyfilcon A. Tlenoprzepuszczalność soczewek wynosiła  $60 \times 10^{-11}$ . Tlenotransmisyjność  $86 \times 10^{-9}$ . Zawartość wody w soczewce wynosiła 47%. Soczewki były wyposażone w filtr UV klasy 1, średnica 17 mm i promień krzywizny 0.7 mm [12]. Pomiarby były wykonane na nowych dwuogniskowych soczewkach kontaktowych i dalej po jednym, dwóch, trzech i czterech tygodniach noszenia.

Pomiary czasów życia pozytonów PALS wykonano w temperaturze pokojowej za pomocą spektrometru firmy ORTEC, opartego na zasadzie „start-stop”. Zdolność rozdzielcza aparatury wynosiła 270 ps (szerokość w połowie maksimum). Próbkę tworzyły układ spreparowanych warstw soczewek

## EXPERIMENTAL

Modern technologies allow the manufacture of very good quality soft contact lenses thanks to synthetic copy of phosphorylcholine particle which binds water within the lens, reduces its absorption and increases patients' comfort. Normal metabolism in the eye structures under the contact lens can be achieved due to the increase in lenses hydration and gas permeability as well as decrease in its thickness. Therefore modern contact lens increases resistance to drying out, provides contact supply of oxygen in the eye during the day and patient's comfort when wearing the lens.

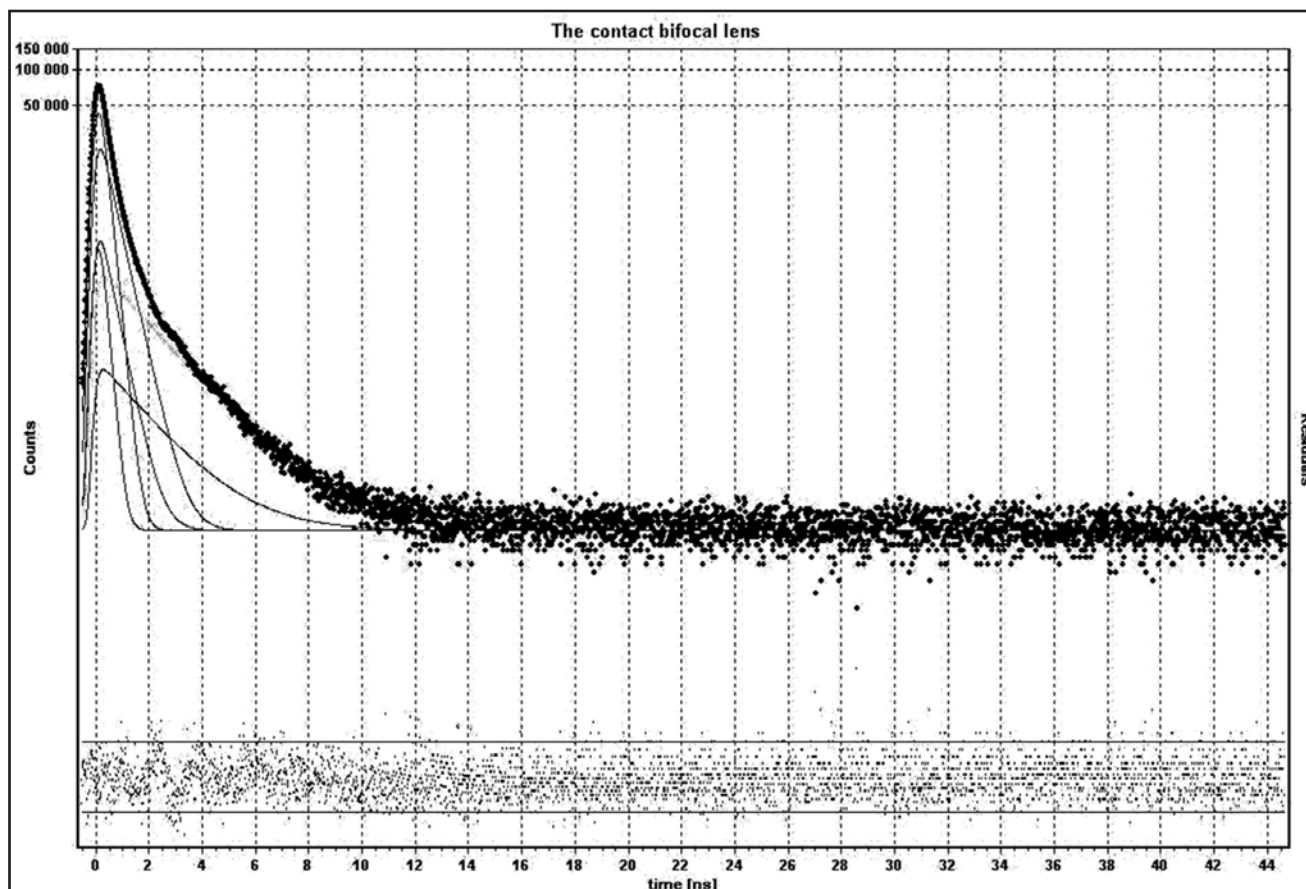
The purpose of this study was to undertake estimation of physical features of the polymeric material, used in the manufacture of contact lenses, employing the positron annihilation method (PALS). Bifocal contact lenses worn in every day by patients wearing lenses on regular basis for many years used. Mechanically damaged contact lenses were eliminated from the study. Lenses were made of galyfilcon A. Oxygen permeability was  $60 \times 10^{-11}$ . Oxygen permeability was  $86 \times 10^{-9}$ . The content of water in the lens was 47%. Lenses had class 1 UV filter, diameter of 17 mm and radius of 0.7 mm [12]. The measurements have been made on new contact lenses and then after one, two, three and four weeks wearing.

The PALS measurements were performed at room temperature using a conventional fast – fast coincidence system with an ORTEC. The time resolution of the system was 0.270 ps (full width at half maximum). Each specimen consisted a system of layers, of total size of circle layers 10mm diameter and 1.2 mm thick. A  $Na^{22}$  isotope positron source of  $7.4 \times 10^5$  Bq activity was situated between two identical samples, forming a “sandwich” system. In general, each PALS spectrum recorded with a total number of  $2 \times 10^6$  counts, which is a high enough to get a good analysis, was measured five times to check its reproducibility. The life time spectra were analysed through the common “Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra LT” designed by Kansy [13, 14].

## RESULTS

The positron lifetime spectra have been analyzed with a three-component model (Figure 1 presented a example curve of spectrum life time). Therefore, only three-component results are presented here. In polymers, the shortest lived component is usually at-





RYC. 1. Przykładowa krzywa widma czasów życia pozytonów mierzonych próbek polimerowych dwuogniskowych soczewek kontaktowych.

FIG. 1. The example curve of spectrum life time for measured samples of the polymer bifocal contact lens.

TABELA. Średnie wartości czasów życia pozytonów  $\tau_3$ , ich natężeń  $I_3$  o-Ps i promienie R

TABLE. Mean values of the lifetime  $\tau_3$ , relative intensity  $I_3$  of the o-Ps and the radius R

| Próbki Samples                                                                                                          | $\tau_3$ [ns]     | $I_3$ [%]          | R [nm]  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|---------|
| Dwuogniskowa soczewka kontaktowa nowa – 0<br>Bifocal contact lens new – 0                                               | $1.664 \pm 0.087$ | $8.54 \pm 0.090$   | 0.25186 |
| Dwuogniskowa soczewka kontaktowa po jednym tygodniu noszenia – 1<br>Bifocal contact lens after one week wearing – 1     | $1.748 \pm 0.090$ | $11.275 \pm 0.105$ | 0.26057 |
| Dwuogniskowa soczewka kontaktowa po drugim tygodniu noszenia – 2<br>Bifocal contact lens after two weeks wearing – 2    | $2.941 \pm 0.098$ | $13.44 \pm 0.120$  | 0.36518 |
| Dwuogniskowa soczewka kontaktowa po trzecim tygodniu noszenia – 3<br>Bifocal contact lens after three weeks wearing – 3 | $1.652 \pm 0.096$ | $9.98 \pm 0.100$   | 0.25058 |
| Dwuogniskowa soczewka kontaktowa po czwartym tygodniu noszenia – 4<br>Bifocal contact lens after four weeks wear – 4    | $1.624 \pm 0.093$ | $11.57 \pm 0.100$  | 0.24758 |

kontaktowych o średnicy 10 mm i grubości 1,2 mm. Badana próbka wraz ze źródłem pozytonów, którym był izotop sodu  $\text{Na}^{22}$  o aktywności  $7,4 \times 10^5 \text{ Bq}$ , tworzyła układ tzw. „sandwich”. Generalnie, każde liczone przez aparaturę widmo PALS zawierało całkowitą liczbę zliczeń minimum  $2 \times 10^6$ , która jest wystarczająca do dokonania dobrej analizy numerycznej widm. Pomiary dla każdej próbki prowadzono pięciokrotnie w celu dobrej powtarzalności. Widma czasów życia pozytonów były numerycznie analizowane przez program „Mikrokomputerowy program do analizy widm czasów życia pozytonów LT”, opracowany przez Kansego [13, 14].

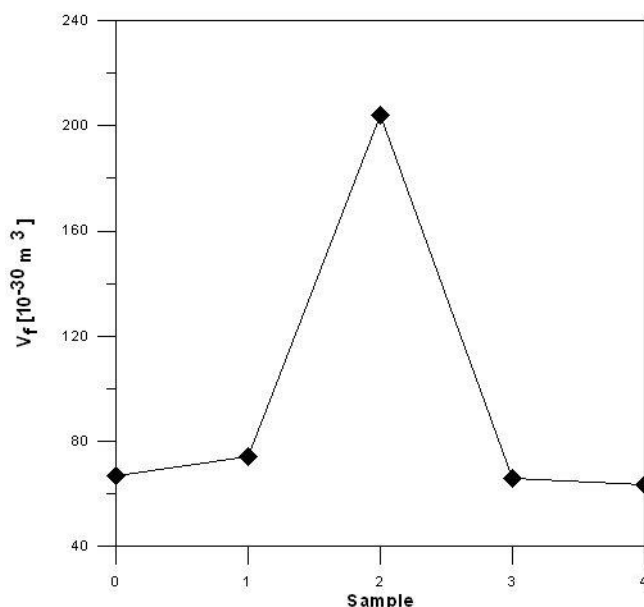
## REZULTATY

Widma czasów życia pozytonów były analizowane według modelu trzech składowych (na rycinie 1 przedstawiono przykładową krzywą czasów pozytonów). Dlatego tylko wyniki trzech składowych są prezentowane. W polimerach, składowa krótko żyjąca jest zwykle przypisana do anihilacji p-Ps. Dlatego najkrótsza składowa  $\tau_1$  została w programie zafiksowana do wartości 125 ps (czas życia p-Ps). Średnia składowa czasu życia ( $\tau_2 \approx 0,36 \text{ ns}$ ) związana jest z anihilacją swobodną oraz procesami pułapkowania pozytonów wewnątrz struktury [5, 9, 15]. Wyniki obliczeń średnich wartości czasów życia pozytonów badanych próbek, wykazują istnienie długożyjącej składowej w widmie czasów życia pozytonów.

Zgodnie z ogólną interpretacją przypisujemy składową długożyjącą  $\tau_3$  do anihilacji „pick-off” pułapkowania o-Ps przez wolne objętości. Wszystkie występujące wolne objętości w badanych próbkach nie posiadają tych samych rozmiarów. Wynikiem obliczeń programu LT są wartości średnie, ale realne zdarzenia anihilacji długożyjącej posiadają pewne rozkłady czasowe wokół wartości średniej. Tak więc koncepcja rozmiaru średniej wolnej objętości używana jest praktycznie.

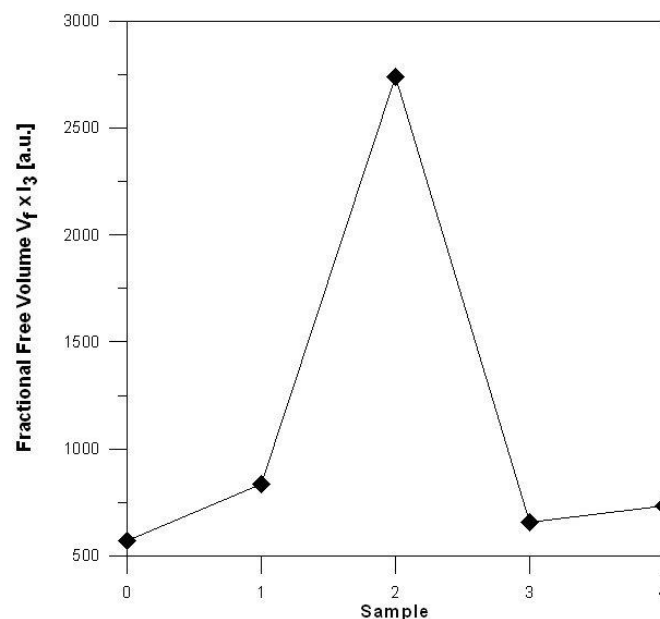
Składowa o-Ps jest związana z własnościami wolnych objętości i jest całkowicie czuła na zmiany mikrostrukturalne. W niniejszej pracy, nasza główna uwaga jest zwrócona na wartości czasów życia  $\tau_3$  i jego natężenia  $I_3$ . Wartości czasów życia pozytonów o-Ps (proces „pick-off”) i ich natężenia oraz rozmiary wolnych objętości  $R$  w badanych polimerowych soczewkach kontaktowych przed i po noszeniu, są podane w tabeli. Otrzymane błędy są wynikiem analizy matematycznej.

Wielkości wolnych objętości  $V_f$  i ilość wolnych objętości  $V_f \times I_3 = f_v/C$  dla wszystkich przebadanych



RYC. 2. Średnie rozmiary wolnych objętości  $V_f$  dla badanych próbek polimerowych dwuogniskowych soczewek kontaktowych. Ciągła linia jest rysowana dla obserwacji wzrokowej

FIG. 2. The average free volume size  $V_f$  for the investigated samples of polymer bifocal contact lenses. Lines are drawn as a guides for the eye



RYC. 3. Wartości  $V_f \times I_3 = f_v/C$  dla badanych próbek polimerowych dwuogniskowych soczewek kontaktowych. Ciągła linia jest rysowana dla obserwacji wzrokowej.

FIG. 3. The  $V_f \times I_3 = f_v/C$  values for the investigated samples of polymer bifocal contact lenses. Lines are drawn as a guides for the eye.

próbek, są przedstawione odpowiednio na rycinie 2 i rycinie 3. Wartości błędów są mniejsze niż rozmiary punktów pomiarowych. Ilość wolnej objętości  $f_v$  jest proporcjonalna do  $V_f \times I_3$ , ponieważ  $C$  w równaniu (3) jest stałą.

## DYSKUSJA

Zmiany wartości czasów życia  $\tau_3$  i ich natężeń  $I_3$  są reprezentowane jako zmiany wolnych objętości  $V_f$  i ilości wolnych objętości  $f_v$  (rycina 2 i 3). Z tych rycin wynika, że rozmiary wolnych objętości  $V_f$  wyraźnie rosną po pierwszym i drugim tygodniu używania soczewek kontaktowych. Następnie w trzecim tygodniu wartość  $V_f$  maleje i potem stabilizuje się po czwartym tygodniu noszenia polimerowych soczewek kontaktowych. W przypadku wartości  $V_f \times I_3$  ma miejsce wzrost po jednym i drugim tygodniu noszenia, następnie w trzecim tygodniu następuje spadek i potem w czwartym tygodniu praktycznie jest stabilna.

Biorąc pod uwagę zdefiniowane wielkości  $V_f$  (równanie 2) i  $V_f \times I_3$  (równanie 3) możemy uznać, że zmiany  $V_f$  odpowiadają za zmiany rozmiarów, natomiast zmiany  $V_f \times I_3$  odpowiadają za zmiany ilości wolnych objętości.

Możemy wnioskować z przeprowadzonych pomiarów, że po jednym i drugim tygodniu noszenia polimerowych dwuogniskowych soczewek kontaktowych wartości rozmiarów wolnych objętości wyraźnie rosną, a w dalszych tygodniach noszenia (trzeci i czwarty tydzień) parametry tych wielkości zmniejszają się i stabilizują.

Jednocześnie ilości wolnych objętości rosną po jednym i dwóch tygodniach noszenia, zmniejszają się po trzech dalszych tygodniach i rosną w sposób mało znaczący po czterech tygodniach noszenia.

## WNIOSKI

1. Za pomocą metody czasów życia pozytonów PALS, badano próbki dwuogniskowych polimerowych soczewek kontaktowych nowych i następnie po dwóch, trzech i czterech tygodniach noszenia.
2. W próbkach oznaczonych jako dwuogniskowe polimerowe soczewki kontaktowe, długożyjąca składowa  $\tau_3$  i jej natężenie  $I_3$  pokazują wyraźny wzrost we względnym natężeniu o-Ps, które jest miarą rozkładu gęstości wolnych objętości.

tributed to p-Ps annihilation. Therefore, during the fitting for the shortest lifetime,  $\tau_1$ , it was fixed at 125 ps (the p-Ps lifetime). The intermediate lifetime ( $\tau_2 \approx 0.36$  ns) is due to the free positrons annihilation with electrons in the bulk material and positron trapping modes [5,9,15]. The results of the calculation of the mean values of positron lifetimes for the investigated samples showed the existence of a long-lived component in the positron annihilation lifetime spectra. According to the common interpretation we attribute the longest component  $\tau_3$ , to the pick-off annihilation of o-Ps trapped by free volumes. In any given, sample all the free volume holes are not the same size. The LT results are the averaged values, but the real long-lived annihilation events have some time-distribution around the averaged value. So, the concept of the average free volume size is used in practice.

As the o-Ps component is relevant to the free-volume properties, and it is markedly sensitive to the microstructure changes, in this paper, our main attention is paid to the  $\tau_3$ , and  $I_3$ . The variations of o-Ps pick-off lifetime and its intensity and the radius  $R$  for the investigated polymers bifocal contact lenses before and after wear are presented in Table I. The errors are the results of the mathematical analysis.

The values of the average free volume size  $V_f$  and fractional free volume  $V_f \times I_3 = f_v/C$  for the investigated samples are shown in Figure 2 and in Figure 3 respectively. The errors bars are smaller than symbol plots. The fractional free volume is proportional to  $V_f \times I_3$  because  $C$  in Eq. (3) is constant.

## DISCUSSION

Changes of  $\tau_3$  and  $I_3$  are transmitted on changes of free volume size  $V_f$  and fractional free volume  $V_f \times I_3$  (Figure 2 and Figure 3). From these figures result, that the value of free volume size  $V_f$  distinctly grows after one and two weeks wearing contact lenses. Next in third week value of  $V_f$  fall and then is stabilized in farthest for fourth week wear of polymer contact lenses. In case of value  $V_f \times I_3$  take place increment after one and two weeks of wear, next in third week follow fall of this values and then in fourth week practically is stabilized.

Definitions of largeness taking into account  $V_f$  (Equation 2) and  $V_f \times I_3$  (Equation 3) we can recognize that changes of  $V_f$  answer for changes of sizes of free volumes, however, changes of  $V_f \times I_3$  answer for changes of amounts of these free volumes.

3. To oznacza, że ma miejsce tworzenie dodatkowych luk wolnych objętości w próbkach dwuogniskowych soczewek kontaktowych nowych i po jednym, dwóch, trzech i czterech tygodniach noszenia. Największe zmiany tworzenia się luk wolnych objętości, ich rozmiary i ilość następuje po dwóch tygodniach noszenia soczewek kontaktowych. Następnie po trzecim i czwartym tygodniu praktycznie sytuacja się stabilizuje.
4. Występujące zmiany wolnych objętości są związane z mechanicznymi zmianami wewnątrz polimerowego materiału używanego do produkcji soczewek kontaktowych. Największe zmęczenie tego materiału polimerowego następuje po dwóch tygodniach używania. Z punktu widzenia fizycznego i medycznego można sugerować, że maksymalny termin noszenia przez pacjentów dwuogniskowych soczewek powinien wynosić dwa tygodnie.
5. Wyniki naszych badań sugerują, że koniecznie należy unowocześniać materiały używane w produkcji polimerowych soczewek. Takie udoskonalenia doprowadzą do opracowania soczewek o takich właściwościach, jakie zapewnią zmniejszenie do minimum ryzyko związanego z ich aplikacją i przedłużonym ich stosowaniem poza czas zalecony.
6. Prezentowane wyniki wykazują, że nie są zdefiniowane własności materiałów polimerowych wymagają dalszych skuteczności przy konstrukcji soczewek, a zarazem mogą wpłynąć na ograniczenie działań niepożądanych do minimum, poprawiając bezpieczeństwo i komfort pacjenta.

## LITERATURA

- [1] TRANOUDIS I., EFRON N.: In-eye performance of soft contact lenses made from different materials. *Cont Lens Anterior Eye*. (2004), 27, 133–148.
- [2] GUILLON M., MAISSA C.: Bulbar conjunctival staining in contact lens wearers and non lens wearers and its association with symptomatology. *Cont. Lens Anterior Eye*, (2005), 28, 67–73.
- [3] PULT H., PURSLOW C., BERRY M., MURPHY P. J.: Clinical tests for successful contact lens wear: relationship and predictive potential. *Optom. Vis. Sci.*, (2008), 85, E924–929.
- [4] WOLFFSOHN J. S., HUNT O. A., BASRA A. K.: Simplified recording of soft contact lens fit. *Cont. Lens Anterior Eye*, (2009), 32, 37–42.
- [5] PATHRICK R. A.: Positron annihilation – a probe for nanoscale voids and free volume. *Prog. Polymer Sci.*, (1997), 22, 1–47.

We can recognize from presented measurements, that after one and two weeks wear of polymer bifocal contact lenses free volumes values distinctly increases and in these farthest weeks of wear (third and fourth week) decrease of this parameters and further certain stabilization of this values.

However, amount of free volumes distinctly grows after one and two weeks, it falls after three further weeks, in order to grow after four next weeks of wear insignificantly.

## CONCLUSIONS

1. We have studied positron annihilation lifetimes PALS in the samples of the polymer bifocal contact lenses new and then after one, two, three and four weeks wear.
2. In the samples marked as the polymer bifocal contact lens the long-lived component  $\tau_3$  and its intensity  $I_3$ , exhibits a significant increase in the relative intensity of o-Ps, which is a measure of the free volume hole density.
3. This indicates that the creation of additional free volume holes takes place in the samples of the bifocal contact lenses new and after one, two, three and four weeks wear. Biggest changes of creation of free volume holes but that goes for sizes it and their quantity stand after two weeks of wear of contact lenses. Next after thirdly, and fourth week, situation is stabilized for exit state practically.
4. Changes of free capacities are linked with mechanical changes inside the polymeric material used to produce contact lenses. Biggest tiring of this material takes place after two weeks of wear. From the physical and medical point of view it is possible to suggest that maximum time of wear by patients of bifocal contact lenses should be no longer than two weeks.
5. Results of our study suggest that further improvements of the materials used in polymer contact lenses manufacture are necessary. Such improvements could facilitate the production of lenses which would minimize the risk related to their application and prolonged use.
6. Presented results of our study suggest that properties of polymeric material requirement for the effectiveness in the lenses' construction are undefined and the same time can limit undesirable actions to minimum improving safety and comfort of patients.



- [6] ARIFOW U. A., ARIFOW P. U.: Fizika Miedliennych Pozitronow, FAN, Taszkient 1971.
- [7] DRYZEK J.: Wstęp do spektroskopii anihilacji pozytonów w ciele stałym. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1997.
- [8] SHAOJIE W., ZHONG-XUN T., DE-CHONG T.: Positron Annihilation, edited by P. C. Jain, R. M. Singru & K. P. Gopinathan, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, (1985) p. 924.
- [9] BRANDT W., BERKO S., W.W. WALKER W.W.: Positronium decay in molecular substances. *Phys. Rev.*, (1960), 120, 1289–1295.
- [10] JEAN Y.C.: Characterizing free volumes and holes in polymers by positron annihilation spectroscopy. *NATO Advanced Research Workshop*, (1993), 1, 563–580.
- [11] HYL A M., FILIPECKI J., ŚWIĄTEK J.: Positron annihilation study of the free volume changes in thermally treated polymers based on acrylate oligomers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2006), 352, 2726–2730.
- [12] WU Y., CARNT N., STAPLETON F.: Contact lens user profile, attitudes and level of compliance to lens care. *Cont. Lens Anterior Eye.*, (2010), 12, 54–57.
- [13] KANSY J: Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, (1996), A 374, 235–244.
- [14] FILIPECKI J., KORZEKWA P., FILIPECKA K., DOROBANOW M., KORZEKWA D., KORZEKWA W., HYL A M.: Investigation of the free volume changes in the structure of the polymer bifocal contact lenses by means of the positron annihilation method. *Polimers in Medicine*, (2010), 40, 27–33.
- [15] KRAUSE-REHBERG R., LEIPNER H. S.: *Positron Annihilation in Semiconductors*, Springer, Berlin 1999.

Adres do korespondencji

Jacek Filipecki, prof. AJD

Zakład Badań Strukturalnych i Fizyki Medycznej

Instytut Fizyki

Akademia im. Jana Długosza

Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

Tel. 34 366 49 34 w. 212

e-mail: j.filipecki@ajd.czyst.pl

Corresponding address

Prof. Jacek Filipecki

Department of Structural Research and

Medical Physics

Institute of Physics, Jan Długosz University

Al. Armii Krajowej 13/15

42-200 Czystochowa, Poland

Tel. 34 366 49 34 w. 212

e-mail: j.filipecki@ajd.czyst.pl

