

AGNIESZKA KOCELA, JACEK FILIPECKI, PIOTR KORZEKWA, EDMUND GOLIS

Investigation of the free volume changes in one day hydrogel and one day silicone-hydrogel contact lenses by means of positron annihilation lifetime spectroscopy

Badanie zmian wolnych objętości w strukturze polimerowych soczewek kontaktowych jednodniowej hydrożelowej i jednodniowej silikonowo-hydrożelowej metodą spektroskopii czasów życia pozytonów

Institute of Physics, Jan Długosz University, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland, e-mail: j.flipecki@ajd.czyst.pl

Summary

Purpose of job. The evolution of materials used to manufacture contact lenses, there is a need to increase comfort and visual acuity man while improving biocompatibility and minimizing the impact of the material on the physiology of the cornea. There is still a problem with limiting the level of oxygen available to the cornea, resulting in various diseases. Therefore, the aim of this work is to investigate the physical and structural properties of hydrogel and silicone-hydrogel contact lenses.

Materials and methods. To achieve the main objective, the project involves the complete, systematic and comprehensive research methodology, techniques of positron lifetime spectroscopy PAL associated with polymerization, nanovoid natural structure of modern polymeric materials used in ophthalmology. This method is particularly sensitive to detect the structure of disordered materials with structural defects. Therefore it is reasonable to use PAL spectroscopy in studies of polymer nanostructures change contact lenses used in ophthalmology.

Results. As a result of the measurements obtained curve describing the dependence of the number of counts of acts of annihilation as a function of time. Distribution of positron lifetime spectra into three components, allows to extract the longest third component which gives information about the geometrical parameters of free volume. Clear changes were observed long-living component lifetimes of ortho-positronium and their intensities between the lenses tested.

Conclusions. The measurements allowed us to isolate and calculate the value of long-living τ_3 and its intensity I_3 , which values are component of positron lifetime associated with the formation of ortho-positronium (o-Ps) and is a measure of the density distribution of free volume creation.

The results of these measurements indicate that the formation of free volume holes takes place both in the hydrogel lens and silicone-hydrogel. However, the size of free volume and the amount of free volume occurring for silicone-hydrogel lenses are greater than for hydrogel lenses.

The study nanovoid structure of polymeric materials, their size and number suggest a relationship with the oxygen permeability of contact lenses, which implies a continuation and extension of the initial research (**Polim. Med. 2012, 42, 1, 61–68**).

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

Streszczenie

Cel pracy. W ewolucji materiałów wykorzystywanych do produkcji soczewek kontaktowych, istnieje potrzeba zwiększenia komfortu i ostrości widzenia człowieka, przy jednoczesnej poprawie biokompatybilności i ograniczeniu do minimum wpływu materiału na fizjologię rogówki. Istnieje także problem związany z ograniczeniem poziomu tlenu dostępnego dla rogówki, czego następstwem są różne schorzenia. W związku z tym celem pracy jest zbadanie własności fizycznych i strukturalnych hydrożelowych i silikonowo-hydrożelowych soczewek kontaktowych.

Materiał i metody. Dla osiągnięcia głównego celu, projekt zakłada pełne, systematyczne i kompleksowe badania metodologii

techniki spektroskopii czasów życia pozytonów PAL powiązanej z polimeryzacją, naturalnej struktury nanoluk nowoczesnych materiałów polimerowych stosowanych w okulistyce. Metoda ta jest szczególnie czuła na wykrywanie w materiałach o strukturze nieuporządkowanej defektów strukturalnych, w których pułapkowany może być zarówno pozyton (defekty liniowe) jak i pozyt – luki, wolne objętości. Dlatego uzasadnione jest wykorzystanie spektroskopii PAL, w badaniach zmian nanostruktur polimerowych soczewek kontaktowych stosowanych w okulistyce.

Wyniki. W wyniku przeprowadzonych pomiarów otrzymano krzywą, opisującą zależność liczby zliczeń aktów anihilacyjnych w funkcji czasu. Rozkład widma czasów życia pozytonów na trzy składowe, pozwala wyodrębnić najdłuższą trzecią składową dającą informację o geometrycznych parametrach wolnych objętości. Zaobserwowano wyraźne zmiany składowej długo żyjącej czasów życia orto-pozytu i ich natężeń pomiędzy badanymi soczewkami.

Wnioski. Przeprowadzone pomiary pozwoliły na wyodrębnienie i obliczenie wartości składowej długo żyjącej czasu życia pozytonów τ_3 i jej natężenia I_3 , które to wielkości są związane z tworzeniem się ortopozytu ($o\text{-}P_s$) i są miarą rozkładu gęstości tworzenia się wolnych objętości.

Wyniki tych pomiarów wskazują, że tworzenie się luk wolnych objętości ma miejsce zarówno w soczewce hydrożelowej jak i silikonowo-hydrożelowej. Jednak rozmiary wolnych objętości i ilości występujących wolnych objętości dla soczewki silikonowo-hydrożelowej są większe, niż dla soczewki hydrożelowej.

Przeprowadzone badania struktury nanoluk materiałów polimerowych, ich rozmiarów i ilości, sugerują istnienie zależności z przepuszczalnością tlenu w soczewkach kontaktowych, co implikuje kontynuację i rozszerzenie początkowych badań (**Polim. Med.** 2012, 42, 1, 61–68).

Słowa kluczowe: polimery, soczewki kontaktowe, wolne objętości, anihilacja pozytonów, biomateriały.

Introduction

The progressive development of modern materials science to biomedical research increases interest in structural, relating to the amorphous polymeric materials with. The purpose of this work is to continue and extend the initial studies using positron lifetime spectroscopy PALS as a tool to study changes in nanostructures with contact lenses.

The driving force behind the evolution of materials used in the manufacture of contact lenses is the need to minimize the impact of the material on the physiology of the cornea. Despite significant progress, there is still a problem of reducing the level of oxygen available to the cornea, resulting in pathological changes in the cornea. [1–4].

Positron annihilation is the process in changing the whole mass of both particles and their kinetic energy into energy of photons of electromagnetic radiation.

$$2m_e c^2 + E_+ + E_- = \sum_i h\nu_i \quad (1)$$

where:

$\sum h\nu$ – emerging energy photons;

m_e – rest mass of the electron and positron;

c – speed of light;

$E_+ E_-$ – corresponding kinetic energy of the positron and electron.

Therefore, the examination of photons generated in the process of annihilation, provides information on the state of an electron positron pair annihilate. Antiparticle annihilation of particles is possible only if it fulfills all conservation laws, namely conservation of energy, momentum, angular momentum, charge, and parity. During the annihilation of the antiparticle of the particle emission is also even (2γ) or odd (3γ) the number of gamma quanta. In addition to the free anni-

Wprowadzenie

Wraz z postępującym rozwojem nauki o nowoczesnych materiałach biomedycznych, zwiększa się zainteresowanie badaniami strukturalnymi, dotyczącymi amorficznych materiałów polimerowych. Zadaniem tej pracy jest kontynuacja i rozszerzenie początkowych badań za pomocą spektroskopii czasów życia pozytonów PALS jako narzędzia badania zmian nanostruktur w soczewkach kontaktowych.

Siłą napędową ewolucji materiałów wykorzystywanych do produkcji soczewek kontaktowych jest potrzeba ograniczenia do minimum wpływu materiału na fizjologię rogówki. Pomimo znacznego postępu, ciągle istnieje problem związany z ograniczeniem poziomu tlenu dostępnego dla rogówki, czego następstwem są zmiany patologiczne w rogówce. [1–4].

Anihilacją pozytonów nazywamy proces polegający na zmianie całej masy obu cząstek oraz ich energii kinetycznej w energię fotonów promieniowania elektromagnetycznego.

$$2m_e c^2 + E_+ + E_- = \sum_i h\nu_i \quad (1)$$

gdzie:

$\sum h\nu$ – energia powstających fotonów;

m_e – masa spoczynkowa elektronu i pozytonu;

c – prędkość światła;

$E_+ E_-$ – odpowiednia energia kinetyczna pozytonu i elektronu.

Dlatego też badanie fotonów powstałych w procesie anihilacji, dostarcza informacji o stanie anihilującej pary elektron-pozyton. Anihilacja cząstki z antycząstką jest możliwa tylko wtedy, gdy spełnione są wszystkie prawa zachowania, czyli prawo zachowania energii, pędu, momentu pędu, ładunku i parzystości. W czasie

hilation, there may be more related to the annihilation of the state, creates a positron with an electron atom positronium called Ps. High-energy positron annihilation in matter precedes thermalization phenomenon, it consists in the rapid loss of energy due to scattering of positrons and the excitation center. Thermalization is of paramount importance if the source of positrons is the disintegration of atomic nuclei. Positron at the recent precipitation from 10–50 eV of its energy, travels in the same row and then the reaction can occur positronium formation with one of the freed electrons surrounding it were the positron [5, 6].

There are two types positron because of different settings spins: para-positronium (p-Ps) anti-parallel set of spins and the ortho-positronium (o-Ps) a parallel set of spins. Properties of positrons and positron depend on interaction with the surrounding resort. One of the observed phenomena is to shorten the average lifetime of ortho-positronium annihilates, called quenching of o-Ps. 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 end the lifetime gives indication on the mean radii of these holes [7, 8]. To be able to survive in pozyt condensed medium without succumbing to extinction with an average life span by two orders of magnitude faster than in a vacuum, it is necessary to the existence of free volume – an area of zero electron density. Local free volume occur due to irregular molecular packing in the materials. Structural changes are combined with changes in free volume [7, 9].

In this paper to describe the relationship between the lifetime of orto – positronium o-Ps, and the size of free volume model was used Tao – Eldrup [10, 11]. It assumes that pozyt is located in a single spherical potential well. To simplify the Tao bills proposed to replace the finite potential well of infinite well of the value of expanded. The parameter value should be chosen so that has not changed the value of the probability of finding positronium outside the sphere of radius R (Figure 1). Further theoretical considerations show that the life time τ_3 expressed as a function of free volume radius R, can be described by the formula [9–11]:

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

anihilacji cząstki z antycząstką następuje jednocześnie emisja parzystej (2γ) lub nieparzystej (3γ) liczby kwantów gamma.

Poza anihilacją swobodną, może istnieć jeszcze anihilacja w stanie związanym, gdy pozyton utworzy z elektronem atom wodoropodobny zwany pozytem P_s . Anihilację wysokoenergetycznych pozytonów w materii poprzedza zjawisko termalizacji, polegające na szybkiej stracie energii pozytonów na skutek rozproszeń oraz wzbudzenia ośrodka. Termalizacja ma ogromne znaczenie w przypadku, gdy źródłem pozytonów jest rozpad β^+ jąder atomowych. Pozyton przy wytracaniu ostatnich 10–50 eV swojej energii, przebywa drogę tego samego rzędu i wtedy może nastąpić reakcja tworzenia pozytu z jednym z uwolnionych elektronów towarzyszących niejako pozytonowi [5, 6].

Wyróżniamy dwa rodzaje pozytu z powodu różnego ustawienia spinów: parapozyt p- P_s o antyrównoległym ustawieniu spinów oraz ortopozytu o- P_s o równoległym ustawieniu spinów. Własności pozytonów i pozytu są uzależnione od oddziaływania z otaczającym ośrodkiem. Jednym z obserwowanych zjawisk jest skrócenie średniego czasu życia anihilującego orto-pozytu, zwane gaszeniem o- P_s . Podstawowym procesem gaszącym jest proces „pick-off”. Polega on na tym, że pozyton wchodzący w skład orto-pozytu może anihilować dwufotonowo z elektronem o przeciwnym spinie pochodzącym z jednego ze znajdujących się w otoczeniu pozytu atomów [7, 8].

Aby pozyt mógł przetrwać w ośrodku skondensowanym nie ulegając gaszeniu ze średnim czasem życia o dwa rzędy wielkości krótszym niż w próżni, konieczne jest istnienie wolnej objętości – obszaru o zerowej gęstości elektronowej. Lokalne objętości swobodne pojawiają się na skutek nieregularnego upakowania molekularnego w materiałach. Zmiany strukturalne łączą się ze zmianami objętości swobodnej [7, 9].

W niniejszej pracy do opisanja zależności pomiędzy czasem życia orto-pozytu o- P_s , a rozmiarem wolnej objętości posłużono się modelem Tao–Eldrupa [10, 11]. Zakłada on, że pozyt jest zlokalizowany w pojedynczej kulistej studni potencjału. Aby uprościć rachunki, Tao zaproponował zastąpienie skończonej studni potencjału studnią nieskończoną poszerzoną o wartość Δ . Wartość parametru Δ musi zostać dobrana tak, aby nie została zmieniona wartość prawdopodobieństwa znalezienia pozytu na zewnątrz kuli o promieniu R (rycina 1). Kolejne rozważania teoretyczne wykazują, że czas życia τ_3 wyrażony jako funkcja objętości swobodnej promienia R, można opisać wzorem [9–11]

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

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

Jak opisano w poprzedniej publikacji, po empirycz-

Where: $\Delta R = 0.166$ nm is the fitted empirical electron layer thickness. As described in the previous publication, by fitting the above equation with the measured τ_3 values, R and free volume size V_f as:

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

can be evaluated [12]. 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:

$$f_v = CV_f I_3 \quad (4)$$

where:

V_f – is the free volume calculated from τ_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 [12].

Experimental

Modern technology allows the production of silicone hydrogel lenses with better capabilities for application in children and adolescents, solving the problems of dry eye and tissue responses to hypoxia occurring in the hydrogel lenses. Offer the possibility of safe use in the case of the aging eye [12, 13]. Hydrogel contact lenses (older generation) are made of highly hydrated HEMA-based polymers (eg. etafilcon A, vifilcon) or based on PVA (eg. nelfilcon). They typically > 50% water, have a low coefficient of oxygen permeability (DK/t). The new generation silicone hydrogel lenses are made of silicone material combined with polymers of the hydrogel (eg. narafilecon A, lotrafilecon A, B, glyfilcon), contain much less water (< 50%), have a high coefficient of DK/t.

The purpose of this study was to attempt a comparative analysis between the contact lens hydrogel and silicone hydrogel using positron annihilation (PALS). The study used a new one-day lenses. More detailed parameters are shown in the Table 1.

As described in previous publications the PALS measurements were performed at room temperature using a conventional fast – fast coincidence system with an ORTEC [15]. 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 10 mm diameter and 1.2 mm thick. A Na^{22} isotope positron source of 4×10^5 Bq activity was situated between two identical samples, forming a “sandwich” system. A sample curve of the experimental positron lifetime spectrum of the sample, the contact lens shown in Figure 2.

nym rozwiązaniu powyższego równania i wyznaczeniu R , możemy obliczyć rozmiar wolnej objętości V_f zgodnie z następującym wzorem [12]:

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

Stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej, czyli objętość swobodna, jest wyznaczona z półempirycznego wzoru:

$$f_v = CV_f I_3 \quad (4)$$

gdzie:

V_f – rozmiar wolnej objętości;

I_3 – natężenie składowej długo żyjącej w widmie czasów życia pozytonów wyrażone w [%];

C – jest parametrem empirycznym wyznaczanym doświadczalnie [12].

Eksperyment

Nowoczesne technologie pozwalają na produkcję soczewek silikonowo-hydrożelowych o coraz lepszych parametrach umożliwiających aplikację u dzieci i młodzieży, rozwiązując problemy suchego oka i reakcji tkanek na niedotlenienie występujące w soczewkach hydrożelowych. Zapewniają możliwość bezpiecznego stosowania w przypadku starzejących się oczu [13, 14]. Soczewki kontaktowe hydrożelowe (starszej generacji) wykonane są z wysoko uwodnionych polimerów na bazie HEMA (np. etafilcon A, vifilcon) lub na bazie PVA (np. nelfilcon). Zawierają one zwykle > 50% wody, mają niski współczynnik przepuszczalności tlenu (DK/t). Nowej generacji soczewki silikonowo-hydrożelowe zbudowane są z materiału silikonowego połączonego z polimerami hydrożelu (np. narafilecon A, lotrafilecon A, B, galyfilcon), zawierają znacznie mniej wody (< 50%), mają wysoki współczynnik DK/t.

Celem niniejszej pracy było podjęcie próby analizy porównawczej pomiędzy soczewką kontaktową hydrożelową, a silikonowo-hydrożelową za pomocą anihilacji pozytonowej (PALS). Do badań wykorzystano soczewki kontaktowe jednodniowe nowe. Bardziej szczegółowe parametry przedstawiono w tabeli 1.

Jak opisano w poprzedniej publikacji, pomiary czasów życia pozytonów PALS wykonano w temperaturze pokojowej za pomocą spektrometru firmy ORTEC, opartego na zasadzie „start-stop” [15]. Rozdzielczość czasowa układu FWHM wynosiła 0,270 ps. Każdą próbkę tworzyły warstwy soczewek kontaktowych o średnicy 10 mm i grubości 1,2 mm. Badana próbka wraz ze źródłem pozytonów, którym był izotop sodu Na^{22} o aktywności 4×10^5 Bq, tworzyła układ tzw. „sandwich” [15]. Przykładową krzywą doświadczalną widma czasów życia pozytonów w próbce soczewki kontaktowej przedstawia rycina 2.

Table 1. Hydrogel and silicone-hydrogel contact lens used in the study**Tabela 1.** Hydrożelowa i silikonowo-hydrożelowa soczewka kontaktowa używana w badaniu

Brand Marka	Acuvue Moist	Acuvue Trueye
Manufacturer Producent	Johnson & Johnson	Johnson & Johnson
Material Materiał	Etafilcon A (hydrogel)	Narafilcon A (silicone-hydrogel)
Water Content (%) Zawartość wody (%)	58	46
Oxygen Permeability: DK/t Przepuszczalność tlenu: DK/t	28	117
Wearing Time Czas noszenia	1 Day 1 dzień	1 Day 1 dzień

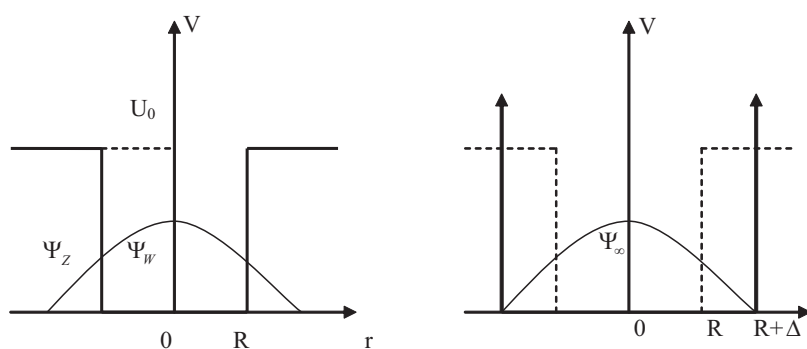
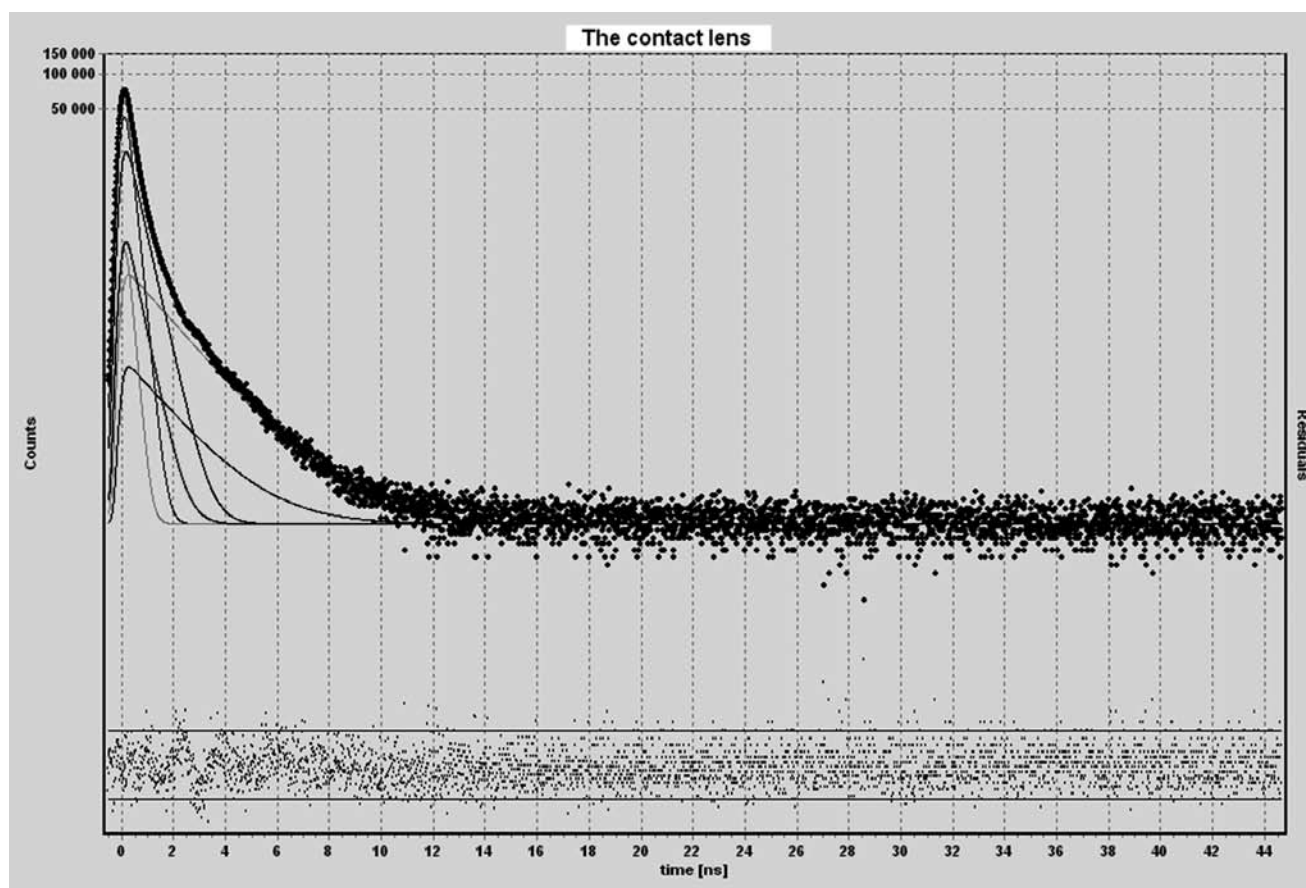
**Fig. 1.** Schematic finite approximations infinite well of potential wells, expanded in order to reproduce the shape of the wave function positron [11]**Ryc. 1.** Schemat przybliżenia skończonej studni potencjału studnią nieskończoną, poszerzoną tak, aby odtworzyć kształt funkcji falowej pozytonu [11]**Fig. 2.** The example curve of spectrum life time for measured samples of the contact lens**Ryc. 2.** Przykładowa krzywa widma czasów życia pozytonów mierzonych próbek soczewek kontaktowych

Table 2. Mean values of the lifetime τ_3 , relative intensity I_3 of the o-Ps, the radius R , the size of free volume V_f and the amount of free volume f_v

Tabela 2. Średnie wartości czasów życia pozytonów τ_3 i ich natężenia I_3 , rozmiary promienia R oraz wielkości V_f i ilość f_v wolnych objętości

Samples of contact lenses Próbki soczewek kontaktowych	τ_3 [ns]	I_3 [%]	R [nm]	V_f [10^{-30}m^3]	f_v [a.u.]
Etafilcon A (hydrogel) (hydrożelowa)	1.746 ± 0.051	10.64 ± 0.92	0.2604	73.9	786
Narafilcon A (silicone-hydrogel) (silikonowo-hydrożelowa)	2.709 ± 0.071	5.59 ± 35	0.3425	168.2	940

Results

Positron lifetime spectra were analyzed using a computer program LT [16]. As in previous publications [17,18] on this topic, we will study the third component of positron lifetime τ_3 . Interpretation of the components τ_1 and τ_2 will be subject to further publication of the two-state scheme of positron annihilation. Calculated values of life are often times τ_3 the average size of free volume present. The values of positron lifetime of τ_3 o-Ps (the process of “pick-off”) and their intensity I_3 and sizes of free volume of R are given in the Table 2.

The resulting errors are the result of mathematical analysis. The size of free volume V_f and the amount of free volume $V_f \times I_3 = f_v/C$ for all samples tested are shown in Table 2 and in Figure 3 and Figure 4 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. (4) is constant.

Discussion

Change the value of τ_3 three lifetimes and their intensities I_3 are represented as changes in free volume V_f and the amount of free volume f_v (Fig. 3 and Fig. 4). The figures shows that the value of V_f in the tested contact lenses differ significantly between samples. The size of free volume for silicone hydrogel lenses are larger than in the case of hydrogel lenses by 113.8%. Could be to combine it with oxygen permeability, which for silicone hydrogel lenses is significantly higher. If the size of the f_v get more value for the silicone hydrogel lenses than the hydrogel, this time by almost 16%. Given the defined values V_f (equation 3) and f_v (equation 4) we may conclude that differences in V_f are responsible for sizing the volume of content, while the differences are responsible for f_v changed the number of free volume.

On the basis of the measurements we can conclude that the size and amount of free volume are greater for silicone hydrogel lenses. High rate of oxygen permeability silicone hydrogel lenses for maybe talking about

Wyniki

Widma czasów życia pozytonów zostały przeanalizowane z wykorzystaniem programu komputerowego LT [16]. Podobnie jak w poprzednich publikacjach [17–18] dotyczących tego tematu, zajmiemy się analizą trzeciej składowej czasu życia pozytonów τ_3 . Interpretacja składowych τ_1 i τ_2 będzie przedmiotem kolejnej publikacji dotyczącej dwustanowego schematu pozytonowej anihilacji.

Obliczone wartości czasów życia τ_3 są odzwierciedleniem średnich rozmiarów występujących wolnych objętości. Wartości czasów życia pozytonów τ_3 o-Ps (proces „pick-off”) i ich natężenia I_3 oraz rozmiary wolnych objętości R podano w tabeli 2.

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 próbek są przedstawione odpowiednio w tabeli 1 oraz na rycinach 3 i 4. 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 (4) jest stałą.

Omówienie

Zmiany wartości czasów życia τ_3 i ich natężeń I_3 są reprezentowane jako zmiany wolnych objętości V_f i ilości wolnych objętości f_v (ryciny 3 i 4). Z rycin tych wynika, że wartości V_f w badanych soczewkach kontaktowych różnią się znacznie pomiędzy próbkami. Rozmiary wolnych objętości dla soczewki silikonowo-hydrożelowej są większe, niż w przypadku soczewki hydrożelowej o 113.8%. Można by było połączyć to z przepuszczalnością tlenu, która dla soczewki silikonowo-hydrożelowej również jest znacznie wyższa. W przypadku wielkości f_v także otrzymujemy większe wartości dla soczewki silikonowo-hydrożelowej niż hydrożelowej, tym razem o prawie 16%. Biorąc pod uwagę zdefiniowane wartości V_f (równanie 3) i f_v (równanie 4) możemy stwierdzić, że różnice V_f odpowiadają za zmiany rozmiarów wolnych objętości, natomiast różnice f_v odpowiadają za zmiany ilości występujących wolnych objętości.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów możemy stwierdzić, że rozmiary i ilość wolnych objętości są

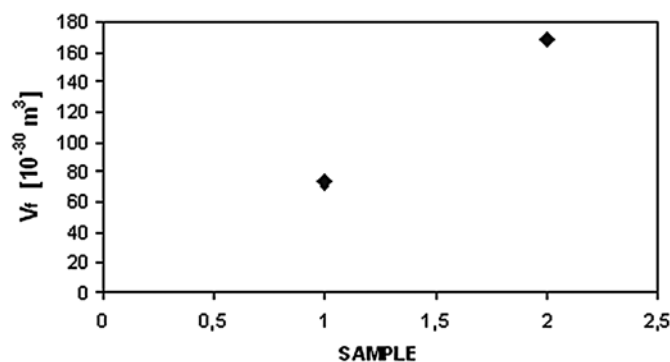


Fig. 3. The average free volume size V_f for the investigated samples contact lenses: (1) hydrogel, (2) silicone hydrogel

Ryc. 3. Średnie rozmiary wolnych objętości V_f dla badanych próbek soczewek kontaktowych: (1) hydrożelowej, (2) silikonowo-hydrożelowej

the larger sizes of free volume V_f and the amount of free volume occurring f_v for silicone hydrogel lenses. From the standpoint of the physiology of the eye of oxygen permeability coefficient is the most important parameter characterizing the contact lens. The more oxygen reaches the eye, the eye will be healthier. Permeable lenses most oxygen to the cornea greatly reduces the risk of infection, are safer for the user of lenses and offer greater comfort.

Conclusion

In the present work investigates the structural changes of free volume in the two different contact lenses: silicone hydrogel and hydrogel, using the method of positron lifetime spectroscopy. Conducted measurements allowed us to isolate and calculate the value of long-living component of positron lifetime τ_3 and the intensity of I_3 , which values are associated with the formation orthopozytu (o-Ps) and are a measure of the density distribution of free volume formation.

The results of these measurements indicate that the formation of free volume holes takes place in both the lens of silicone hydrogel and hydrogel. However, the size of free volume V_f and the amount of free volume occurring f_v for silicone hydrogel lenses are greater than for hydrogel lenses.

Linking our results with the oxygen permeability, as a very important parameter in the characteristics of the lens increasing comfort and safety of use, suggests a continuation and extension of the measurements.

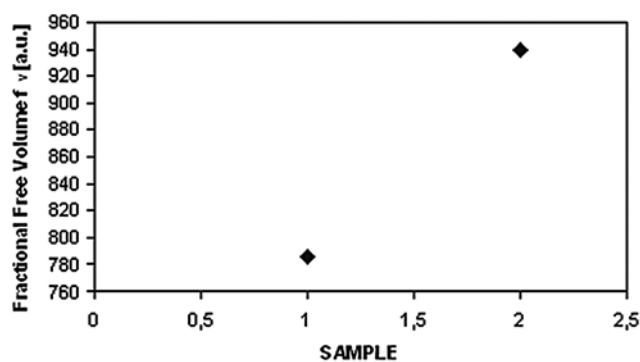


Fig. 4. The values of free volumes f_v for the investigated samples contact lenses: (1) hydrogel, (2) silicone hydrogel

Ryc. 4. Wartości ilości wolnych objętości f_v dla badanych próbek soczewek kontaktowych: (1) hydrożelowej, (2) silikonowo-hydrożelowej

większe dla soczewki silikonowo-hydrożelowej. Wysoki współczynnik przepuszczalności tlenu dla soczewki silikonowo-hydrożelowej być może również mówi o większych rozmiarach wolnych objętości V_f i ilości występujących wolnych objętości f_v dla soczewki silikonowo-hydrożelowej. Z punktu widzenia fizjologii oka współczynnik przepuszczalności tlenu jest najistotniejszym parametrem charakteryzującym soczewkę kontaktową. Im więcej tlenu dotrze do oka, tym oko będzie zdrowsze. Soczewki przepuszczające najwięcej tlenu do rogówki znacznie zmniejszają ryzyko zakażenia, są bezpieczniejsze dla użytkownika soczewek i dają większy komfort użytkowania.

Wnioski

1. W niniejszej pracy przeprowadzono badania strukturalne zmian wolnych objętości w dwóch różnych soczewkach kontaktowych: hydrożelowej jednodniowej i silikonowo-hydrożelowej jednodniowej, wykorzystując metodę spektroskopii czasów życia pozytonów. Przeprowadzone pomiary pozwoliły na wyodrębnienie i obliczenie wartości składowej długo żyjącej czasu życia pozytonów τ_3 i jej natężenia I_3 , które to wielkości są związane z tworzeniem się ortopozytu (o-Ps) i są miarą rozkładu gęstości tworzenia się wolnych objętości.

2. Wyniki tych pomiarów wskazują, że tworzenie się luk wolnych objętości ma miejsce zarówno w soczewce hydrożelowej jak i silikonowo-hydrożelowej. Jednak rozmiary wolnych objętości V_f i ilości występujących wolnych objętości f_v dla soczewki silikonowo-hydrożelowej są większe, niż dla soczewki hydrożelowej.

3. Powiązanie naszych wyników badań z przepuszczalnością tlenu, jako parametrem bardzo istotnym w charakterystyce soczewki zwiększającym komfort i bezpieczeństwo użytkowania, sugeruje kontynuację i rozszerzenie pomiarów.

Literature

- [1] **I. Tranoudis N.:** Efron, 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, E 924–929.
- [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.
- [6] **Jean Y. C.:** NATO Advanced Research Workshop, Advances with Positron Spectroscopy of Surfaces, Yarenna, Italy, July 16&17, 1993.
- [7] **Shao-jie 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).
- [8] **Dryzek J.:** Wstęp do spektroskopii anihilacji pozytonów w ciele stałym. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1997.
- [9] **Brandt W., Berko S., Walker W. W.:** Positronium decay in molecular substances., *Phys. Rev.* (1960), 120, 1289–1295.
- [10] **Tao S. J.:** *J. Chem. Phys.* (1972), 56, 5499.
- [11] **Eldrup M., Lighbody D., Sherwood J. N.:** Positron annihilation in polymers. *Chem. Phys.* (1981), 63, 51–62.
- [12] **Filipecki J., Kocela A., Korzekwa P., Filipecka K., Golis E., Korzekwa W.:** Investigation of free volume changes in the structure of the polymer bifocal contact lenses using positron lifetime spectroscopy PALS. *Polymers in Medicine.* (2011), 41, 13–21.
- [13] **Rydz M.:** Nowe kierunki w korekcji wzroku silikonowo-hydrożelowymi soczewkami kontaktowymi. *Kontaktologia i Optyka Okularowa*, 1, (2004).
- [14] **Holden B.:** Przedłużone noszenie – przeszłość, teraźniejszość i przyszłość. *Kontaktologia i Optyka Okularowa*, 1, (2002)
- [15] **Filipecki J., Korzekwa P., Filipecka K., Dorobanow M., Korzekwa D., Korzekwa W., Hyla M.:** Investigation of free volume changes in the structure of the polymer bifocal contact lenses by means of the positron annihilation method. *Polymers in Medicine*, (2010), 40, 27–22.
- [16] **Kansy J.:** Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.* (1996), A 374, 235–244.
- [17] **Hyla 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).
- [18] **Hyla M., Filipecki J., Mandecki Z., Mervinskii R. I.:** Positron annihilation and X-ray diffraction studies of the photopolymers based on the acrylate oligomers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (1998), 232–234, 446–452).

Corresponding address

Department of Structural Research and Medical Physics
Institute of Physics, Jan Długosz University
al. Armii Krajowej 13/15
42-200 Częstochowa
Poland
e-mail: j.filipecki@ajd.czyst.pl