

## ANALIZA PORÓWNAWCZA STRUKTURY WEWNĘTRZNEJ IMPLANTÓW HYDROFILOWYCH ORAZ HYDROFOBOWYCH STOSOWANYCH W CHIRURGII OKULISTYCZNEJ METODĄ SPEKTROSKOPII CZASÓW ŻYCIA POZYTONÓW

## COMPARATIVE ANALYSIS OF INTERNAL STRUCTURES OF HYDROPHILIC AND HYDROPHOBIC IMPLANTS APPLIED IN OPHTHALMOLOGY BY MEANS OF POSITRON ANNIHILATION LIFETIME SPECTROSCOPY

### Kordian Chamerski

Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Instytut Fizyki, Zakład Badań Strukturalnych i Fizyki Medycznej

ul. Armii Krajowej 13/15 42-200 Częstochowa

e-mail: kordian.chamerski@wp.pl

**Abstract:** In presented work internal structures of intraocular lenses were analyzed in terms of defectiveness degree. Studies were conducted by means of positron annihilation lifetime spectroscopy method PALS. The aim of the work was determination of basic parameters describing annihilation centers in research materials, such as positron lifetime in bulk material, mean positron lifetime in the internal structure, positron trapping rate by trapping centers as well as free volumes dimensions. In obtained results differences in free volumes and positron traps concentrations between hydrophilic and hydrophobic materials were noted. Furthermore, comparison of materials with and without blue light chromophores revealed differences in positron trapping rate by multivacancy-like free spaces. Achieved results were referenced for mechanical properties of the studied materials.

**Keywords:** intraocular lenses, positron annihilation, free volume, multivacancies, hydrophilicity, hydrophobicity, chromophores.

### Wprowadzenie

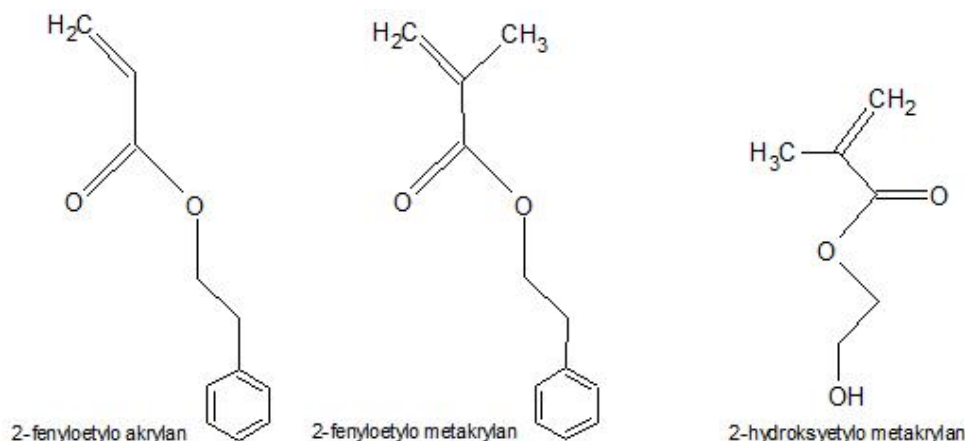
Materiały polimerowe znajdują bardzo szerokie zastosowanie w medycynie, począwszy od różnego rodzaju aparatury i przyborów medycznych, a na materiałach do produkcji sztucznych tkanek skończywszy. Medyczne zastosowanie substancji wielkocząsteczkowych jest możliwe dzięki ich wysokiej biogodności oraz odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej, która jest zbliżona do tkanek biologicznych [1].

Jedną z dziedzin medycyny, gdzie stosowane są polimery jest chirurgia okulistyczna. Polimery produkowane na bazie akrylanów wykorzystuje się do wytwarzania soczewek, będących

sztecznymi implantami wewnątrzgałkowymi. Pierwszym materiałem akrylowym, który powszechnie stosowano w oftalmologii przez dziesiątki lat był polimetakrylan metylu (PMMA), a jego wszczepienia do wewnętrznych struktur oka jako pierwszy dokonał w 1949 roku sir Harold Ridley [2]. Materiał ten charakteryzował się dobrą biogodnością, która przejawiała się w niskiej odpowiedzi immunologicznej organizmu na ciało obce i głównie z tego względu znalazł on zastosowanie w okulistyce. Mimo tego, PMMA charakteryzuje się również sztywnością struktury, co zadecydowało o poszukiwaniu innych, elastycznych materiałów do produkcji soczewek wewnątrzgałkowych. Wprowadzenie materiałów

elastycznych umożliwiło zmniejszenie ingerencji skalpela w zabieg wszczepienia soczewki do wewnętrznych struktur oka. Dzięki materiałom związalnym z pamięcią kształtu nacięcia wykonywane podczas implantacji zostały zmniejszone do ok. 2 mm. Obecnie, najczęściej stosowanymi materiałami do produkcji soczewek wewnątrzgałkowych są miękkie akrylany hydrofobowe oraz

hydrofilowe akrylany hydrożelowe [3]. Na rys. 1 przedstawione zostały wzory strukturalne przykładowych monomerów obecnie stosowanych przy wytwarzaniu soczewek wewnątrzgałkowych. Wykorzystywanie materiałów hydrofilowych i hydrofobowych ma związek z różnym stopniem ich biokompatybilności z tkankami żywymi [4].



Rys. 1. Wzory strukturalne monomerów powszechnie stosowanych w produkcji soczewek wewnątrzgałkowych. Od lewej przedstawiono monomery hydrofobowe 2-fenyletylo akrylan i 2-fenyletylo metakrylan oraz hydrofilowy 2-hydroksyetylo metakrylan.

Struktury wewnętrzne materiałów do produkcji implantów okulistycznych wytwarzane w oparciu o wyżej wymienione monomery nie są strukturami czystymi, ponieważ zawierają również filtry światła UV oraz światła niebieskiego, które są brane pod uwagę jako czynniki potencjalnie szkodliwe dla narządu wzroku. O ile szkodliwość pierwszego czynnika jest powszechnie znana ze względu na przyczynianie się między innymi do zaćmy [5], to szkodliwość drugiego czynnika nie jest do końca jasna. Promieniowanie w zakresie światła niebieskiego jest uważane za czynnik powodujący uszkodzenie siatkówki znane lepiej jako zwyrodnienie plamki żółtej (ang. *Age-related Macular Degeneration - AMD*) [6].

Badania nad soczewkami wewnątrzgałkowymi sprowadzały się dotychczas w dużej mierze do sprawdzania ich biokompatybilności [7] oraz prawidłowego ułożenia w oku po zabiegu implantacji [8]. Prowadzone były również badania dotyczące wpływu światła UV na soczewki [9], jednak metody badawcze wykorzystane w tym celu nie uwzględniały

oceny ewentualnego zdestabilizowania struktury wewnętrznej soczewki pod wpływem oddziaływania tego typu czynnika. Aby sprawdzić stabilność struktury wewnętrznej oraz powierzchni materiału, należy posłużyć się precyzyjnymi narzędziami badawczymi. Przykładami takich narzędzi są elektronowa mikroskopia skaningowa (ang. *Scanning Electron Microscopy - SEM*), a także mikroskopia sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy - AFM*). Obie metody wykorzystano do badania uszkodzeń powierzchni implantów wewnątrzgałkowych, poddanych działaniu światła laserowego [10]. Innym bardzo pomocnym narzędziem może być spektroskopia czasów życia pozytonów (ang. *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy - PALS*), którą zastosowano już przy badaniu hydrofilowych soczewek wewnątrzgałkowych z zaobserwowanym zwapnieniem struktury wewnętrznej [11] oraz przy badaniu materiałów z funkcją uwalniania leków przeciwzapalnych [12]. Metoda PALS, oprócz badania zmian wywołanych domieszkowaniem struktury

wewnętrznej materiału, może również dawać informacje na temat zmian strukturalnych pod wpływem działania czynnika zewnętrznego, takiego jak UV. Ponieważ jest to metoda porównawcza, należałoby w pierwszej kolejności przeprowadzić wstępną analizę struktur wewnętrznych materiałów soczewek pod względem stopnia zdefektowania, a dopiero w dalszej kolejności dokonać pomiarów na materiałach poddanych działaniu UV.

W metodzie PALS wykorzystuje się oddziaływanie pozytonów z defektami strukturalnymi badanego materiału, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie parametrów opisujących te defekty. Głównym parametrem, jaki uzyskuje się w pomiarze jest czas życia pozytonu w próbce, czyli czas liczony pomiędzy powstaniem pozytonu w źródle promieniotwórczym, a jego anihilacją w strukturze wewnętrznej materiału. Aby oddziaływanie pozytonu z defektami struktury było możliwe, pozyton o energii kilkuset keV musi uzyskać energię drgań termicznych atomów. Dzieje się tak na skutek zjawiska termalizacji, które polega na licznych zderzeniach nieelastycznych pozytonu z elementami struktury materiału badanego [13]. Czas życia stermalizowanego pozytonu zależy od gęstości elektronowej w danym miejscu struktury wewnętrznej ośrodka, czyli od tego, jak szybko pozyton jest w stanie napotkać na swojej drodze elektron, z którym zanihiluje. Z tego też względu można wyróżnić kilka rodzajów centrów anihilacji pozytonu, który może anihilować w badanym materiale swobodnie do dwóch kwantów  $\gamma$  w materiale litym (pozbawionym defektów), a także może zostać wychwycony przez pułapkę pozytonową (defekty punktowe, skupiska defektów punktowych). Czasy anihilacji w wyżej wymienionych centrach anihilacji są dłuższe dla defektów, ponieważ w tego typu miejscach występuje mniejsze prawdopodobieństwo napotkania elektronu. Powyższy opis anihilacji pozytonów w metodzie PALS ma zastosowanie głównie przy badaniu kryształów (metale, półprzewodniki). Przy badaniu materiałów amorficznych dochodzi również możliwości tworzenia się w strukturze wewnętrznej materiału stanów związanych par pozyton-elektron, zwanych pozytem. Ze względu na wzajemne ułożenie spinów obu cząstek, można wyróżnić stan singletowy, zwany parapozytem (p-Ps) oraz stan trypletowy, zwany ortopozytem

(o-Ps). W pierwszym przypadku ułożenie spinów jest antyrównoległe, natomiast w drugim równoległe. W związku z wartością całkowitego momentu pędu p-Ps i o-Ps, która w pierwszym przypadku jest równa zero  $L=0$ , natomiast w drugim jeden  $L=1$ , można wyciągnąć wniosek, że tworzenie się pozytu w ośrodkach molekularnych ma miejsce w proporcjach 3:1 na korzyść o-Ps. Należy dodać, że p-Ps anihiluje do dwóch kwantów  $\gamma$  po czasie ok. 125 ps w dowolnym ośrodku, z kolei o-Ps anihiluje w próżni do trzech kwantów  $\gamma$  po czasie 142 ns. W ośrodku materialnym czas życia o-Ps jest znacznie krótszy (kilka ns) i zależy od upakowania struktury wewnętrznej. Skrócenie czasu życia o-Ps jest wywołane procesem gaszenia *pick-off*, dzięki któremu anihilacja następuje do dwóch kwantów  $\gamma$ . Tworzenie się o-Ps w ośrodkach molekularnych jest możliwe w dużych pustych przestrzeniach, tzw. swobodnych objętościach [14].

W wyniku pomiarów PALS uzyskuje się widma czasów życia pozytonów, które następnie poddaje się analizie numerycznej w celu rozłożenia na składowe. W przypadku materiałów amorficznych, takich jak polimery, otrzymuje się trzy a nawet cztery składowe czasów życia pozytonów [15]. Składowa, charakteryzująca się najkrótszym czasem życia, jest przypisana anihilacji swobodnej pozytonu oraz anihilacji p-Ps. Jest zatem parametrem mieszanym. Często przy badaniu polimerów stosuje się jednak procedurę rozkładu widma, w której zakłada się, że pierwsza składowa odnosi się jedynie do anihilacji p-Ps. Uzyskane wyniki rozkładu prowadzą się wtedy jedynie do interpretacji najdłuższej składowej czasów życia pozytonów z pominięciem pierwszych dwóch składowych. Składowa o pośrednim czasie życia jest składową odpowiedzialną za anihilację pozytonów w pułapkach pozytonowych typu multiwakans. Składowe, którym przypisane są najdłuższe czasy życia, większe od pozostałych o rząd wielkości, są odpowiedzialne za pułpkowanie o-Ps przez swobodne objętości. W rezultacie rozkładu, wraz z czasami życia dla poszczególnych składowych, uzyskuje się także odpowiadające im intensywności. Jedynie czas życia trzeciej składowej wraz z jej natężeniem można uważać zarówno za parametr matematyczny rozkładu, jak i za parametr fizyczny. Znając czas życia o-Ps i jego intensywność można stwierdzić, jak

duże są swobodne objętości i jak duża jest ich koncentracja. Aby wyciągnąć więcej informacji z rozkładu widma dla pierwszych dwóch składowych należy posłużyć się odpowiednim modelem obliczeniowym, którym jest model dwustanowy. Model ten znalazł już zastosowanie w obliczaniu parametrów centrów anihilacji pozytonu w polimerach [16], a poszczególne parametry centrów opisuje za pomocą przedstawionych poniżej równań:

$$\tau_b = \frac{I_1 + I_2}{\frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}} \quad (1)$$

$$\tau_{av} = \frac{\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2}{I_1 + I_2} \quad (2)$$

$$\kappa_d = \frac{I_2}{I_1} \left( \frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_2} \right) \quad (3)$$

gdzie:

$\tau_b$  - anihilacja pozytonu w litym materiale,  
 $\tau_{av}$  - średni czas życia pozytonu w próbce,  
 $\kappa_d$  - szybkość wychwytu pozytonu przez pułapki pozytonowe.

Do uzupełnienia modelu dwustanowego podaje się również parametry  $\tau_2 - \tau_b$  oraz  $\tau_2 / \tau_b$ , które są związane z rozmiarami oraz naturą defektów. Z trzeciej składowej i jej natężenia można jakościowo wyciągnąć wniosek o wielkości i koncentracji swobodnych objętości w badanym materiale. Aby obliczyć konkretne wartości dla tych parametrów korzysta się z modelu Tao-Eldrupa [17, 18, 19]. W modelu tym założono, że o-Ps jest pułapkowy w sferycznych swobodnych objętościach ograniczonych nieskończoną barierą potencjału. Na ścianach studni potencjału znajduje się warstwa elektronów o grubości  $\Delta R$ , z którymi o-Ps może oddziaływać, co prowadzi do procesu *pick-off* i anihilacji. Najważniejszym założeniem modelu Tao-Eldrupa jest zależność czasu życia o-Ps od promienia swobodnej objętości. Im większy promień tym dłużej o-Ps może przebywać w swobodnej objętości bez oddziaływania z jej ściankami. Zależność tę można przedstawić następująco:

$$\tau_{o-Ps} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left( \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1}, \quad (4)$$

gdzie:

$R$  – promień swobodnej objętości,

$\Delta R = 0,166$  nm - grubość warstwy elektronów.

Wyznaczając promień można w dalszej kolejności obliczyć objętość sferycznej swobodnej objętości z prostej zależności geometrycznej:

$$V_f = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (5)$$

Znając objętość sfery można następnie wyznaczyć frakcję swobodnych objętości, korzystając z poniższego wzoru:

$$f_V = C V_f I_3 \quad (6)$$

gdzie:

$C = 0,0018$  - empirycznie wyznaczany parametr [20],

$I_3$  - natężenie składowej o-Ps.

W poniższej pracy zastosowano metodę PALS oraz modele dwustanowy i Tao-Eldrupa do wyznaczenia podstawowych parametrów, opisujących centra anihilacji pozytonów w materiałach stosowanych w chirurgii okulistycznej, jako soczewki wewnątrzgałkowe. Badania były wstępną analizą struktur wewnętrznych materiałów.

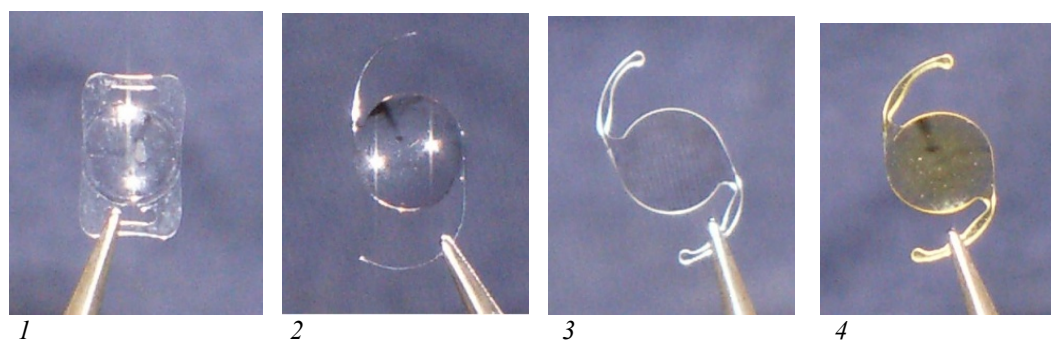
## Material i metody

Analizę struktur wewnętrznych materiałów polimerowych przeprowadzono na fabrycznie nowych soczewkach wewnątrzgałkowych, które zostały dostarczone przez firmy Oculentis oraz Alcon. Pomiar przeprowadzono na czterech modelach soczewek wewnątrzgałkowych, którymi były LS-313 MF30, MZ60BD, SA60AT oraz SN60AT (tabela 1). Pierwszy model jest soczewką wyprodukowaną przez firmę Oculentis, natomiast trzy pozostałe przez firmę Alcon.

Wszystkie soczewki zostały stworzone na bazie polimerów akrylowych, przy czym struktura wewnętrzna materiału Oculentisa jest hydrofilowa, a materiałów Alcona hydrofobowa. Ponadto, wszystkie modele soczewek, oprócz MZ60BD, są materiałami elastycznymi. Próbkę charakteryzują się średnicą 6 mm oraz grubością 0,5-1 mm. Informacje dotyczące badanych materiałów zostały zebrane w tabeli 1. Na rys. 2 przedstawiono fotografie poddanych analizie modeli soczewek.

Tabela 1. Podstawowe informacje dotyczące badanych materiałów.

| Próbka      | Producent | Materiał          | Skład  | Grubość | Średnica |
|-------------|-----------|-------------------|--|---------|----------|
| LS-313 MF30 | Oculentis | HydroSmart®       | Kopolimer zawierający akrylany   | 0,7 mm  | 6 mm     |
| MZ60BD      | Alcon     | PMMA UV absorbing | Polimetakrylan metylu  | 1 mm    | 6 mm     |
| SA60AT      | Alcon     | AcrySof®          | akrylan feniloetylowy, metakrylan feniloetylowy                          | 0,5 mm  | 6 mm     |
| SN60AT      | Alcon     | AcrySof®          | akrylan feniloetylowy, metakrylan feniloetylowy, chromofor światła nieb. | 0,5 mm  | 6 mm     |



Rys. 2. Fotografie badanych modeli soczewek wewnątrzgałkowych: 1 - LS-313 MF30; 2 - MZ60BD; 3 - SA60AT; 4 - SN60AT.

Pomiarów dokonano za pomocą spektrometru czasów życia pozytonów produkcji firmy Ortec. Spektrometr został zastosowany w konfiguracji start-stop. Zdolność rozdzielcza aparatury, ustalona za pomocą źródła kobaltu  $^{60}\text{Co}$ , wyniosła 300 ps. Źródłem pozytonów był izotop sodu  $^{22}\text{Na}$  o aktywności  $4 \cdot 10^5$  Bq. Soczewka LS-313 MF30 została osuszona przed włożeniem do aparatury. W przypadku pozostałych soczewek nie było to konieczne.

## Wyniki

Efektom przeprowadzonych pomiarów było uzyskanie widm czasów życia pozytonów. Dla

każdej próbki pomiary przeprowadzono 4-5 razy w celu stwierdzenia powtarzalności uzyskiwanych wyników. Każde otrzymane widmo zawierało  $2 \cdot 3 \cdot 10^6$  zliczeń. Następnie, uzyskane widma poddano analizie numerycznej za pomocą programu LT9 [21] w celu rozkładu do trzech składowych czasów życia.

W tabeli 2 zebrano wyniki rozkładu widm czasów życia pozytonów dla wszystkich próbek. W tabeli 3 zestawione zostały wyniki obliczeń modelu dwustanowego i modelu Tao-Eldrupa.

Tabela 2. Wyniki rozkładu widm czasów życia pozytonów dla badanych próbek.

| Próbka       | $\tau_1$ [ns]     | $I_1$ [%]        | $\tau_2$ [ns]     | $I_2$ [%]        | $\tau_3$ [ns]     | $I_3$ [%]        |
|--------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| LS-313 MF30  | $0,274 \pm 0,012$ | $54,7 \pm 1,25$  | $0,534 \pm 0,006$ | $27,8 \pm 0,29$  | $1,942 \pm 0,006$ | $17,58 \pm 0,98$ |
| MZ60BD       | $0,338 \pm 0,005$ | $67,65 \pm 0,62$ | $0,912 \pm 0,042$ | $11,01 \pm 0,48$ | $2,048 \pm 0,013$ | $21,37 \pm 0,49$ |
| MZ60BD-fixed | 0,125             | $8,9 \pm 0,42$   | $0,383 \pm 0,005$ | $65,46 \pm 0,42$ | $1,909 \pm 0,006$ | $25,65 \pm 0,10$ |
| SA60AT       | $0,289 \pm 0,005$ | $65,43 \pm 0,41$ | $0,743 \pm 0,013$ | $13,05 \pm 0,34$ | $2,191 \pm 0,006$ | $21,53 \pm 0,11$ |
| SN60AT       | $0,287 \pm 0,005$ | $64,1 \pm 0,26$  | $0,739 \pm 0,016$ | $14,02 \pm 0,11$ | $2,186 \pm 0,009$ | $21,89 \pm 0,21$ |

Tabela 3. Wyniki obliczeń z zastosowaniem modeli dwustanowego i Tao-Eldrupa.

| Próbka       | $\tau_{av}$ [ns]                        | $\tau_b$ [ns] | $\kappa_d$ [ns <sup>-1</sup> ] | $\tau_2 - \tau_b$ [ns] | $\tau_2 / \tau_b$ | $R$ [nm] | $V_f$ [10 <sup>-30</sup> nm <sup>3</sup> ] | $f_V$ [a.u.] |
|--------------|---|---------------|--------------------------------|------------------------|-------------------|----------|--|--------------|
| LS-313 MF30  | 0,362                                   | 0,328         | 0,599                          | 0,206                  | 1,629             | 0,282    | 94   | 2,97         |
| MZ60BD       | 0,418                                   | 0,371         | 0,261                          | 0,541                  | 2,461             | 0,293    | 105  | 4,05         |
| MZ60BD-fixed | Brak informacji o pułapkowaniu pozytonu |               |                                |                        |                   | 0,279    | 91   | 4,20         |
| SA60AT       | 0,364                                   | 0,322         | 0,352                          | 0,421                  | 2,310             | 0,305    | 119  | 4,61         |
| SN60AT       | 0,368                                   | 0,322         | 0,382                          | 0,417                  | 2,292             | 0,305    | 119  | 4,68         |

Z przedstawionych w tabelach wyników widać, że dla próbki sztywnej MZ60BD zastosowano dwie metody rozkładu na składowe. W pierwszym przypadku założono, że pierwsza składowa widma zawiera w sobie informacje o anihilacji swobodnej pozytonu i p-Ps, natomiast w drugim przypadku przyjęto dla pierwszej składowej jedynie anihilację p-Ps. Metodę drugą zastosowano ze względu na znacznie odbiegający od modelu anihilacji pozytonów w ciele stałym czas życia drugiej składowej, który wyniósł niemal 1 ns. Można zatem sądzić, że jest to parametr mieszany dla pułapkowania pozytonu oraz o-Ps. Po zastosowaniu rozkładu z ustaloną wartością pierwszej składowej równą 0,125 ps widać, że uśredniony został czas życia o-Ps. Druga składowa uzyskała z kolei wartość teoretyczną, jednak nadal pozostaje parametrem mieszanym i nie da się do niej zastosować modelu dwustanowego. Niemniej jednak wyniki uzyskane w ten sposób są zgodne z wynikami uzyskiwanymi przez innych autorów dla PMMA [22]. Dla pozostałych próbek rozkład do trzech składowych dał wyniki satysfakcjonujące.

## Dyskusja

Z zaprezentowanych w tabeli 2 wyników widać, że czasy życia pozytonów w przypadku materiału hydrofilowego są mniejsze niż dla materiałów hydrofobowych. W przypadku dwóch pierwszych składowych może to świadczyć o większej koncentracji centrów anihilacji w tego typu materiałach. Dla trzeciej składowej oznacza to, że rozmiary swobodnych objętości są mniejsze. Ponadto, parametr  $I_3$ , który jest związany z koncentracją swobodnych objętości jest mniejszy o kilka procent dla materiałów hydrofilowych, a zatem koncentracja wolnych objętości jest w tym przypadku mniejsza. Dokładniej pokazuje to zastosowanie modelu dwustanowego i modelu Tao-Eldrupa. Tempo wychwytu pozytonów  $\kappa_d$

jest zdecydowanie największe dla materiału hydrofilowego, co wskazuje na większą koncentrację pułapek pozytonowych w tym materiale. Z kolei najmniejszą koncentracją tego typu defektów charakteryzuje się materiał sztywny na bazie PMMA. Patrząc na parametry  $\tau_2 - \tau_b$  i  $\tau_2 / \tau_b$  można zauważyć, że defekty wychwytyjące pozytony w materiale hydrofilowym mają także mniejsze w porównaniu do materiałów hydrofobowych rozmiary. Wyniki uzyskane dla parametru  $\tau_b$  pokazują, że modyfikacja polimerów akrylowych grupami hydroksylowymi oraz fenylowymi prowadzi do przyspieszenia procesu anihilacji, co można tłumaczyć zwiększeniem ilości centrów anihilacji w litym materiale. Materiał staje się dzięki takiej modyfikacji bardziej upakowany. Jeżeli chodzi o rozpatrywanie modelu Tao-Eldrupa, to widać, że większe czasy życia oraz intensywność trzeciej składowej przekładają się na większe promienie oraz na większą koncentrację  $f_V$  swobodnych objętości w materiałach hydrofobowych.

Przeprowadzone badania wskazują zatem na różnice w strukturach wewnętrznych materiałów hydrofilowych oraz hydrofobowych. Widać, że struktura materiałów hydrofilowych jest bardziej upakowana niż materiałów hydrofobowych, ponieważ zawiera dużą koncentrację pułapek pozytonów o mniejszych rozmiarach oraz mniejszą koncentrację swobodnych objętości, które mają małe rozmiary. Może mieć to odzwierciedlenie we własnościach mechanicznych, a konkretnie w szybkości rozwijania się materiałów elastycznych. Materiały hydrofobowe, które mają większą koncentrację dużych swobodnych objętości mogą się rozwijać wolniej, natomiast materiały hydrofilowe, gdzie przeważa występowanie mniejszych pułapek pozytonowych, rozwijają się szybciej.

Jeżeli chodzi o modyfikację struktury elastycznego materiału hydrofobowego, to da się zauważyć niewielki wpływ modyfikacji

struktury na tempo wychwytu pozytonu przez pułapki pozytonowe. Z parametru  $\tau_b$  można wywnioskować, że chromofor jest modyfikacją polegającą na dołączeniu do łańcucha polimeru grup funkcyjnych absorbujących światło niebieskie. Dla pozostałych parametrów nie widać, bądź są bardzo znikome różnice otrzymane na drodze pomiarów. Nie da się zatem fizycznie wytłumaczyć tych różnic i można uznać, że domieszkowanie struktury chromoforami światła niebieskiego prawie wcale nie wpływa na własności mechaniczne materiałów.

### Podsumowanie

W pracy dokonano analizy wstępnej struktur wewnętrznych soczewek wewnątrzgałkowych, stosowanych w chirurgii okulistycznej za pomocą metody czasów życia pozytonów. Analiza wykazała wyraźne różnice w strukturach defektów pomiędzy materiałami hydrofilowymi oraz hydrofobowymi. Dzięki przeprowadzonym pomiarom można stwierdzić, że

materiały hydrofilowe charakteryzują się występowaniem większej koncentracji pułapek pozytonowych niż materiały hydrofobowe. W dodatku rozmiary tego typu defektów w materiałach hydrofilowych są mniejsze niż w materiałach hydrofobowych. Analiza swobodnych objętości wykazała również, że materiały hydrofilowe zawierają mniejszą koncentrację oraz rozmiary swobodnych objętości. Uzyskane wyniki mogą wskazywać na odmienne własności mechaniczne elastycznych materiałów hydrofilowych i hydrofobowych, które przejawiają się w szybkości rozwijania się tych materiałów. Okazuje się, że materiały o bardziej upakowanej strukturze wewnętrznej mogą charakteryzować się szybszym rozwijaniem się materiału po zabiegu implantacji. Ponadto, zauważono, że modyfikacja struktury materiału hydrofobowego chromoforami światła niebieskiego wpływa nieznacznie na parametry struktury wewnętrznej i uzyskane różnice nie są w stanie w znaczny sposób zmienić własności mechanicznych materiału.

### Literatura

1. Kondyurin, A., Bilek, M., Ion beam treatment of polymers. Application aspects from medicine to space, Elsevier, 2008.
2. Schwiegerling, J., Intraocular lenses. Handbook of optics, The McGraw-Hill, Ed. 3, 2010.
3. Modjarrad, K., Ebnesajjad, S., Polymeric biomaterials, Handbook of polymer application in medicine and medical devices, Elsevier, 2014.
4. McIntyre, S., Werner, L., Mamalis, N., Hydrophobic acrylic IOLs: a primer, *Cataract & refractive surgery today Europe*, 2011, march, pp. 39-44.
5. de Gruijl, F.R., van der Leun, J.C., Environment and health: 3. Ozone depletion and ultraviolet radiation, *CMAJ*, 2000, 163(7), pp. 851-855.
6. Cuthbertson, F.M., Peirson, S.N., Wulff, K., Foster, R.G., Downes, S.M., 2009 Blue light filtering intraocular lenses: Review of potential benefits and side effects, *J. Cataract Refract. Surg.*, 2009, 35, pp. 1281-1297.
7. Ahmed, R., Ghayoor, I., Malik, M.M., Tabssum, G., Ahmed, F., Comparison between acrylic hydrophilic and acrylic hydrophobic intraocular lens after phacoemulsification, *Pak. J. Ophthalmol*, 2011, 27, pp. 195-199.
8. Nagy, Z.Z., Kranitz, K., Takacs, A.I., Mihaltz, K., Kovacs, I., Knorz, M.C., Comparison of intraocular lens decentration parameters after femtosecond and manual capsulotomies, *J. Refract. Surg.*, 2011, 27(8), pp. 564-569.
9. Werner, L., Abdel-Aziz, S., Cutler Peck, C., Monson, B., Espandar, L., Zaugg, B., Stringham, J., Wilcox, C., Mamalis, N., Accelerated 20-year sunlight exposure simulation of a photochromic fooldable intraocular lens in a rabbit model, *J. Cataract Refract. Surg.*, 2011, 37(2), pp. 378-385.
10. Spyratou, E., Asproudis, I., Tsoutsis, D., Bacharis, C., Moutsouris, K., Makropoulou, M., Serafetinides, A.A., UV laser ablation of intraocular lenses: SEM and AFM microscopy examination of the biomaterial surface, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, 256, pp. 2539-2545.
11. Ramani, R., Perihar, J.K.S., Ranganathaiah, C., Awasthi, P., Alam, S., Mathur, G.N., Free volume study on calcification process in an intraocular lens after cataract surgery, *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 2005, 75B, pp. 221-227.

12. Ferreira Marques, M.F., Gordo, P.M., Lopes Gil, C., Kajcsos, Zs., Gil, M.H., Mariz, M.J., de Lima, A.P., Positron lifetime studies in vinyl polymers of medical importance, *Radiat. Phys. Chem.*, 2003, 68, pp. 485-488.
13. Dryzek, J., Charakterystyka procesu anihilacji pozytonów w fazie skondensowanej. Wyd. UJ, Kraków, 2005.
14. Kobayashi, Y., Ito, K., Oka, T., Hirata, K., Positronium chemistry in porous materials, *Radiat. Phys. Chem.*, 2007, 76, pp. 224-230.
15. Jasińska, B., Badanie ośrodków porowatych metodą anihilacji pozytonów, Wyd. UMCS, Lublin, 2005.
16. Boyko, O., Shpotyuk, Y., Filipecki, J., Positron annihilation lifetime study of extended defects in semiconductor glasses and polymers, *Phys. Status Solidi C.*, 2013, 1, pp. 121-124.
17. Tao, S.J., Positronium annihilation in molecular substances, *J. Chem. Phys.*, 1972, 56 (11), pp. 5499-5510.
18. Eldrup, M., Lightbody, D., Sherwood, J.N., 1981. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid, *Chem. Phys.*, 1981, 63, pp. 51-58.
19. Liao, K.S., Chen, H., Awad, S., Yuan, J.P., Hung, W.S., Lee, K.R., Lai, J.Y., Hu, C.C., Jean, Y.C., Determination of free volume properties in polymers without orthopositronium components in positron annihilation lifetime spectroscopy, *Macromolecules*, 2011, 44, pp. 6818-6826.
20. Pethrick, R.A., Positron annihilation - a probe for nanoscale voids and free volume? *Prog. Polym. Sci.*, 1997, 22, pp. 1-47.
21. Kansy, J., Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 1996, pp. 374(2): 235-244.
22. Dlubek, G., Taesler, C., Pompe, G., Pionteck, J., Petters, K., Redmann, F., Krause-Rehberg, R., Interdiffusion in a particle matrix system of two miscible polymers: an investigation by positron annihilation lifetime spectroscopy and differential scanning calorimetry, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 84, pp. 654-664.

*Autor pracy dziękuje firmom Oculentis oraz Alcon za udostępnienie soczewek wewnątrzgąlkowych, które posłużyły jako materiał badawczy*