

KATARZYNA KOTYNIA¹, AGNIESZKA KOCELA¹, JACEK FILIPECKI¹, KATARZYNA FILIPECKA²,
PIOTR KORZEKWA¹, EDMUND GOLIS¹

Structural studies of polymer hydrogel and silicone hydrogel contact lenses by means of positron lifetime spectroscopy methods

Badania strukturalne hydrożelowych i silikonowo-hydrożelowych soczewek kontaktowych za pomocą metody spektroskopii czasów życia pozytonów

¹ Institute of Physics, Jan Długosz University, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland

¹ Instytut Fizyki, Akademia im. Jana Długosza, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Polska

² Institute of Physics, Częstochowa University of Technology, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, Poland

² Instytut Fizyki, Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, Polska

Summary

Purpose of job. Currently, there is a need to increase comfort and visual acuity of man. Simultaneously improving biocompatibility and minimizing the impact of the material on the physiology of the cornea is the primary driving force behind the evolution of materials used in the manufacture of contact lenses. Despite progressive development of modern materials science, there is still the problem of reducing the level of oxygen available to the cornea resulting in pathological changes in the cornea. Therefore, structural studies are interesting in relating to the amorphous contact lenses polymeric materials.

Materials and methods. The aim of this work is structural investigation of polymer hydrogel and silicone hydrogel contact lenses made in the technology of PC (Phosphoryl Choline). The study method was used positron lifetime spectroscopy PALS.

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.

Conclusions. The study of PALS showed the existence of three components. Component τ_1 is responsible for the annihilation of free positrons and the annihilation of electrons vacancy-type point defects. Component τ_2 is associated with defects in the volume of grain boundaries formed, dislocations or clusters of vacancies. The results of calculations of mean values positron lifetime samples, showed longtime component τ_3 in the spectrum of positron lifetime. Component τ_3 is assigned to pick-off annihilation of ortho-positronium o-Ps trapping by free volume and providing information on the geometric parameters of the volume (**Polim. Med.** 2013, 43, 1, 21–28).

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

Streszczenie

Cel pracy. Obecnie miękkie soczewki kontaktowe hydrożelowe oraz silikonowo-hydrożelowe stwarzają możliwość komfortu noszenia i ostrości widzenia przez człowieka. Polepszenie biokompatybilności oraz ograniczenie do minimum działania materiału polimerowego na fizjologię rogówki, jest podstawowym celem przy produkcji tego rodzaju soczewek. Pomimo postępującego rozwoju nauki o nowoczesnych materiałach, ciągle istnieje problem związany ze zbyt niskim poziomem tlenu dostarczanego do rogówki; jest to związane ze zmianami chorobotwórczymi. W związku z tym istnieje potrzeba badań strukturalnych nad amorficznymi biomateriałami polimerowymi.

Materiał i metody. Celem pracy są badania strukturalne hydrożelowych i silikonowo-hydrożelowych soczewek kontaktowych, wykonanych w technologii PC (Phosphoryl Choline). Badania zostały przeprowadzone za pomocą spektroskopii czasów życia pozytonów PALS.

Wyniki. Rezultatem pomiarów jest krzywa opisująca zależność czasową liczby aktów anihilujących pozytonów w funkcji czasu.

Wnioski. Badania nad soczewkami wykazały występowanie trzech składowych. Składową τ_1 przypisuje się anihilacji wolnych pozytonów oraz anihilacji z elektronami w defektach punktowych (wakanse). Składowa τ_2 jest związana z defektami objętościowymi powstającymi na granicach międzyziarnowych, dyslokacjach lub skupiskach wakansów. Wyniki obliczeń średnich wartości czasów życia pozytonów, pokazują także składową długożyjącą τ_3 w widmie czasów życia pozytonów. Składowa τ_3 jest przypisana do anihilacji „pick-off” ortopozytu o-Ps uwięzionego przez wolne objętości i dostarcza informacji na temat parametrów geometrycznych wolnych objętości (**Polim. Med.** 2013, 43, 1, 21–28).

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

Introduction

Driving force for the evolution of the materials used in the production of contact lenses is the possibility of increasing the comfort and visual acuity improved biocompatibility, and at the same time as small as possible the action of the cornea. Despite significant progress in improving the properties of hydrogel and silicone – hydrogel material, there is still a problem with limiting the level of oxygen available to the cornea and ocular exposure to harmful UV radiation, resulting in various diseases such as damage epithelium, papillary conjunctivitis, cataract, dry eyes at the end of the day, and more.

The study used two types of contact lenses: one is a hydrogel lenses Proclear family, while the second is a silicone hydrogel lens of the family Biofinity [1–4].

Proclear lenses comprise a hydrogel material Omafilcon A, are made in PC technology. Omafilcon A is made of polymer of 2-hydroxy-ethylmethacrylate cross-linked with ethyleneglycol dimethacrylate. The lens material has a permanently fixed tint using color additive Reactive Blue 4. PC uniform coating on the surface of contact lenses nature of the film mimics the physiological and increases bio- and hemocompatible. Water molecules also show a bipolar structure, hence many of them loosely connected to the surface phosphorylcholine contained in contact lenses. As a result, water molecules bound to the surface of the PC inhibit the binding of other molecules, thereby reducing friction, which minimizes irritation to the eye. According to Cooper Vision lens family Proclear hold 98% of the water even after 12 hours of wear.

Biofinity lenses contain Comfilcon A as silicone hydrogel material and are made in using Aquaform technology. This fabrication method uses a longer silicate chains, which translates into a lesser silicon content in the material of the lens. A lesser silicone material makes the lens softer, flexible, and better wetting. The lens material is composed of long chains of silicon, where the silicon hydrogen bonds link the molecules of water to minimize drying. A smaller amount of silicone in the material that is the reason why they exhibit a better oxygen permeability. Biofinity lenses also contain lots of water and permeable to oxygen dosing.

Positron annihilation is the process in changing the whole mass of both particles and their kinetic energy in-

Wprowadzenie

Siłą napędową ewolucji materiałów używanych przy produkcji soczewek kontaktowych jest możliwość zwiększenia komfortu, ostrości widzenia i jednocześnie polepszenie biokompatybilności, oraz jak najmniejsze działanie materiału na rogówkę. Pomimo znaczącego postępu w poprawie właściwości hydrożelowych i silikonowo-hydrożelowych materiałów, wciąż istnieje problem ograniczenia dostępu tlenu do rogówki oka oraz ekspozycji na szkodliwe promieniowanie UV, czego następstwem są choroby takie jak zapalenie spojówek, uszkodzenie nabłonka, zaćma, suche oczy na koniec dnia i wiele innych.

W badaniach zostały wykorzystane dwa rodzaje soczewek kontaktowych: pierwsze z nich to soczewki hydrożelowe Proclear, natomiast drugie to silikonowo-hydrożelowe soczewki Biofinity [1–4].

Soczewki Proclear zawierają materiał hydrożelowy Omafilcon A i wykonane są w technologii PC. Omafilcon A jest wykonany z polimeru 2-hydroksyetylometakrylanu domieszkowanego dwuakrylatem glikolu etylenu. Materiał soczewek został na stałe zabarwiony dodatkiem koloru „Reactive Blue 4”. Jednolita powłoka PC na powierzchni soczewek kontaktowych naśladuje rodzaj błony fizjologicznej i zwiększa ich bio i hemo właściwości. Cząsteczki wody również wykazują strukturę dwubiegunową, stąd wiele z nich jest luźno związanych z powierzchnią fosforylocholiny zawartej w soczewkach kontaktowych. W rezultacie cząsteczki wody związane z powierzchnią PC utrudniają wiązanie innych molekuł, a tym samym zmniejszają tarcie, co minimalizuje podrażnienie oczu. Według producenta soczewek Cooper Vision soczewki Proclear utrzymują 98% wody nawet po 12 godzinach noszenia.

Soczewki Biofinity jako materiał silikonowo-hydrożelowy zawierają Comfilcon A, wykonane są w technologii Aquaform. Technologia ta wykorzystuje dłuższe łańcuchy silikatowe, co oznacza mniejszą zawartość silikonu w materiale soczewki. Mniej silikonu w materiale powoduje, że jest on bardziej miękki, elastyczny i lepiej zwilżany. Materiał soczewki składa się z długich łańcuchów silikonu, gdzie wiązania wodorowe łączą silikon z molekułami wody, minimalizując wysychanie. Mniejsza ilość silikonu w materiale jest przyczyną osignięcia przez te soczewki wysokiej przepuszczalności tlenu. Soczewki Biofinity jednocześnie zawierają dużo wody i przepuszczają dożo tlenu.

to energy of photons of electromagnetic radiation. That is why the study of photons produced in the annihilation process data on annihilating electron–positron pair. Annihilation antiparticle 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 annihilation, 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. As a result, the descent of energy positrons last 10–50 eV are staying the way of the same order as the electrons of the environment, then it may be the reaction of positronium creation of free electrons surrounding it [5, 6].

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 [7, 8]. To be able to survive in positronium 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 [9, 10].

In this paper to describe the relationship between the lifetime of ortho-positronium o-Ps, and the size of free volume model was used Tao–Eldrup [9, 10]. It assumes that positronium 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 ΔR of expanded. The ΔR size parameter value should be chosen so that has not changed the value of the probability of finding positronium outside the sphere of radius R . Furthermore, a very successful semi-empirical equation has been established relating on the o-Ps life-

Anihilacja pozytonów jest procesem zmiany całkowitej masy obu cząstek i ich energii kinetycznych na energię fotonów promieniowania elektromagnetycznego. Dlatego właśnie badanie fotonów wytworzonych w procesie anihilacji dostarczają dane o anihilującej parze elektron–pozyton. Proces anihilacji antycząstki z cząstką jest możliwy wyłącznie wtedy, gdy zostaną spełnione wszystkie prawa zachowania. Podczas procesu anihilacji emitowana jest parzysta (2γ) lub nieparzysta (3γ) liczba kwantów gamma. Oprócz anihilacji swobodnej, może również istnieć anihilacja w stanie związanym, gdzie pozyton tworzy z elektronem atom zwany pozytem Ps.

Wysokoenergetyczną anihilację pozytonów w materii poprzedza zjawisko termalizacji, które polega na szybkiej stracie energii z powodu rozpraszania pozytonów oraz wzbudzeń ośrodka. Zjawisko termalizacji ma ogromne znaczenie jeżeli źródłem pozytonów jest rozpad β^+ jąder atomowych. W wyniku wytracania przez pozytony ostatnich energii z 10–50 eV, przebywają one drogę tego samego rzędu co elektrony środowiska, wówczas może zajść reakcja kreacji pozytu z otaczających go wolnych elektronów [5, 6].

Pozyt występuje w dwóch stanach (ustawieniach) spinowych. W pierwszym z nich, zwanym parapozytem (p-Ps), spiny pozytonu i elektronu ustawione są antyrównolegle. Drugi stan, ortopozyt (o-Ps), odpowiada równoległemu ustawieniu spinów. W materii skondensowanej, z większym prawdopodobieństwem zachodzi anihilacja ze stanu ortopozytu, jednakże ze względu na oddziaływania pozytu z molekułami środowiska może nastąpić zerwanie wiązania o-Ps i w konsekwencji anihilacja pozytonu z elektronem środowiska posiadającym przeciwny spin. Ten proces, nazwany anihilacją „pick-off” skraca średni czas życia anihilującego ortopozytu do czasu rzędu nanosekund. Pozyt nie może tworzyć się w materiałach o dużej gęstości elektronowej. Prawdopodobieństwo powstania pozytu oraz jego czas życia są bardzo wrażliwe na gęstość elektronową otaczającą Ps. Pozyt znajduje się w przestrzeni pomiędzy i wzdłuż łańcuchów polimerowych oraz na końcach łańcucha (luki wolnych objętości), a czas życia Ps pozwala na wyznaczenie średniego promienia wolnej objętości [7, 8]. Do istnienia pozytu w środowisku skondensowanym tak, aby nie uległ gaszeniu, niezbędne jest występowanie wolnej objętości, przestrzeni o zerowej gęstości elektronowej. Wolne objętości powstają w wyniku nieregularnego rozmieszczenia w materiałach. Zmiany strukturalne są połączone ze zmianami w wolnych objętościach [9, 10].

W pracy została opisana przy pomocy modelu Tao–Eldrup zależność pomiędzy czasem życia ortopozytu (o-Ps) i rozmiarem wolnej objętości [9, 10]. Założeniem tego modelu jest zlokalizowanie pozytu w pojedynczej sferycznej studni potencjału. Aby uprościć rachunki, zastąpiono skończoną studnię potencjału studnią nieskończoną, poszerzoną wartością ΔR . Wiel-

time to the size of the free volume hole in which it annihilates, thus τ_3 corresponds to a spherical space with a radius R , according to the following equation [10,11]:

$$\tau_3(ns) = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (1)$$

where $\Delta R = 0.166$ nm is the fitted empirical electron layer thickness. By fitting the above equation with the measured τ_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 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].

Materials and methods

The purpose of this study was to attempt a comparative analysis between hydrogel lenses and silicone hydrogel using positron annihilation (PALS). Were used in contact lenses are not worn with Proclear and Biofinity family. More detailed parameters are shown in Table 1. As described in a previous publication, positron lifetime measurements were performed PALS at room temperature using a spectrometer ORTEC company, based on a „start-stop” [13]. System time resolution was FWHM = 270 ps. Each sample consisted of 6 layers of contact lenses with a radius 5 mm and a thickness of 1.2 mm. The sample, along with the source of positrons (which was the Na^{22} sodium isotope with an activity 4×10^5 Bq) formed a so-called system „sandwich”. An example of the experimental curve of positron lifetime spectra of the sample, the contact lens shown in Figure 1.

Results

Positron lifetime spectra were analyzed using the LT computer program [14]. The results of calculations of mean values positron lifetime samples revealed the existence of three components of τ_1 , τ_2 and τ_3 the positron

kość parametru należy tak dobrać, by nie zmieniać wartości prawdopodobieństwa wykrycia pozytu poza strefą o promieniu R . Ponadto, bardzo trafne pół-empiryczne równanie zostało ustalone w oparciu czasu życia o-Ps τ_3 do wielkości luk wolnej objętości, w których anihiluje. Tak więc τ_3 odpowiada sferycznej przestrzeni o promieniu R , według następującego równania [10, 11]:

$$\tau_3(ns) = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (1)$$

gdzie: $\Delta R = 0,166$ nm jest dopasowaną empirycznie grubością warstwy elektronowej. Poprzez dopasowanie powyższego równania ze zmierzoną wartością τ_3 , R i rozmiar wolnej objętości V_f równy:

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

może być oszacowany. Względna intensywność najdłuższej żyjącej składowej I_3 , jest zazwyczaj powiązana z gęstością dziur, która może być uznana jako rodzaj centrów pułapkujących pozyt. Półempiryczne związki mogą być stosowane w celu określenia ilości wolnych objętości w polimerach jako:

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

gdzie:

V_f – wolna objętość obliczona z τ_3 , za pomocą równania (1) z przybliżeniem sferycznym;

I_3 – (w %) natężenie długożyjącej składowej;

C – parametr empiryczny, który może być określony poprzez kalibrację z innymi parametrami fizycznych [12].

Materiał i metoda

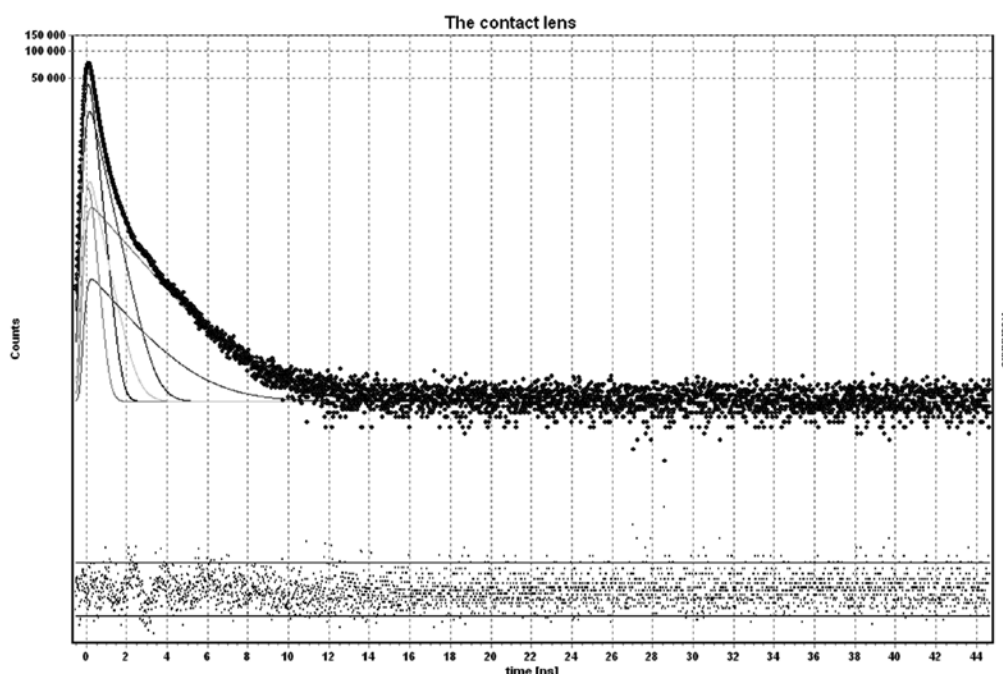
Celem niniejszej pracy była próba analizy porównawczej między soczewkami hydrożelowymi i silikonowo-hydrożelowymi za pomocą anihilacji pozytonów (PALS). Do badań zostały wykorzystane soczewki kontaktowe Proclear i Biofinity. Szczegółowe parametry soczewek zostały przedstawione w tabeli 1.

Jak opisano w poprzedniej publikacji, pomiary czasu życia pozytonów PALS zostały wykonane w temperaturze pokojowej za pomocą spektrometru firmy ORTEC, opartego na zasadzie „start-stop” [13]. Zdolność rozdzielcza aparatury wynosiła FWHM = 270 ps. Każda próbka składała się z 6 warstw soczewek o promieniu 5 mm i grubości 1,2 mm.

Badana soczewka oraz źródło pozytonów (izotop sodu Na^{22} , którego aktywność wynosiła 10^5 Bq) stanowiła układ zwany „sandwich”. Przykładowa krzywa eksperymentalna widma czasów życia pozytonów próbki soczewki kontaktowej jest przedstawiona na ryc. 1.

Table 1. Comparison of phenomena of hydrogel (Proclear) and silicone hydrogel (Biofinity) contact lenses**Tabela 1.** Porównanie właściwości hydrożelowych (Proclear) i silikonowo-hydrożelowych (Biofinity) soczewek kontaktowych

Sample Próbka	Brand Marka	Material Material	Water Content Zawartość wody [%]	Oxygen Permeability: DK/t Przepuszczalność tlenu: DK/t
1	Proclear EP	Omafilcon A	60	16
2	Proclear 1 Day	Omafilcon A	60	28
3	Biofinity Toric	Comfilcon A	48	116
4	Biofinity	Comfilcon A	48	160

**Fig. 1.** Sample curve positron lifetime spectra measured samples of contact lenses**Ryc. 1.** Przykładowa krzywa widma czasów życia pozytonów

lifetime spectrum. The values of positron lifetime and their intensities are given in the Table 2. Similar as in previous publications [15–17] on the subject, dealt with the analysis of only the third component of the positron lifetime τ_3 . In subsequent publications we will analyze the components τ_1 and τ_2 using a two state model of positron annihilation [8, 18]. The resulting errors are the result of mathematical analysis. The values of positron lifetime of τ_3 o-P_s (the process of „pick-off”) and their intensity I_3 and sizes of free volume R are given in Table 3. 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 respectively in figures 2 and 3.

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 (Figure 2 and Figure 3).

Wyniki

Analiza widma czasów życia pozytonów została przeprowadzona za pomocą programu komputerowego LT [14]. Wyniki obliczeń średnich wartości czasów życia pozytonów wykazały istnienie trzech składowych τ_1 , τ_2 i τ_3 . Wartości czasów życia pozytonów i ich intensywności dla zmierzonych soczewek kontaktowych przedstawia tabela 2. Podobnie jak w poprzednich pracach [15–17] dotyczących tego tematu, przedmiotem analizy jest tylko trzecia składowa czasów życia pozytonów τ_3 . w kolejnych publikacjach zajmiemy się analizą składowych τ_1 i τ_2 , z wykorzystaniem modelu dwu stanowego anihilacji pozytonów [8,18].

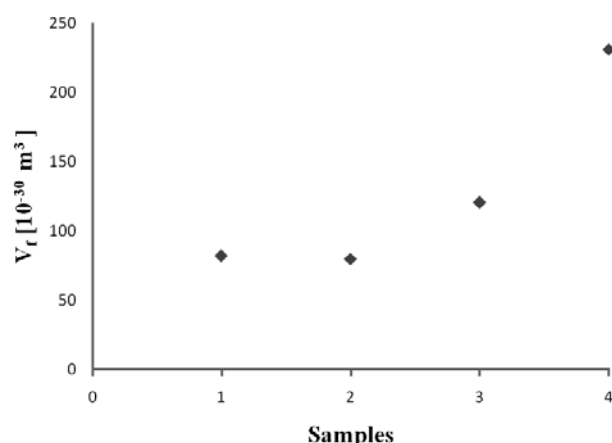
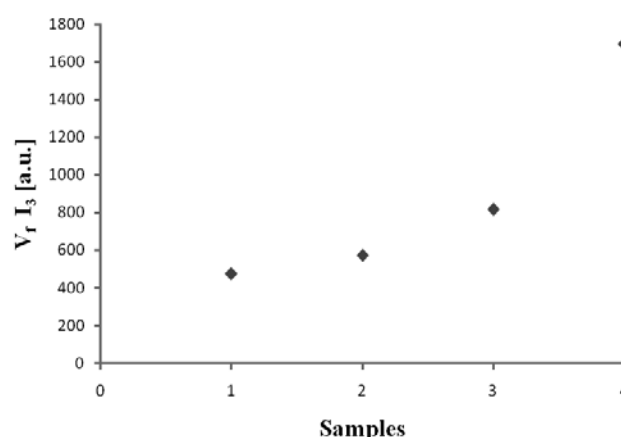
Otrzymane błędy są wynikiem analizy matematycznej. Wartości czasów życia pozytonów składowej ortopozytu τ_3 („pick-off”), ich intensywność I_3 i rozmiar wolnych objętości R , przedstawia tabela 3. Rozmiar V_f i liczba wolnych objętości $V_f \times I_3 = f_v/C$ dla przebadanych próbek jest pokazana na rycinach 2 i 3.

Table 2. Mean values of positron lifetime τ_1 , τ_2 , τ_3 and their intensity**Tabela 2.** Średnie wartości czasów życia τ_1 , τ_2 , τ_3 i ich intensywności

Sample Próbka	τ_1 [ns]	I_1 [%]	τ_2 [ns]	I_2 [%]	τ_3 [ns]	I_3 [%]
Proclear 1 Day	0.172 ± 0.047	75.06 ± 0.98	0.555 ± 0.098	19.15 ± 1.57	1.83 ± 0.35	5.77 ± 0.28
Proclear EP	0.212 ± 0.056	59.98 ± 0.93	0.474 ± 0.094	32.88 ± 0.64	1.81 ± 0.31	7.15 ± 0.38
Biofinity Toric	0.163 ± 0.045	77.07 ± 0.98	0.602 ± 0.107	16.20 ± 0.99	3.24 ± 0.42	6.75 ± 0.45
Biofinity	0.270 ± 0.075	82.51 ± 0.16	0.725 ± 0.109	10.16 ± 0.71	3.27 ± 0.52	7.32 ± 0.55

Table 3. Mean values of positron lifetime τ_3 , their intensity I_3 and sizes of free volume parameters R , V_f and $f_v/C = V_f * I_3$ **Tabela 3.** Średnie wartości czasów życia pozytonów składowej τ_3 , ich intensywności I_3 i rozmiary parametrów wolnych objętości: R , V_f and $f_v/C = V_f * I_3$

Sample Próbka	Number of sample Numer próbki	τ_3 [ns]	I_3 [%]	R [nm]	V_f [10^{-30} m^{-3}]	$f_v/C = V_f * I_3$ [a.u.]
Proclear 1 Day	1	1.83	5.77	0.269	82.13	473.89
Proclear EP	2	1.81	7.15	0.267	79.86	570.99
Biofinity Toric	3	3.24	6.75	0.306	120.76	816.33
Biofinity	4	3.27	7.32	0.381	231.27	1695.21

**Fig. 2.** The average size of free volume V_f for samples of contact lenses**Ryc. 2.** Średni rozmiar wolnych objętości V_f dla zmierzonych próbek soczewek kontaktowych**Fig. 3.** The values of free volume $f_v = V_f * I_3$ for samples of contact lenses**Ryc. 3.** Wartości ilości wolnych objętości $f_v = V_f * I_3$ dla zmierzonych próbek soczewek kontaktowych

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. Could be to combine it with oxygen permeability, which for silicone hydrogel lenses is significantly higher. Given the defined values V_f (equation 2) and f_v (equation 3) 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. The high ratio of oxygen per-

Dyskusja

Zmiany wartości trzeciej składowej τ_3 czasów życia i ich intensywności, są przedstawiane jako zmiany w wolnych objętościach V_f i ich liczbie f_v (ryc. 2 i 3). Ryciny pokazują, że V_f w zbadanych soczewkach kontaktowych różnią się znacząco między sobą. Rozmiary wolnych objętości dla silikonowo-hydrożelowych soczewek kontaktowych są większe, niż w przypadku soczewek hydrożelowych. Może to być związane z przepuszczalnością tlenu, która w przypadku soczewek silikonowo-hydrożelowych jest znacznie wyższa. Mając zdefiniowaną wartość V_f (równanie 2) i f_v (równanie

meability of silicone hydrogel lenses can be interpreted as larger sizes of free volume V_f and the number of free volume f_v found in silicone hydrogel lenses. The proper functioning of the eye of oxygen permeability coefficient is considered to be the most important parameter characterizing contact lenses. 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 great comfort.

Conclusion

The structural changes of free volume for the two types of contact lenses: silicone hydrogel and hydrogel have been studied by means of positron lifetime spectroscopy PALS.

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 of orthopositronium (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 lenses 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 lenses increasing comfort and safety of use, suggests a continuation and extension of the measurements.

Acknowledgments. The authors have no commercial interests in any of the contact lenses and material used in this paper. We wish to thank Cooper Vision firm for donating the lenses used in this work.

Corresponding address

Dr hab. Jacek Filipecki, Assoc. Prof.
Department of Structural Research and Medical Physics
Institute of Physics, Jan Długosz University
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland
j.filipecki@ajd.czyst.pl

3) możemy wywnioskować, że różnice w wartości V_f są odpowiedzialne za rozmiary objętości, podczas gdy odpowiednie różnice dla zmian f_v odpowiedzialne są za liczbę wolnych objętości.

Na podstawie pomiarów możemy wnioskować, że rozmiar i liczba wolnych objętości jest większa dla soczewek silikonowo-hydrożelowych. Wysoki współczynnik przepuszczalności tlenu soczewek silikonowo-hydrożelowych możemy interpretować jako większe rozmiary wolnych objętości V_f oraz liczbę wolnych objętości f_v występujących w soczewkach silikonowo-hydrożelowych. W prawidłowym funkcjonowaniu oka, współczynnik przepuszczalności tlenu uważany jest za najważniejszy parametr charakteryzujący soczewki kontaktowe. Im więcej tlenu będzie docierało do oka, tym będzie ono zdrowsze. Soczewki przepuszczające więcej tlenu do rogówki zmniejszają ryzyko infekcji, są bezpieczniejsze dla użytkowników soczewek kontaktowych oraz oferują znacznie większy komfort.

Wnioski

W pracy zbadano zmiany strukturalne wolnych objętości dla dwóch rodzajów soczewek kontaktowych: silikonowo-hydrożelowych i hydrożelowych, za pomocą metody spektroskopii czasów życia pozytonów PALS.

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyizolowanie i obliczenie wartości długo żyjącej składowej czasów życia pozytonów τ_3 oraz intensywności I_3 , których wartości są powiązane z formowaniem ortopozytów (o-Ps) i są miarą rozkładu gęstości powstawania wolnych objętości. Rezultaty tych pomiarów wskazują, że powstawanie luk objętości swobodnej ma miejsce w obu rodzajach soczewek kontaktowych. Jednakże ich rozmiary V_f i liczba f_v dla soczewek silikonowo-hydrożelowych jest większa, niż w przypadku soczewek hydrożelowych.

Łącząc nasze wyniki z przepuszczalnością tlenu, jako bardzo istotny parametr w charakterystyce soczewek zwiększający komfort i bezpieczeństwo użytkowania, sugeruje się kontynuację i rozszerzenie pomiarów.

Podziękowania. Autorzy nie czerpią żadnych korzyści z materiałów użytych w tej publikacji i pragną podziękować firmie Vision Cooper za przekazanie bezpłatnie soczewek wykorzystywanych do badań w tej pracy.

Literature

- [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.* (2008), *Vis. Sci.* 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(1997).
- [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] **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.
- [11] **Tao S. J.:** Positron annihilation. *Chem. Phys.*, (1972), 56, 5499.
- [12] **Eldrup M., Lighbody D., Sherwood J. N.:** Positron Annihilation in polymers. *Chem. Phys.* (1981), 63, 51–62.
- [13] **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. *Polim. Med.*, (2010), 40, 27–33.
- [14] **Kansy J.:** Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.* (1996), A 374, 235–244.
- [15] **Kocela A., Filipecki J., Korzekwa P., Golis E.:** Investigation of the free volume changes in one day hydrogel and one day silicone-hydrogel contact lenses by means of positron annihilation lifetime spectroscopy. *Polim. Med.* (2012), 1, 61–68.
- [16] **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.
- [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] **Krause-Rehber R., Leipner H. S.:** Positron Annihilation in Semiconductors. *Defect Studies*, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York: 1999, 378 p.

Adres autora do korespondencji

Dr hab. Jacek Filipecki, Prof. AJD
Zakład Badań Strukturalnych i Fizyki Medycznej
Instytut Fizyki, Akademia im. Jana Długosza
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
j.filipecki@ajd.czest.pl