

Karakterizacija nanofotoničnih mekih kontaktnih sočiva na bazi poli(2-hidroksietil-metakrilata) i fulerena

Aleksandra D. Debeljković, Lidija R. Matija, Đuro Lj. Koruga

Univerzitet u Beogradu, NanoLab, Mašinski fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

U ovom radu predstavljeno je uporedno ispitivanje karakteristika baznog i novog nanofotoničnog materijala koji je dobijen inkorporiranjem nanomaterijala u bazni materijal za meka kontaktna sočiva. Bazni (SL38) i nanofotonični materijal (SL38-A) za meka kontaktna sočiva dobijeni su radikalnom polimerizacijom 2-hidroksietil-metakrilata, odnosno 2-hidroksietil-metakrilata i fulerena koja je izvedena po tehnologiji i u proizvodnim laboratorijama kompanije Soleko (Milano, Italija). Fulereni su dodati zbog apsorpcionih transmisionih karakteristika u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom spektru. Od dobijenih materijala napravljena su meka kontaktna sočiva u kompaniji Optix (Beograd, Srbija). Izračunati su parametri mreže, urađena je SEM analiza i merene su optičke karakteristike ispitivanih mekih kontaktnih sočiva. Utvrđeno je da transport tečnosti kroz hidrogel prati Fikov zakon i da bazni i nanofotonični materijal spadaju u grupu neporoznih hidrogelova. Dobijeni rezultati pokazuju bolja optička svojstva sintetisanih nanofotoničnih mekih kontaktnih sočiva u poređenju sa baznim sočivom.

Ključne reči: nanofotonična meka kontaktna sočiva, PHEMA, fulereni, optička snaga.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Hidrogelovi su slabo umreženi hidrofilni polimeri sposobni da apsorbuju velike količine vode ili bioloških fluida, pri čemu bubre, ali se ne rastvaraju [1,2]. Kao takvi, hidrogelovi imaju primenu u biomedicini odnosno kod kontaktnih sočiva i za kontrolisano otpuštanje aktivnih supstanci. Jedan od najčešće korišćenih hidrogelova za izradu kontaktnih sočiva je poli(2-hidroksietil-metakrilat), PHEMA, koji služi kao osnovna komponenta u mekim kontaktnim sočivima. Utvrđeno je da je biokompatibilnost ovog materijala odraz sadržaja vode, kiseonika, permeabilnosti i kvašenja površine [3–5].

Sočiva se mogu sintetisati tako da sadrže optimalnu količinu vode odnosno bioloških fluida u vodenoj sredini, da imaju odgovarajuća mehanička svojstva, propustljivost za kiseonik, biokompatibilnost, stabilnost oblika i mekoću sličnu onoj koju poseduju meka tkiva [6–8]. Brojna su istraživanja [9–14] koja za cilj imaju razvoj i unapređenje karakteristika materijala za meka kontaktna sočiva, a sve sa svrhom postizanja što kvalitetnije korekcije vida, veće udobnosti nošenja, obezbeđivanja dovoljne količine kiseonika za rožnjaču i sve manje medicinskih komplikacija pri nošenju mekih kontaktnih sočiva.

Takođe, u oblasti optike i materijala za meka kontaktna sočiva, potrebno je da se razvije novi materijal koji bi posle obrade trebalo da poboljša optička svojstva transmisije vidljive i blisko vidljive svetlosti.

Prepiska: A.D. Debeljković, NanoLab, Mašinski fakultet, Kraljice Marije 16, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: adebeljkovic@mas.bg.ac.rs

Rad primljen: 31. avgust, 2012

Rad prihvaćen: 5. februar, 2013

Polimeri

NAUČNI RAD

UDK 617.7–089.243:678:54

Hem. Ind. 67 (6) 861–870 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120830019D

Jedan od načina koji može da se iskoristi za poboljšanje karakteristika materijala za meka kontaktna sočiva jeste primena nanotehnologija. Nanotehnologije se već dve decenije najčešće koriste u naučnim oblastima kao što su elektronika, primenjena fizika i inženjerstvo. U ovim oblastima pokazale su ogroman napredak, međutim, u biomedicini i farmaciji njihove mogućnosti tek treba istraživati. Tokom poslednjih nekoliko decenija polimeri modifikovani nanočesticama su od posebnog interesa za istraživanje i razvoj materijala za izradu kontaktnih sočiva [4].

Kada se nekom optičkom materijalu doda nanomaterijal u procentu koji značajno menja optička svojstva baznog materijala, dobija se nanofotonični materijal. Nanofotonični materijali sa ugrađenim C₆₀ daju različita optička svojstva jer ikosaedarska grupa ima više simetrijskih elemenata koji određuju sopstvene energetske vrednosti (T_{1u}, T_{2u},...) nanofotoničnog materijala.

Veliki broj radova predstavlja rezultate istraživanja i eksperimenata u domenu inkorporiranja fulerena u strukturu polimera [15–18]. Fuleren je molekul koji sadrži 60 atoma ugljenika koji su raspoređeni po površini sfere u pentagone (12) i heksagone (20). Kao individualni molekul, C₆₀ je čvršći od dijamanta, međutim, kada kristališe, kristalna rešetka mu je meka skoro kao kod grafita. Iako vrlo stabilan, molekul C₆₀ lako reaguje, tako da je danas poznato više od 6500 potpuno novih jedinjenja na bazi ovog molekula. Molekul C₆₀ ima značajne mogućnosti primene koje se očekuju u narednim decenijama [19,20].

Međutim, nije poznato da su rađena istraživanja i objavljeni rezultati koji se bave sintezom i karakteri-

zacijom mekih kontaktnih sočiva sa fulerenima u strukturi materijala. Inkorporiranjem fulerena može se uticati na optička svojstva materijala što ih čini veoma interesantnim za ispitivanja. Fulereni manje propuštaju svetlost u domenu ultraljubičastog, plavog i infracrvenog spektra, koji oštećuju očno tkivo, dok je u oblasti zelenog i žutog spektra propuštanje svetlosti veće, što odgovara ljudskom oku.

Do sada su samo ispitivana gas-propusna kontaktna sočiva na bazi poli (metil metakrilata), PMMA, sa inkorporiranim fulerenom. Stamenković i saradnici [21,22] su pokazali da su optičke i mehaničke karakteristike nanofotoničnih materijala na bazi PMMA i fulerena (transmitivnost talasnih dužina vidljivog spektra u skladu sa spektralnom efikasnošću oka, zaštita od ultraljubičastog i infracrvenog zračenja, zaštita od ljubičasto-plavog dela vidljivog spektra, kvašenja površine i kvaliteta obrađenih površina-hrapavost) značajno poboljšane ugradnjom fulerena u sočivo na bazi PMMA.

Cilj ovog rada je da se uporedno ispituju svojstva baznog i nanofotoničnog materijala, koji su sintetisani u kompaniji Soleko (Milano, Italija). Bazni (SL38) i nanofotonični materijal (SL38-A) za meka kontaktna sočiva dobijeni su radikalnom polimerizacijom 2-hidroksietil-metakrilata odnosno 2-hidroksietil-metakrilata i fulerena. Od dobijenih materijala napravljena su meka kontaktna sočiva u kompaniji Optix (Beograd, Srbija). Ispitano je bubrenje baznog i nanofotoničnog materijala u puferskom rastvoru pH vrednosti 7,3. Na osnovu dobijenih rezultata izračunati su parametri mreže, molarna masa između dve tačke umreženja i veličina pora. Urađene su mikrofografije skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), određene su i optička snaga i mape defekata ispitivanih uzoraka mekih kontaktnih sočiva.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal

Materijali su dobijeni na osnovu ugovora o naučno-tehničko-poslovnoj saradnji između kompanija Optix (Beograd, Srbija) i Soleko (Milano, Italija) sa Mašinskim fakultetom Univerziteta u Beogradu. Polimerizacija novih nanofotoničnih materijala za meka kontaktna sočiva izvedena je po tehnologiji i u proizvodnim laboratorijama kompanije Soleko (Milano, Italija). U njihov bazni materijal za meka kontaktna sočiva, SL38, koji se dobija radikalnom polimerizacijom 2-hidroksietil-metakrilata, dodat je fuleren kako bi se dobio nanofotonični materijal, SL38-A. U reakciji polimerizacije korišćen je 2-hidroksietil-metakrilat, HEMA, (Sigma Aldrich, ≥99%) kao monomer, etilen-glikol-dimetakrilat (Sigma Aldrich, 98 %) je upotrebljen kao umreživač, fuleren C₆₀ (MER Corporation, SAD, ≥99%), a kao inicijator je korišćen benzoil-peroksid (Sigma Aldrich, 75%). Od dobijenih materijala napravljena su meka kontaktna sočiva.

Za ispitivanje bubrenja, parametara mreže i SEM analize korišćeni su bazni i nanofotonični materijal za meka kontaktna sočiva, dok su za određivanje optičke snage i mape defekata korišćena na strugu obrađena bazna i nanofotonična meka kontaktna sočiva. Gustina baznog i nanofotoničnog materijala je određena piknometrom.

Sintetisani materijali su u obliku diska dimenzija: SL38 ($R = 12,16$ mm, $h = 3,83$ mm) i SL38-A ($R = 12,50$ mm, $h = 3,73$ mm). Za bubrenje korišćen je puferski rastvor (pH 7,3) sastava: natrijum-hlorid (Sigma Aldrich, BioXtra, ≥99.5%), borna kiselina (Sigma Aldrich, 4%) i borax – dinatrijum-tetraborat (Sigma Aldrich, 50 g/l).

Karakterizacija

Bubrenje hidrogelova

Suvi, izmereni uzorci su potopljani u 50 ml puferskog rastvora pH vrednosti 7,3 (pH vrednost suznog filma). Prosečna masa SL38 iznosila je 0,1055 g, dok je za SL38-A iznosila 0,1155 g. Proces bubrenja je praćen gravimetrijski na 25 °C. U određenim vremenskim intervalima, gelovi su vađeni iz rastvora i nakon odstranjivanja viška pufera sa površine gela, merena je masa nabubrelog gela, a stepen bubrenja, q_t , je računat prema jednačini [23–25] :

$$q_t = (m_t/m_0) \quad (1)$$

gde je m_0 - masa suvog uzorka, m_t - masa nabubrelog gela u trenutku t .

Ravnotežni stepen bubrenja, q_e , je određen kao odnos mase nabubrelog gela nakon dostizanja ravnoteže i mase suvog uzorka:

$$q_e = m_e/m_0 \quad (2)$$

gde je: m_e - masa nabubrelog gela po dostizanju ravnoteže.

Dobijeni eksperimentalni rezultati predstavljaju srednju vrednost tri nezavisna merenja.

Skenirajuća elektronska mikroskopija

Ispitivanja su izvedena na elektronskom mikroskopu Tescan Mira 3XMU (Tescan, Republika Češka). Pre snimanja uzorci sintetisanih materijala u obliku diska su potopljani u tečni azot da bi se izbegle deformacije prilikom loma. Nakon toga su uzorci stavljeni u evaporator Polaron SC502 (Fisons Instruments, England) kako bi se metalizirali pomoću platine.

Optička snaga

Ispitivanja optičke snage izvršena su na topografu optičke snage, uređaju Rotlex® CONTEST Plus (Intra-Ocular Lens analyzer, Izrael). Specifikacija Rotlex uređaja: opseg, -30 do +30 D, rezolucija, 0,01 D, tačnost, 0,5%, cilindar, do 6 D i vreme merenja, 4 s.

Merenja optičke snage su izvedena u strogo kontrolisanim uslovima, pod konstantnom kontrolom tem-

perature (25 °C), kontrolom vlažnosti vazduha (do 38%) i kvaliteta samog vazduha.

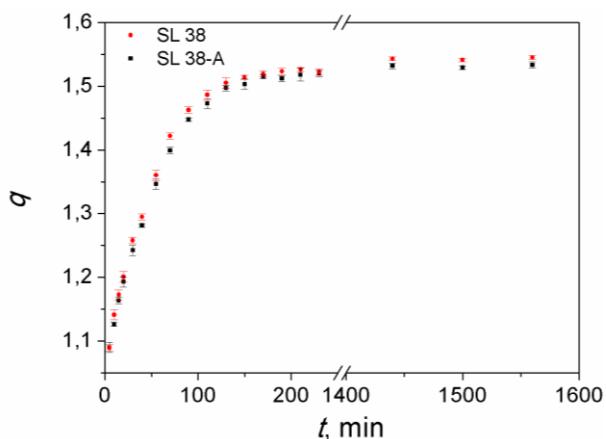
Za oba kontaktna sočiva, SL38 i SL38-A, nominalna tražena snaga je +3,00 D. Indeks prelamanja za oba kontaktna sočiva je $n = 1,4950$. Ova vrednost predstavlja teorijsku vrednost indeksa prelamanja izračunatu u kompaniji Soleko (Milano, Italija). Indeks prelamanja za puferski rastvor pH 7,3 u kiveti je $n = 1,3350$. Sočivo je rađeno sa baznom krivinom kao $r = 8,6$ mm. Debljina sočiva u centru je 0,21 mm. Ispitivana kontaktna sočiva su sferna i sabirna. Merena snaga je računata za prečnik od 7,40 mm. Meka kontaktna sočiva u suvom stanju podležu hidrataciji u puferskom rastvoru pH 7,3, a posle hidratacije idu u autoklav na sterilizaciju. Minimalno vreme za hidrataciju je 2 h na 50 °C.

Proces u autoklavu traje 1 h na 50 °C, dok sterilizacija traje 15 min na 120 °C. Optička snaga mekih kontaktnih sočiva je merena nakon sterilizacije.

REZULTATI I DISKUSIJA

Određivanje ravnotežnog stepena bubrenja

Jedno od najvažnijih svojstava sočiva pri kontaktu sa vodom je bubrenje usled apsorpcije vode, pri čemu im se povećava zapremina. Kada se suv uzorak potopi u vodu, molekuli vode prvo hidratiraju najpolarnije hidrofilne grupe, jonske grupe (ako su prisutne) i grupe koje mogu da obrazuju vodonične veze. Sadržaj vode u mekim kontaktnim sočivima može da dostigne vrednost između 38 i 79%. Apsorbovana voda čini da sočivo bude meko i fleksibilno. Na slici 1 prikazana je vremenska zavisnost stepena bubrenja sintetisanih sočiva na pH 7,3.



Slika 1. Vremenska zavisnost stepena bubrenja materijala za meka kontaktna sočiva SL38 i SL38-A.

Figure 1. Time dependence of swelling of the material for soft contact lenses SL38 and SL38-A.

Sadržaj vode u baznom materijalu, SL38 određen je u kompaniji Soleko (Milano, Italija) i iznosi 38%. Poređenjem krivih bubrenja za uzorak SL38 i SL38-A može se

zaključiti da ugradnjom fulerena u bazni materijal ne dolazi do značajnije promene stepena bubrenja, odnosno sadržaja vode. Na osnovu dobijenog rezultata pretpostavlja se da sintetisani nanofotonični materijal može da obezbedi potrebnu i dovoljnu elastičnost i mekoću sočiva kao i bazni materijal.

Ispitivanje difuzije u baznom i nanofotoničnom materijalu

Poznato je da je difuzija u hidrogelovima povezana sa fizičkim svojstvima mreže i interakcijama između polimera i penetrirajućeg medijuma [24,26]. Kada suv uzorak dođe u kontakt sa vodom molekuli vode difunduju u polimernu mrežu, smeštaju se u prostore između polimernih lanaca i pri tome prouzrokuju njihovo razdvajanje i bubrenje mreže. Praćenje mehanizma transporta vode sa vremenom, do postizanja ravnoteže, se može izvesti primenom sledeće poluempirijske jednačine [27–31]:

$$\frac{w_t}{w_e} = kt^n \quad (3)$$

gde su: w_t – masa apsorbovane vode u trenutku t , w_e – masa apsorbovane vode u stanju ravnoteže, k – konstanta karakteristična za određenu vrstu gela, t – vreme i n – difuzioni eksponent.

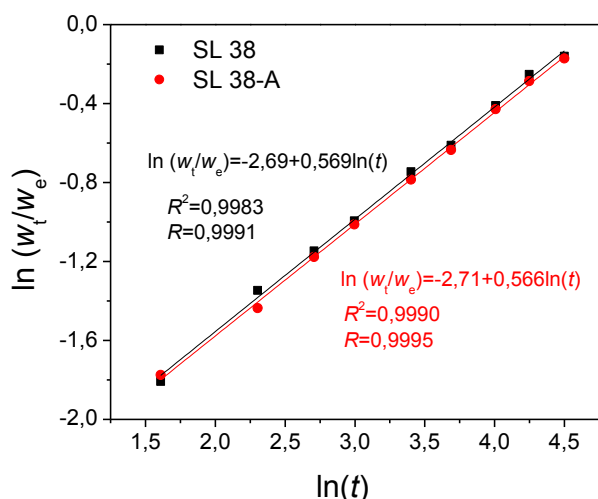
Jednačina (3) važi uz uslov $w_t/w_e < 0,6$.

Na osnovu vrednosti difuzionog eksponenta dobija se informacija o mehanizmu apsorpcije vode. Ukoliko je vrednost difuzionog eksponenta $n \leq 0,5$, transport tečnosti u hidrogel prati Fikov (Fick) zakon, odnosno difuzija vode kontroliše bubrenje, jer je to sporiji proces od relaksacije polimernih lanaca. Kada je $n = 1$ relaksacija polimernih lanaca kontroliše proces bubrenja (tzv. tip II, engl. *case II*). Za vrednosti n u intervalu $0,5 < n < 1$ mehanizam bubrenja ne prati Fikov zakon, a difuzija tečnosti i relaksacija polimernih lanaca kontrolišu proces bubrenja. Za vrednosti $n > 1$ mehanizam odgovara tipu III (engl. *super case II*).

Na slici 2 prikazan je grafik pravolinijske zavisnosti između $\ln(w_t/w_e)$ i $\ln t$.

Vrednosti konstante k i vrednosti eksponenta n za početnu fazu procesa bubrenja materijala za meka kontaktna sočiva izračunate su iz odsečka i nagiba prave, kada je zavisnost stepena bubrenja od proteklog vremena pravolinijska. To je vreme za koje gel apsorbuje 60% od ukupno apsorbovane vode odnosno rastvora. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 1.

Na osnovu ovih podataka može se zaključiti da vrednost difuzionog eksponenta nije u značajnoj meri veća od 0,5 tako da se transport fluida kroz uzorak može smatrati bliskim Fikovoj difuziji, tj. difuzija vode kontroliše proces bubrenja. Takođe se može uočiti da se dodatkom fulerena ne menja vrednost difuzionog eksponenta.



Slika 2. Logaritamska zavisnost $\ln(w_t/w_e)$ od $\ln t$ za ispitivane materijale za meka kontaktna sočiva.

Figure 2. Logarithmic dependence of $\ln(w_t/w_e)$ vs $\ln(t)$ for investigated materials for soft contact lenses.

Tabela 1. Kinetički parametri bubrenja
Table 1. Kinetic parameters of swelling

Uzorak	$k \times 10^2 / \text{min}^{-1/2}$	n	R^2
SL 38	6,77	0,57	0,9989
SL 38-A	6,66	0,57	0,9998

Parametri mreže

Da bi se okarakterisala jedna polimerna mreža potrebno je odrediti molarnu masu polimernih lanaca između dve susedne tačke umreženja (M_c), veličinu pora (ξ), zapreminski udeo polimera u nabubreloom stanju ($\nu_{2,s}$), parametar interakcije polimer-rastvarač (χ) i efektivnu gustinu umreženja (V_e).

Molarna masa između dve tačke umreženja se izračunava pomoću Flory-Renerove (Flory–Rehner-ove) jednačine [32]:

$$M_c = -d_p V_s^{1/3} [\ln(1 - \nu_{2,s}) + \nu_{2,s} + \chi \nu_{2,s}^2]^{-1} \quad (4)$$

gde je d_p – gustina hidrogela [33,34], V_s – molarna zapremina rastvarača, χ – Flory–Haginsov (Flory–Huggins) parametar interakcije polimer–rastvarač [32]:

$$\chi = \frac{\ln(1 - \nu_{2m}) + \nu_{2m}}{\nu_{2m}^2} \quad (5)$$

Tabela 2. Parametri mreže materijala za meka kontaktna sočiva dobijeni primenom teorije ravnotežnog bubrenja
Table 2. Network parameters of the material for soft contact lenses obtained by equilibrium swelling theory

Uzorak	q_e	d_p g/cm ³	ν_{2m}	χ	$M_c \times 10^3$ g/mol	$V_e \times 10^{22}$ mol/cm ³	$\xi \times 10^{10}$ m
SL 38	1,54	1,36	0,72	0,85	0,0367	0,23	0,365
SL 38-A	1,53	1,24	0,73	0,88	0,0297	0,69	0,324

Zapreminski udeo polimera u nabubreloom stanju se računa pomoću sledeće jednačine:

$$\nu_{2,s} = [1 + [\frac{d_p}{d_s} (\frac{m_a}{m_b}) - \frac{d_p}{d_s}]^{-1}]^{-1} \quad (6)$$

gde je d_s – gustina rastvarača, m_a – masa materijala posle bubrenja, m_b – masa materijala pre bubrenja.

Efektivna gustina umreženja se računa prema sledećoj formuli:

$$V_e = \frac{d_p N_A}{M_c} \quad (7)$$

gde je N_A – Avogadrov broj.

Veličina pora se može izračunati pomoću sledeće jednačine [35]:

$$\xi = \left(\frac{2C_n \bar{M}_c}{M_o} \right)^{1/2} l \nu_{2,s}^{-1/3} \quad (8)$$

gde je M_o – molarna masa osnovne jedinice od koje je polimerni lanac sastavljen, M_c – molarna masa polimernih lanaca između dve susedne tačke umreženja, C_n – karakterističan odnos koji definiše konformaciju polimera i konstantan je za dati sistem polimer-rastvarač i / dužina C–C veze ($1,54 \text{ \AA} = 1,54 \times 10^{-10} \text{ m}$).

Vrednosti parametara mreže hidrogela (udeo zapremine polimera u nabubreloom gelu, molarna masa polimernih lanaca između dve susedne tačke umreženja, efektivna gustina umreženja i veličina pora) prikazane su u tabeli 2.

Na osnovu prikazanih vrednosti parametara mreže, uočeno je da nanofotonični materijal SL38-A ima manju molarnu masu između dve tačke umreženja i veličinu pora u poređenju sa SL38, dok je efektivna gustina umreženja i parametar interakcije polimer-rastvarač za SL38-A veći u odnosu na bazni materijal SL38 (tabela 2). Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima bubrenja. Male vrednosti za M_c su očekivane s obzirom na mali ravnotežni stepen bubrenja posmatranih sintetisanih materijala. Što je manja molarna masa između dve tačke umreženja, efektivna gustina umreženja je veća, a bubrenje je manje. Vrednosti parametra interakcije su u skladu sa rezultatima bubrenja.

Prema izračunatim vrednostima za veličinu pora, ispitivani hidrogelovi se mogu klasifikovati kao nepozorni jer je veličina pora manja od 10 nm [36].

SEM analiza

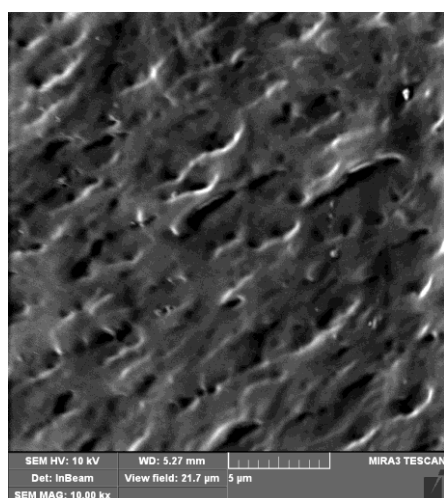
Morfologija sintetisanog baznog i nanofotoničnog materijala za meka kontaktna sočiva je ispitana skenirajućom elektronskom mikroskopijom (Slika 3). SEM mikrografije pokazuju da ovi materijali imaju slabo poroznu strukturu.

Optička snaga i mape defekata

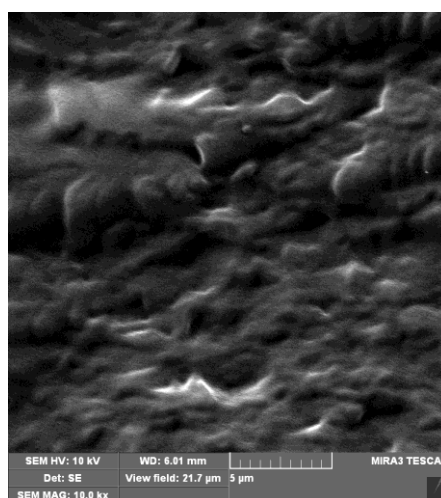
Optička snaga (optička jačina) jednog dioptra (površine koja razdvaja dve optičke sredine različitih indeksa prelamanja), optičkog elementa (sočiva) ili optičkog sistema (npr. optičkog sistema oka) je mera prelamanja optičkih zraka. Sočivo je optički "snažnije" ili "jače" ako više skreće – prelama zrake od drugog sočiva. Optička snaga se izražava u dioptrijama (D) i može da bude pozitivna (+) ili negativna (–). Za precizna merenja i analizu optičke snage po celoj površini sočiva

koriste se topografi optičke snage koji kao rezultat daju vrednosti optičke snage u svakoj tački površine sočiva. Materijal kontaktnog sočiva mora da bude optički homogen tj. njegov indeks prelamanja treba da je konstantan. S obzirom da je optička snaga sočiva direktno proporcionalna indeksu prelamanja materijala, bilo kakva optička nehomogenost može da prouzrokuje razlike u indeksu prelamanja u pojedinim zonama sočiva, što će izazvati neravnomernu refrakciju, odnosno optičku snagu, koja utiče na kvalitet vida [37].

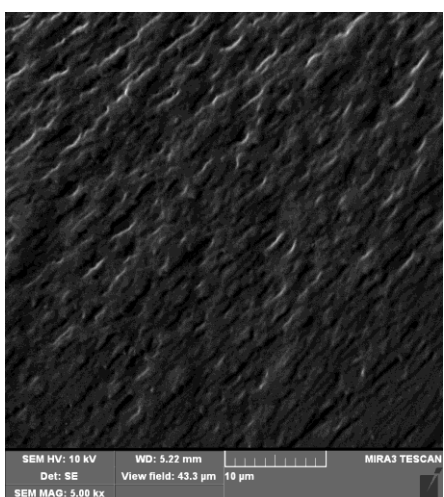
Princip merenja optičke snage je baziran na tehnologiji poznatoj još kao Moare deflektometrija (*Moiré Deflectometry*). Nekoliko rešetki je fiksirano na određenoj distanci. Kada zrak svetlosti prođe kroz ovakav par rešetki, formira se mreža. Kada sočivo nije postavljeno u kivetu za merenje, mreža ima pravilan izgled (slika 4a). Nakon postavljanja sočiva u sistem, mreža se za-



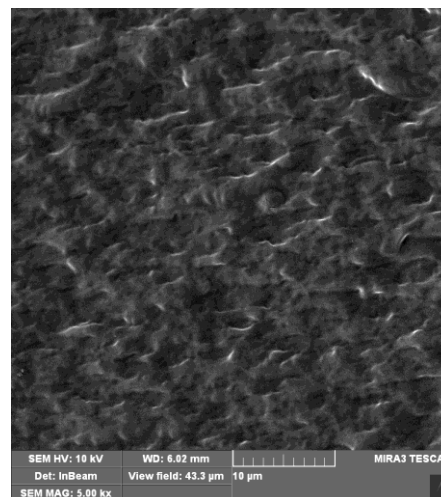
(a)



(b)



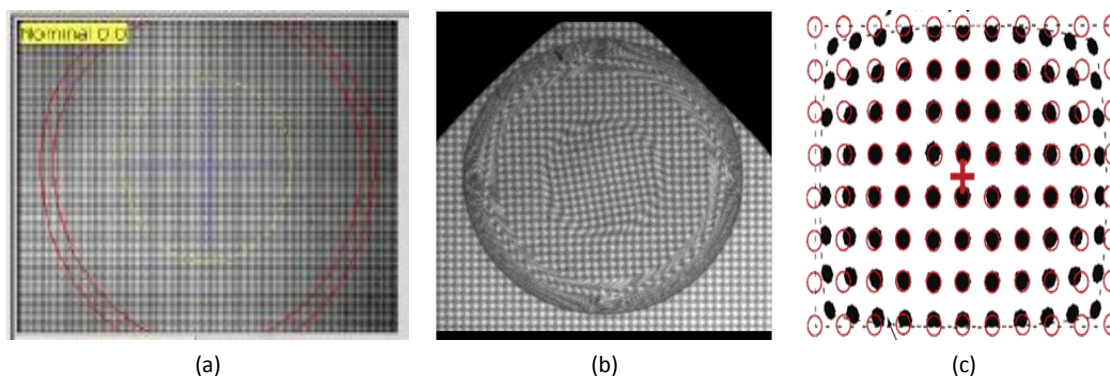
(c)



(d)

Slika 3. SEM mikrografije: a) SL38 (uvećanje 10000 \times); b) SL38-A (uvećanje 10000 \times); c) SL38 (uvećanje 5000 \times); d) SL38 (uvećanje 5000 \times).

Figure 3. SEM Micrographs: a) SL38 (magnification 10000 \times); b) SL38-A (magnification 10000 \times); c) SL38 (magnification 5000 \times); d) SL38-A (magnification 5000 \times).



Slika 4. Izgled mreže: a) kada kontaktno sočivo nije postavljeno u kivetu, b) nakon postavljanja kontaktnog sočiva u kivetu i c) distorzije slike kontaktnog sočiva postavljenog u kivetu.

Figure 4. Grid layout: a) when the contact lens is not set in the cuvette, b) after placing the contact lens in the cuvette and c) image distortion of contact lens placed in the cuvette.

kreće u zavisnosti od lokalne sferne i cilindrične snage sočiva (slika 4b i c). Zakrivljenost svake od rešetki se javlja usled različitih uvećanja sočiva tj. distorzije [22,37].

Na slici 5 prikazana je raspodela snage na baznom sočivu. Na osnovu vertikalnih i horizontalnih resica može se uočiti da nema deformacija između kvadratića tj. da nema većih distorzija slike.

Sa slike 5, se uočavaju promene boje od žute do svetlo plave, što odgovara promeni optičke snage od +2,75 pa do +2,15 D. Dominacija svetlo zelene boje odgovara optičkoj snazi +2,65 D i ukazuje da sočivo ima skoro uniformnu raspodelu optičke snage. Granica tolerancije oka je $\pm 0,25$ D u odnosu na nominalnu optičku snagu, što ukazuje da ovakvo sočivo ne bi moglo da izađe iz proizvodnje.

Kvalitet kontaktnog sočiva predstavlja merenje optičke homogenosti u području merenja [37]. Ukoliko je optička homogenost veća, rezultat će biti bliži vrednosti 10. Broj koji određuje kvalitet se računa kao broj svih tačaka koje nose vrednosti o optičkoj snazi koje se nalaze u određenom okruženju srednje snage podeljen

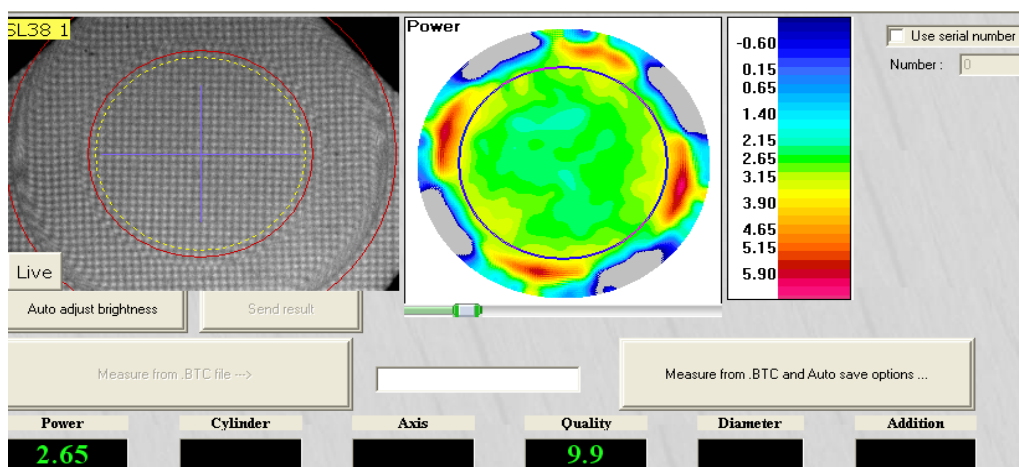
sa ukupnim brojem piksela u zoni merenja i pomnožen sa 10.

Na osnovu izmerenih parametara dobijeno je da je kvalitet kontaktnog sočiva 9,9/10. Na krajevima sočiva postoji slaba distorzija, koja može biti uzrok prelaska sa optičke zone na perifernu zonu. Žuti prsten na mapi snage daje malo veću optičku snagu, koja može biti proizokovana različitim radijusom ili indeksom prelamanja.

Na osnovu dijagrama defekata mogu se uočiti nepravilnosti na sočivu, tj. koji fragmenti sočiva više, a koji manje prelamaju svetlost. Na mapi defekata sočiva SL 38, slika 6, nema značajnijih nepravilnosti.

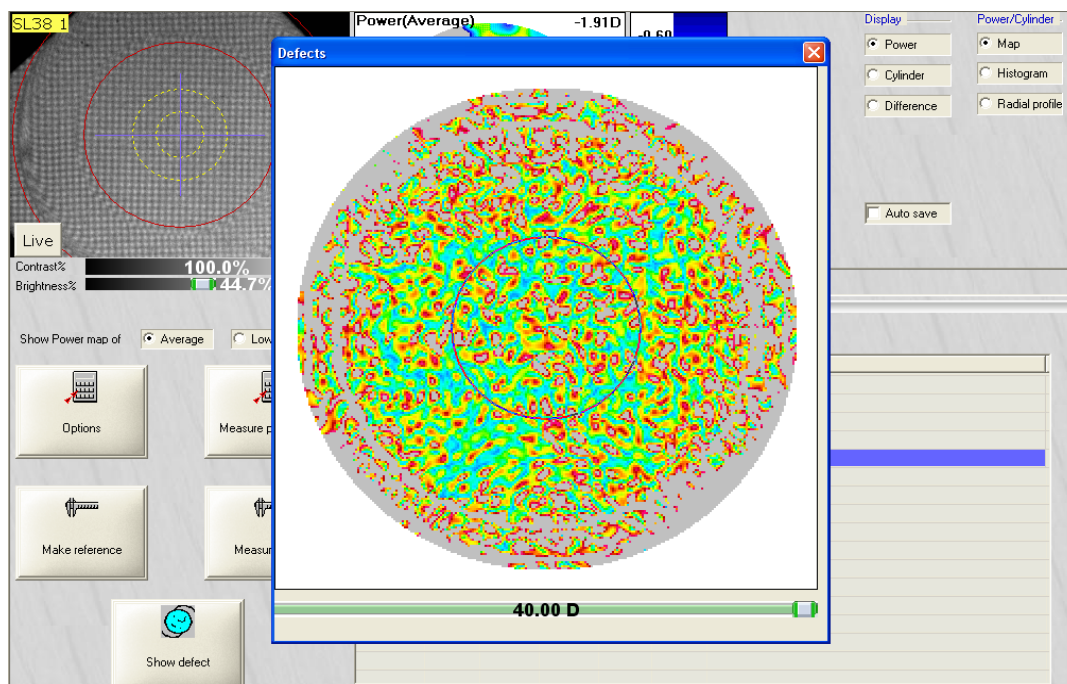
Raspodela snage na nanofotoničnom sočivu prikazana je na slici 7. Izmerena snaga sočiva je +3,00 D, što je ista vrednost nominalne optičke snage. Za razliku od sočiva SL38, ovakvo sočivo bi moglo da izađe iz proizvodnje. Dobijeni kvalitet sočiva iznosi 10/10.

Sa slike 7 uočava se da su u većoj meri zastupljene zelena i svetlo plava boja, što ukazuje da sočivo ima uniformnu raspodelu snage, i da optička snaga varira od +3,00 pa do +2,60 D.



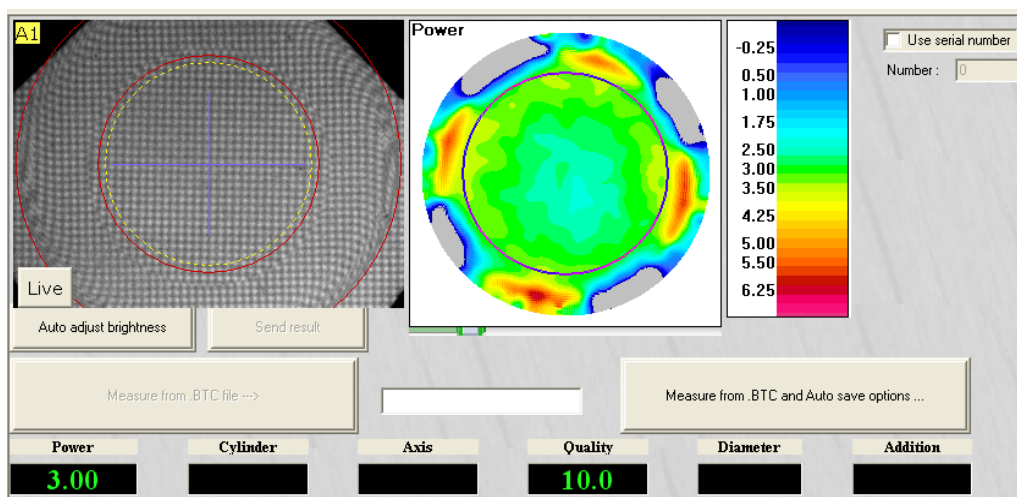
Slika 5. Prikaz raspodele optičke snage mekog kontaktnog sočiva SL38.

Figure 5. Distribution of optical power of the soft contact lens SL38.



Slika 6. Prikaz mape defekata za meko kontaktno sočivo SL38.

Figure 6. Map of defects for soft contact lens SL38.



Slika 7. Prikaz raspodele snage mekog kontaktnog sočiva SL38-A.

Figure 7. Distribution of optical power of soft the contact lens SL38-A.

Posmatrajući mapu defekata, slika 8, može se zaključiti da ne postoje veće promene u homogenosti materijala za nanofotonično kontaktno sočivo.

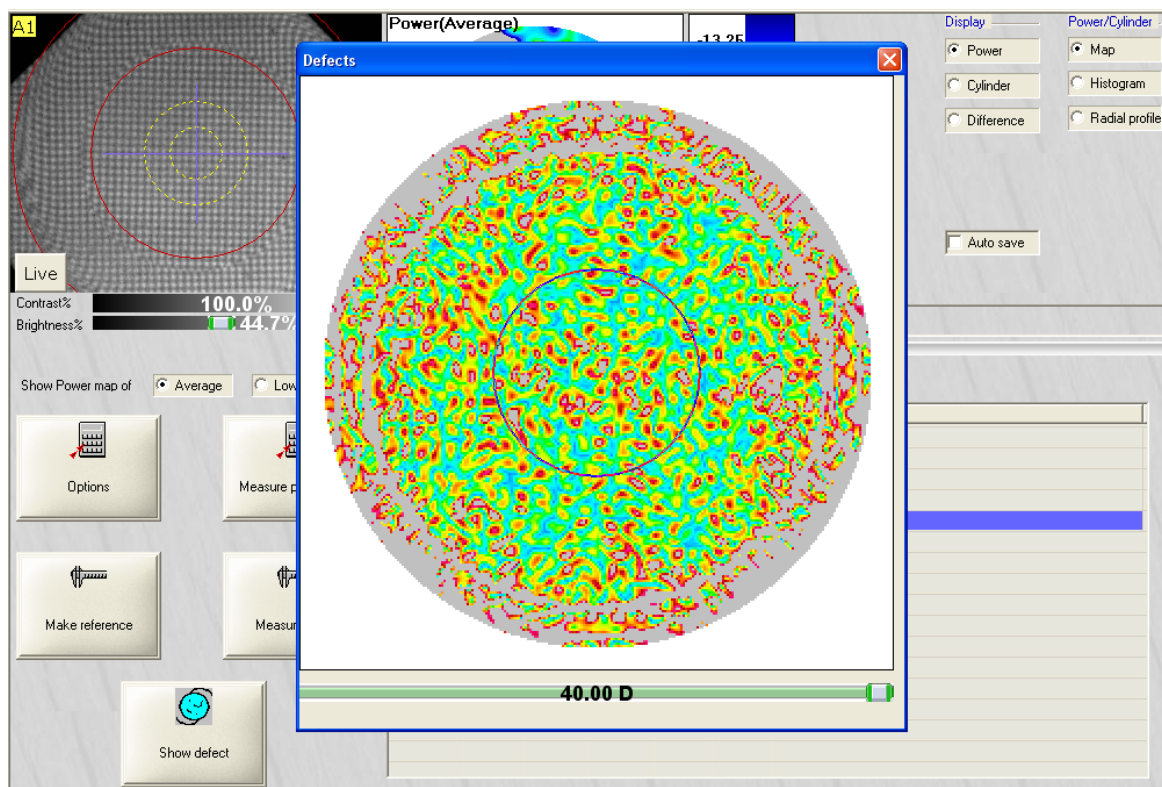
Na osnovu poređenja dobijenih rezultata može se zaključiti da nanofotonično sočivo pokazuje bolja optička svojstva u pogledu optičke snage i kvaliteta u odnosu na bazno sočivo.

ZAKLJUČAK

U ovom radu su ispitana i upoređena svojstva baznog i novog nanofotoničnog materijala. Zaključeno je da ugradnjom fulerena u bazni materijal ne dolazi do

značajnije promene stepena bubrenja, odnosno sadržaja vode, zatim da transport tečnosti kroz sintetisane materijale prati Fikov zakon difuzije, kao i da se ovi sintetisani materijali mogu svrstati u grupu neporoznih hidrogelova.

Iz prikazanih rezultata analize optičkih karakteristika baznog i nanofotoničnog sočiva, može da se zaključi da novo nanofotonično sočivo pokazuje optičku snagu koja je bliža nominalnoj u poređenju sa baznim sočivom. Ne postoje značajne promene optičke snage kod nanofotoničnih sočiva jer izmerena snaga ima istu vrednost kao i nominalna optička snaga. Mapa defekata pokazuje da ne postoje veće promene u homogenosti materijala za



Slika 8. Prikaz mape defekata za meko kontaktno sočivo SL38-A.
Figure 8. Map of defects for soft contact lens SL38-A.

nanofotonično sočivo. Na osnovu dobijenih rezultata, nanofotonični materijal za kontaktno sočivo bi mogao da ima potencijalnu primenu za izradu mekih kontaktnih sočiva.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku ovom radu u okviru projekta br. III 45009, „Funkcionalizacija nanomaterijala za dobijanje nove vrste kontaktnih sočiva i ranu dijagnostiku dijabetesa“. Takođe, autori se zahvaljuju i firmi Optix (Beograd, Srbija) za korišćenje merne instrumentacije pri određivanju optičke snage mekih kontaktnih sočiva.

LITERATURA

- [1] N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **50** (2000) 27–46.
- [2] L. Brannon-Peppas, R.S. Harland, Preparation and characterization of crosslinked hydrophilic networks, u *Absorbent Polymer Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1990, pp. 45–66.
- [3] H.A. Ketelson, D.L. Meadows, R.P. Stone, Dynamic wettability properties of a soft contact lens hydrogel, *Colloids Surfaces*, **40** (2005) 1–9.
- [4] A.P. Kumar, D. Depan, N.S. Tomer, R.P. Singh, Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization – Trends and future perspectives, *Prog. Polym. Sci.* **34** (2009) 479–515.
- [5] N. Efron, *Contact lenses Practice*, Vision Science (111303), Australia, 2001.
- [6] A. Safrany, Radiation processing: Synthesis and modification of biomaterials for medical use, *Nucl. Instr. Meth.*, **B 131** (1997) 376–381.
- [7] J.M. Rosiak, F. Yoshii, Hydrogels and their medical applications, *Nucl. Instr. Meth.*, **B 151** (1999) 56–64.
- [8] T. Yu, C.K. Ober, Methods for the Topographical Patterning and Patterned Surface Modification of Hydrogels Based on Hydroxyethyl Methacrylate, *Biomacromolecules* **4** (2003) 1126–1131.
- [9] C. Monis, *Hydrogel Contact Lenses*, San Jose State University, 2002.
- [10] R.M. Ahmed, S.M. El-Bashir, Structure and Physical Properties of Polymer Composite Films Doped with Fullerene Nanoparticles, *Int. J. Photoenergy*, doi: 10.1155/2011/801409 (2011).
- [11] A. Opdahl, S.H. Kim, T.S. Koffas, C. Marmo, G.A. Somorjai, Surface mechanical properties of PHEMA contact lenses: Viscoelastic and adhesive property changes on exposure to controlled humidity, *J. Biomed. Mater. Res.*, **A 67** (2003) 350–356.
- [12] S.H. Kim, A. Opdahl, C. Marmo, G.A. Somorjai, AFM and SFG studies of PHEMA-based hydrogel contact lens surfaces in saline solution: adhesion, friction, and the presence of non-crosslinked polymer chains at the surface, *Biomaterials* **23** (2002) 1657–1666.

- [13] I. Tranoudis, N. Efron, Water properties of soft contact lens materials, *Cont. Lens Anterior Eye* **27** (2004) 193–208.
- [14] J. Kopeček, Hydrogels: From Soft Contact Lenses and Implants to Self-Assembled films, *J. Appl. Phys.* **743** (1993) 669–672.
- [15] F. Giacalone, N. Martýn, Fullerene Polymers: Synthesis and Properties, *Chem. Rev.* **106** (2006) 5136–5190.
- [16] R.M. Ahmed, S.M. El-Bashir, Structure and Physical Properties of Polymer Composite Films Doped with Fullerene Nanoparticles, *Int. J. Photoenergy*, 2011.
- [17] J.E. Riggs, Y.P. Sun, Optical Limiting Properties of (60) Fullerene and Methano(60)fullerene Derivative in Solution versus in Polymer Matrix, *J. Phys. Chem., A* **103** (1999) 485–495.
- [18] N. Peng, F.S.M. Leung, Novel Fullerene Materials with Unique Optical Transmission Characteristics, *Chem. Mater.* **16** (2004) 4790–4798.
- [19] L. Matija, D. Kojić, A. Vasić, B. Bojović, T. Jovanović, Đ. Koruga, *Uvod u nanotehnologije*, Nauka-Don Vas, Beograd, 2011.
- [20] Đ. Koruga, S. Hameroff, R. Loutfy, J. Withers, M. Sundereshan, *Fullerene C60: History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology*, Elsevier (North Holland), Amsterdam, 1993.
- [21] D. Stamenković, D. Kojić, L. Matija, Z. Miljković, B. Babić, Physical properties of contact lenses characterized by scanning probe microscopy and optomagnetic fingerprint, *Int. J. Mod. Phys., B* **24** (2010) 825–834.
- [22] D. Stamenković, *Istraživanje i razvoj gaspropusnih nanofotoničnih kontaktnih sočiva na bazi poli (metilmetakrilata) i fulerena*, doktorska disertacija, Mašinski fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2012.
- [23] C.L. Bell, N.A. Peppas, Water, solute and protein diffusion in physiologically responsive hydrogels of poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol), *Biomaterials* **17** (1996) 1203–1218.
- [24] Nedeljko B. Milosavljević, Nikola Z. Milašinović, Jovanka M. Filipović, Melina T. Kalagasidis Krušić, *Sinteza i karakterizacija kopolimernih hidrogelova hitozana, itakonske kiseline i N-izopropilakrilamida*, *Hem. Ind.* **65** (2011) 657–666.
- [25] J. Valencia, I. Pierola, Equilibrium swelling properties of poly(N-vinylimidazole-co-sodium styrenesulfonate) hydrogels, *Eur. Polym. J.* **37** (2001) 2345–2352.
- [26] S.N. Swami, *Radiation Synthesis of Polymeric Hydrogels for Swelling-Controlled Drug Release Studies*, Ph.D. Thesis, University of New South Wales, 2005.
- [27] S. Matsukawa, H. Yasunaga, C. Zhao, S. Kuroki, H. Kurosu, I. Ando, *Prog. Polym. Sci.* **24** (1999) 995–1044.
- [28] L. Massaro, X.X. Zhu, Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids, *Prog. Polym. Sci.* **24** (1999) 731–775.
- [29] S.K. Bajpai, Swelling–deswelling behavior of poly(acrylamide-co-maleic acid) hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.* **80** (2001) 2782–2789.
- [30] E. Karadağ, Ö.B. Üzümlü, D. Saraydin, Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels, *Eur. Polym. J.* **38** (2002) 2133–2141.
- [31] M. Torres-Lugo, N.A. Peppas, *Molecular Design and in Vitro Studies of Novel pH-Sensitive Hydrogels for the Oral Delivery of Calcitonin*, *Macromolecules* **32** (1999) 6646–6651.
- [32] J. Kopeček, Smart and genetically engineered biomaterials and drug delivery systems, *Eur. J. Pharm. Sci.* **20** (2003) 1–16.
- [33] N. Milosavljević, N. Milašinović, I. Popović, J. Filipović, M. Kalagasidis Krušić, Preparation and characterization of pH-sensitive hydrogels based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid, *Poly. Int.* **60** (2011) 443–452.
- [34] F.A. Dorkoosh, J. Brusse, J.C. Verhoef, B.M. Rafiee-Thrani, H. Junginger, Preparation and NMR characterization of superporous hydrogels (SPH) and SPH composites, *Polymer* **41** (2000) 8213–8220.
- [35] B. Narasiman, N.A. Peppas, *Molecular Analysis of Drug Delivery Systems Controlled by Dissolution of the Polymer Carrier*, *J. Pharm. Sci.* **86** (1997) 297–304.
- [36] www.gatewaycoalition.org/files/NewEH/htmls/lowman.doc
- [37] A. Gasson, J. Morris, *The Contact Lens Manual*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.

SUMMARY

CHARACTERIZATION OF NANOPHOTONIC SOFT CONTACT LENSES BASED ON POLY(2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE) AND FULLERENE

Aleksandra D. Debeljković, Lidija R. Matija, Djuro Lj. Koruga

NanoLab, Biomedical Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Belgrade, Kraljice Marije 16, 11000 Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

This work presents a comparative study of characteristics of a basic and new nanophotonic material, the latter of which was obtained by incorporation of fullerene, C_{60} , in the base material for soft contact lenses. The basic (SL38) and nanophotonic materials (SL38-A) for soft contact lenses were obtained by radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate and fullerene, which were derived by the technology in the production lab of the company Soleko (Milan, Italy). The materials were used for production of soft contact lenses in the company Optix (Belgrade, Serbia) for the purposes of this research. Fullerene was used due to its absorption transmission characteristics in ultraviolet, visible and near infrared spectra. For the purposes of material characterization for potential application as soft contact lenses, network parameters were calculated and SEM analysis of the materials was performed, while the optical properties of the soft contact lenses were measured by a Rotlex device. The values of the diffusion exponent, n , close to 0.5 indicated Fick's kinetics corresponding to diffusion. The investigated hydrogels could be classified as nonporous hydrogels. Values of optical power and map of defects, determined using a Rotlex device, showed that the optical power of the synthesized nanophotonic soft contact lens was identical to the nominal value, while this was not the case for the basic lens. In addition, the quality of the nanophotonic soft contact lens was better than the basic soft contact lens. Hence, it is possible to synthesize new nanophotonic soft contact lenses of desired optical characteristics, implying possibilities for their application in this field.

Keywords: Nanophotonic soft contact lenses • PHEMA • Fullerenes • Optical power