

Dr Maciej Podgórski
Zakład Chemii Polimerów
Wydział Chemii
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

DOKUMENTACJA DO WNIOSKU HABILITACYJNEGO
(w języku polskim)

AUTOREFERAT

1. Imię i Nazwisko: **Maciej Podgórski**

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

06.2002 - Dyplom magistra chemii

Tytuł pracy: „*Zastosowanie nadtlenu wodoru do syntezy nowych inicjatorów polimeryzacji rodnikowej*”

Promotor pracy magisterskiej: dr hab. Tadeusz Matynia prof. UMCS
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

12.2006 - Stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie chemii

Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Synteza i ocena właściwości UV utwardzalnych metakrylanów*”

Promotor rozprawy doktorskiej: dr hab. Tadeusz Matynia prof. UMCS
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

10.2001 - 09.2002 Asystent-stażysta,

Zakład Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

10.2002 - 09.2006 Studia doktoranckie,

Zakład Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

10.2007 - 09.2008 Asystent naukowo-dydaktyczny

Zakład Chemii Polimerów, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

10.2009 - Adiunkt do chwili obecnej

Zakład Chemii Polimerów, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

11.2012 - 10.2015 Research Associate (staż post-doktorancki)

Departament Inżynierii Chemicznej i Biologicznej,
Uniwersytet Kolorado w Boulder, USA

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego: Jednotematyczny cykl publikacji zatytułowany:

Synteza oraz badania wpływu budowy monomerów sieciujących na właściwości sieci polimerowych stanowiących matryce organiczne w kompozytach dentystycznych

b) Wykaz publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (Autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci)

Podstawę wniosku habilitacyjnego stanowi osiem artykułów naukowych w czasopismach indeksowanych przez JCR oraz opublikowanych w latach 2010-2015.

H1. Maciej Podgórski: *Synthesis and characterization of novel dimethacrylates of different chain lengths as possible dental resins*, Dental Materials 2010, 26, e188-e194. (IF₂₀₁₀ **2.92 MNiSW 40 pkt**)

Mój udział 100%: opracowałem koncepcję pracy, zsyntezowałem i scharakteryzowałem monomery, wykonałem wszystkie analizy, napisałem i edytowałem manuskrypt.

H2. Maciej Podgórski: *Synthesis and characterization of acetyloxypropylene dimethacrylate as a new dental monomer*, Dental Materials 2011, 27, 748-754. (IF₂₀₁₁ **3.135 MNiSW 40 pkt**)

Mój udział 100%: opracowałem koncepcję pracy, zsyntezowałem i scharakteryzowałem monomery, wykonałem wszystkie analizy, napisałem i edytowałem manuskrypt.

H3. Maciej Podgórski: *Structure-property relationship in new photo-cured dimethacrylate-based dental resins*, Dental Materials 2012, 28, 398-409. (IF₂₀₁₂ **3.773, MNiSW 40 pkt**)

Mój udział 100%: opracowałem koncepcję pracy, zsyntezowałem i scharakteryzowałem monomery, wykonałem wszystkie analizy, napisałem i edytowałem manuskrypt.

H4. Maciej Podgórski: *Thermo-mechanical behavior and specific volume of highly crosslinked networks based on glycerol dimethacrylate and its derivatives*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2013, 111, 1235-1242. (IF₂₀₁₃ **2.206 MNiSW 20 pkt**)

Mój udział 100%: opracowałem koncepcję pracy, zsyntezowałem i scharakteryzowałem nowe związki, wykonałem wszystkie analizy, napisałem i edytowałem manuskrypt.

H5. Maciej Podgórski, Shunske Chatani, Christopher Bowman: *Development of glassy step-growth thiol-vinyl sulfone polymer networks*, Macromolecular Rapid Communications 2014, 35, 1497-1502. (IF₂₀₁₄ **4.941 MNiSW 40 pkt**)

Mój udział 70%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, dokonałem wyboru eksperymentów, zaprojektowałem, zsyntezowałem i scharakteryzowałem sulfony winylowe oraz bez-estrowy tiol, wykonałem większość analiz, napisałem i edytowałem manuskrypt.

H6. Maciej Podgórski, Eftalda Becka, Shunske Chatani, Mauro Claudino, Christopher Bowman: *Ester-free thiol-X resins: new materials with enhanced mechanical behavior and solvent resistance*, Polymer Chemistry 2015, 6, 2234-2240. (IF_{aktualny} **5.52 MNiSW 45 pkt**)

Mój udział 65%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, zaprojektowałem wykonanie eksperymentów, zsyntezowałem nowy monomer - tetramerkaptosilan, przygotowałem wszystkie próbki polimerowe, wykonałem analizy kinetyki reakcji polimeryzacji, DMA oraz odporności hydrolytycznej, napisałem i edytowałem manuskrypt.

H7. Maciej Podgórski, Eftalda Becka, Mauro Claudino, Parag Shah, Alexander Flores, Jeffrey Stansbury, Christopher Bowman: *Ester-free thiol-ene dental restoratives: Part A – resin development*, Dental Materials 2015, 31, 1255-1262. (IF_{aktualny} **3.769 MNiSW 40 pkt**)

Mój udział 60%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, zaprojektowałem wykonanie eksperymentów, zsyntezowałem rozgałęzione tiole, sporządziłem wszystkie kompozycje, wykonałem analizy kinetyki polimeryzacji, DMA oraz sorpcji wody, napisałem i edytowałem manuskrypt.

H8. Maciej Podgórski, Eftalda Becka, Mauro Claudino, Parag Shah, Alexander Flores, Jeffrey Stansbury, Christopher Bowman: *Ester-free thiol-ene dental restoratives: Part B – composite development*, Dental Materials 2015, 31, 1263-1270. (IF_{aktualny} **3.769 MNiSW 40 pkt**)

Mój udział 60%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, zaprojektowałem wykonanie eksperymentów, sporządziłem i utwardziłem wszystkie kompozyty, wykonałem badania właściwości mechanicznych kompozytów, napisałem i edytowałem manuskrypt.

Sumaryczny impact factor (IF), zgodnie z rokiem opublikowania, wynosi **30.033**
Średni IF przypadający na publikację **3.754**

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Wprowadzenie

Procesy formowania sieci polimerowych o określonych właściwościach w dużym stopniu zależą od struktury wyjściowych monomerów i/lub komonomerów oraz warunków w jakich przeprowadza się polimeryzację sieciującą [1-4]. W zastosowaniach stomatologicznych, dobór monomerów sieciujących stanowiących składniki fotoutwardzalnych kompozycji dentystycznych przeprowadza się mając na uwadze wyjściowe właściwości fizyczne kompozycji, jak również finalne (pożądane) właściwości kompozytów. Dla mieszanek monomerów istotne są: reaktywność, lepkość, współczynnik załamania światła, charakter hydrofilofo-hydrofobowy, podczas gdy kompozyty powinny cechować się: odpowiednią twardością porównywalną ze szkliwem, dużą wytrzymałością mechaniczną, wysokim modułem Younga, odpornością na ścieranie, oraz niską sorpcją wody. Ze względu na konieczność przeprowadzania procesów sieciowania *in vivo*, reakcje utwardzania kompozycji dentystycznych ograniczają się jedynie do wydajnych fotopolimeryzacji rodnikowych, zwykle inicjowanych bezpiecznym dla organizmu światłem widzialnym [5-7].

W związku z tym, fotoinicjowana polimeryzacja związków dimetakrylowych, której rezultatem są sieci o wysokim stopniu usieciowania, jest podstawą jednej z najczęściej stosowanych stomatologicznych technik implantacyjnych [8-11]. Spośród olbrzymiej ilości dostępnych obecnie

kompozycji dentystycznych do najpowszechniejszych należą te zawierające w swym składzie propan 2,2-bis-4-(2'-hydroksy-3-methacryloksypropoksy)fenylu (Bis-GMA) oraz dimetakrylan glikolu trietylenowego (TEGDMA) [12]. Użycie Bis-GMA, ze względu na obecność aromatycznej struktury Bisfenolu A w rdzeniu cząsteczki, zapewnia niską lotność kompozycji oraz wysoki moduł utwardzonego kompozytu [2, 13-16]. TEGDMA stanowi aktywny dimetakrylan rozcieńczający, który ze względu na małą lepkość, pozwala na wprowadzenie wymaganej ilości napelnacza nieorganicznego [17, 18]. Proporcje wagowe obu składników to najczęściej 7/3 lub 8/2, gdzie BisGMA to składnik główny. Zwykle, organiczny składnik napelnionej kompozycji stanowi około 10-30 % wag. Pozostałość to wypełnienie szklane w postaci mikrocząstek ($\geq 0.4 \mu\text{m}$) lub mieszanki mikro, i nanocząstek ($50 \text{ nm} > 400 \text{ nm}$). Oprócz monomerów sieciujących, które stanowią około 95 % składu organicznej części, kompozycje dentystyczne zawierają również inne organiczne substancje aktywne takie jak: fotoinicjatory, fotouczulacze, związki zwiększające adhezję, związki antybakteryjne itp. [3, 19-27].

Współcześnie prowadzone badania poświęcone materiałom dentystycznym obejmują kilka zasadniczych kierunków. Ciągłe kontynuowane są prace nad nowymi ulepszonymi związkami dimetakrylowymi. Mają one na celu uzyskanie kompozycji zapewniających większy stopień przereagowania zawartych w nich składników, a jednocześnie mniejszy skurcz polimeryzacyjny przy zachowaniu korzystnych właściwości mechanicznych po utwardzeniu [28-32]. Obniżenie lub całkowite wyeliminowanie naprężeń post-polimeryzacyjnych, które są przyczyną mikropęknięć oraz mikroszczelin powodujących ubytki wtórne, to inny ważny kierunek badań mający na celu wydłużenie czasu pracy implantów dentystycznych [33-38]. Podobny rezultat można uzyskać regulując właściwości hydrofilowo-hydrofobowe kompozycji oraz obniżając sorpcję wody kompozytów [39-45]. Ograniczona chłonność wody w lekko kwaśnym, bądź zasadowym środowisku jamy ustnej pozwoli zminimalizować wtórne reakcje hydrolizy estrowych sieci polimerowych, które prowadzą do następującego w czasie pogorszenia właściwości mechanicznych kompozytów [46-51]. Istotne znaczenie ma również biokompatybilność utwardzonych mieszanek, którą często ocenia się poprzez analizę stopni konwersji wiązań podwójnych monomerów oraz właściwości sorpcyjne kompozytów [52, 53]. Wypłukiwanie nieprzereagowanych składników kompozycji, które mają na ogół działanie cytotoksyczne powoduje niepożądane reakcje uczulające w obrębie miazgi [54-56].

Tematyka ośmiu prac stanowiących podstawę tego autoreferatu dotyczy badań nad nowymi związkami sieciującymi wchodzącymi w skład fotoutwardzalnych kompozycji dentystycznych. Celem nadrzędnym przedstawionego ciągu prac było określenie głównych czynników

pozwalających na zwiększenie stopnia przereagowania składników kompozycji dentystycznych oraz wydłużenie czasu efektywnego funkcjonowania kompozytów w specyficznym środowisku ich pracy. Poprzez zamierzone zmiany w budowie monomerów uzyskałem istotne informacje o zależnościach pomiędzy strukturą mieszanek komonomerów, a właściwościami kopolimerów usieciowanych. Na drodze optymalizacji wielu współzależnych parametrów analizowanych sieci polimerowych osiągnąłem wyniki pozwalające na uzyskanie ulepszonych, w porównaniu do konwencjonalnych, kompozytów dentystycznych.

W szczególności, w czterech spośród wyselekcjonowanych do habilitacji prac (H1-H4), zaproponowałem wydajną metodę syntezy nowych dimetakrylanów, potencjalnych zamienników BisGMA oraz TEGDMA. W pracach tych wskazałem na istotne zależności pomiędzy budową monomerów, a właściwościami fotoutwardzonych, nienapełnionych polimerów usieciowanych. W kolejnych dwóch publikacjach (H5, H6) zaproponowałem sieciującą anionową polimeryzację Michaela wielofunkcyjnych związków tioli z sulfonami winylowymi jako możliwy zamiennik łańcuchowej polimeryzacji rodnikowej dimetakrylanów. W pracach H6-H8 wykorzystałem otrzymane bez-estrowe tiole w rodnikowej reakcji tioli z alkenami do otrzymania szeregu nowych odpornych hydrolytycznie kompozytów dentystycznych o polepszonych właściwościach mechanicznych.

Omówienie poszczególnych prac

Pomimo wielu prób wprowadzenia na rynek materiałów dentystycznych innych niż te zawierające wielofunkcyjne estry metakrylowe, np. żywic epoksydowych, dimetakrylany stanowią jedyną opcję wyboru dostępną dla stomatologa [57-62].

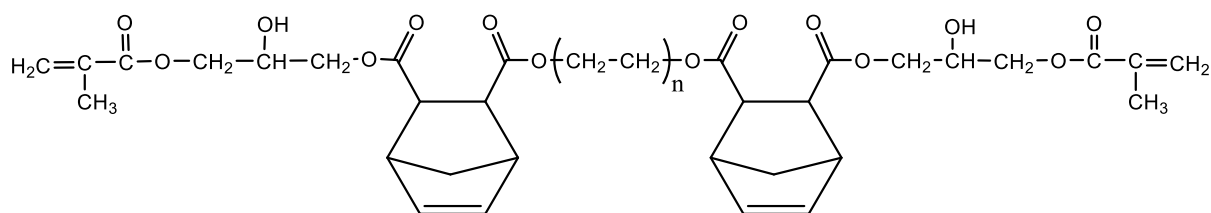
Oprócz wspomnianych wyżej BisGMA i TEGDMA innym powszechnym monomerem dentystycznym jest również 1,6-bis(2-methacryloxyethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexane (UDMA), którego obecność, odpowiada za korzystne właściwości wytrzymałościowe kompozytów, ze względu na zawartość sztywnych grup uretanowych [63-69].

Obecność innych grup funkcyjnych w strukturach monomerów, takich jak grupy hydroksylowe, aminowe, pierścienie aromatyczne, pierścienie cykloalifatyczne, ma istotne znaczenie dla właściwości usieciowanych kompozycji.

W pracy H1 przedstawiłem wydajną dwuetapową metodę syntezy estrów dimetakrylowych zawierających grupy hydroksylowe, o potencjalnych zastosowaniach jako monomery

dentystyczne, z takich surowców wyjściowych jak: glikole, bezwodniki organiczne oraz metakrylan glicydyli.

Metoda polega na wykorzystaniu reakcji addycji dwóch moli bezwodnika z jednym molem glikolu, która uwalnia dwie grupy karboksylowe ulegające następnie katalizowanej solą amoniową (0.1 % wag.) reakcji addycji z pierścieniem oxiranowym metakrylanu glicydyli. Dwie następujące po sobie addycje umożliwiają otrzymanie symetrycznych w budowie estrów dimetakrylowych (Rys. 1).



Rysunek 1. Struktury chemiczne monomerów dimetakrylowych użytych w pracy H1 ($n=1, 2, 3$)

Użycie bezwodnika zawierającego w swej strukturze bicykloalifatyczny pierścień pozwoliło mi uzyskać dimetakrylany o zwiększonych (674,7-731,8 g/mol) w porównaniu do BisGMA (521,6 g/mol), masach cząsteczkowych. Jednocześnie dwa spośród trzech nowych związków posiadały niższe wartości lepkości dzięki obecności elastycznych struktur węglowodorowych odpowiednio wydłużanych przez zastosowane w syntezie liniowe glikole: etylenowy, butylenowy i heksylenowy. Lepkości syntetycznych dimetakrylanów wynosiły odpowiednio: 745, 319 i 157 Pas, podczas gdy lepkość BisGMA przedstawiana w literaturze mieści się w granicach 512-1200 Pas [13, 70].

Większy ciężar cząsteczkowy monomerów sieciujących przy mniejszej lepkości umożliwił uzyskanie homopolimerów charakteryzujących się większym stopniem przereagowania metakrylowych grup funkcyjnych. W zależności od sposobu sieciowania (fotochemicznie lub termicznie) oznaczone stopnie konwersji wiązań podwójnych mieściły się w przedziale 76-90 %, przy czym, niezależnie od metody sieciowania, wartości te wzrastały wraz ze wzrostem mas cząsteczkowych monomerów sieciujących. Dla porównania literaturowe wartości maksymalnych stopni konwersji dla BisGMA, TEGDMA i UDMA wynoszą odpowiednio: 39-60, 75, i 70 % [13, 30]. Dzięki zmniejszonej zawartości grup funkcyjnych zawartych w danej objętości reagującego związku udało się uzyskać homopolimery cechujące się zmniejszonym skurczem

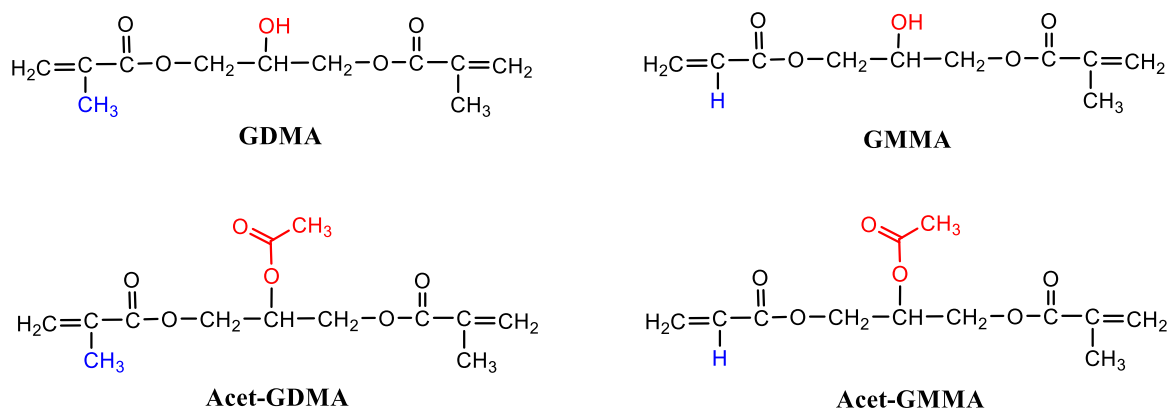
polimeryzacyjnym w porównaniu do analogicznych polimerów otrzymanych przy udziale monomerów komercyjnych. Nienapełnione homopolimery cechował skurcz w granicach 3,9-5,1 %, przy czym wartości te odnotowano przy 15-20% wyższych stopniach przereagowania.

Największym podobieństwem do nowych dimetakrylanów, pod względem właściwości fizycznych jak i mechanicznych, cechował się UDMA. Przy stosunkowo małej lepkości, oraz pomimo mniejszej masy molowej UDMA osiąga wysoki stopień przereagowania (około 70%). Dodatkowo, wytrzymałość mechaniczna homopolimeru UDMA jest na poziomie około 140 MPa [71]. Dla porównania, naprężenia maksymalne dla opisywanych syntetycznych homopolimerów wynosiły 167, 151 i 145 MPa, co stanowi wartości porównywalne.

Niemniej jednak, homopolimer UDMA charakteryzuje się prawie dwukrotnie większym skurczem polimeryzacyjnym w porównaniu do nowych dimetakrylanów, co stanowi niewątpliwą zaletę tych ostatnich [28].

W publikacji H1 zaproponowałem trzy nowe związki dimetakrylowe, które wykazują wiele zalet w porównaniu do klasycznych dimetakrylanów stosowanych w kompozycjach dentystycznych. Praca ta również wskazuje na konieczność optymalizacji często współzależnych elementów struktury monomerów z właściwościami fizycznymi oraz mechanicznymi utwardzonych kompozycji. Przykładowo, stopniowe zwiększanie mas molowych reagentów pozwala osiągnąć wyższe stopnie konwersji wiązań podwójnych, ale prowadzi jednocześnie do pogorszenia właściwości mechanicznych.

W pracach H2 i H4 przedstawiłem prosty sposób syntezy oraz opisałem właściwości di(met)akrylowych pochodnych glicerolu. Jednoetapowe reakcje addycji metakrylanu glicydyłu z kwasem akrylowym bądź metakrylowym pozwoliły w wydajny sposób uzyskać docelowe związki, które stanowiły mieszaniny izomerów z I-, i II-rzędowymi grupami hydroksylowymi bądź acylowymi. W szczególności, dimetakrylan glicerolu (GDMA) oraz jego acylowany odpowiednik tj. dimetakrylan acetyloksypropylenu (Acet-GDMA) zaproponowałem jako potencjalne rozcieńczalniki aktywne stosowane w kompozycjach dentystycznych (H2). W pracy H4 dokonałem porównania właściwości termomechanicznych homopolimerów GDMA i Acet-GDMA oraz ich monoakrylowych/monometakrylowych odpowiedników (GMMA i Acet-GMMA). Struktury dimetakrylanów użytych w pracach H2 i H4 przedstawia Rysunek 2.



Rysunek 2. Struktury chemiczne monomerów dimetakrylowych wykorzystanych w pracach H2 i H3.

Właściwości GDMA i Acet-GDMA porównałem z właściwościami obecnie stosowanego rozcieńczalnika kompozycji dentystycznych tj. TEGDMA. Analizowane związki charakteryzowały się zbliżonymi wartościami lepkości, gęstości oraz współczynników załamania światła. Metakrylowe pochodne glicerolu posiadają jednak mniejsze masy cząsteczkowe niż TEGDMA (286 g/mol), które wynoszą odpowiednio 228 g/mol i 270 g/mol. W związku z tym uzyskałem 8-10 % niższe stopnie konwersji wiązań metakrylowych w próbkach poddanych polimeryzacji w takich samych warunkach (1 % wag. nadtlenu benzoilu, sieciowanie termiczne w aparacie DSC). Pomimo mniejszych konwersji analizowane próbki cechowały się dosyć wysokimi wartościami skurczu po polimeryzacji, które wynosiły 17 i 12%. Jedynie homopolimer Acet-GDMA osiągnął nieznacznie niższą wartość skurczu niż homopolimer TEGDMA (14%).

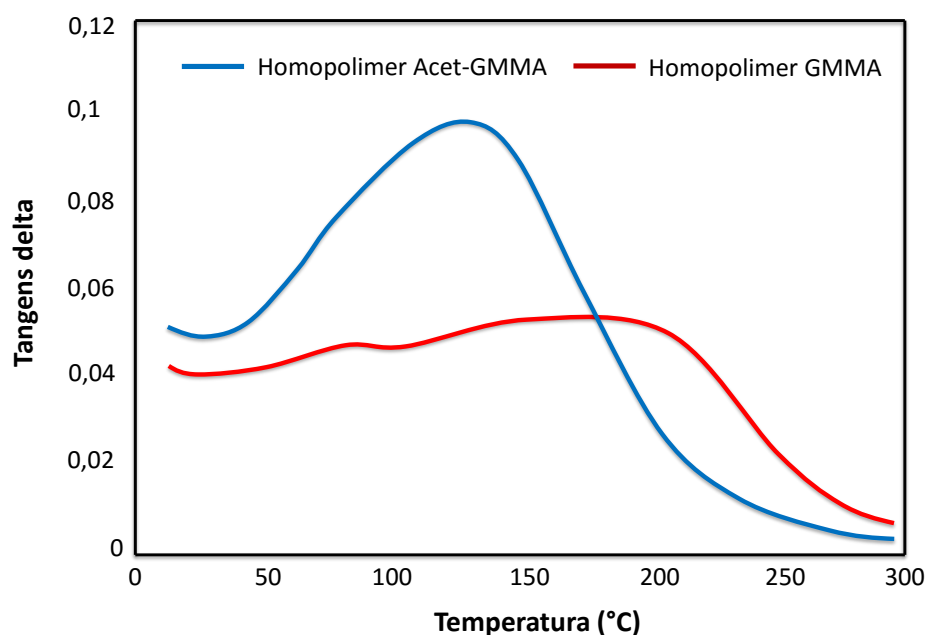
Kluczowe okazało się porównanie właściwości mechanicznych homopolimerów. Materiały otrzymane z dimetakrylowych pochodnych glicerolu charakteryzowały się większą twardością oraz wykazywały wyższe moduły Younga niż homopolimer TEGDMA. Niestety, użyty w znacznych ilościach (tu poddany homopolimeryzacji) GDMA to materiał zbyt kruchy aby mógł sprostać wymaganiom stawianym materiałom dentystycznym.

Ponieważ jednak faza organiczna w kompozycja dentystycznych to zwykle wieloskładnikowe mieszaniny różnych monomerów, nie należy wykluczać użycia GDMA, który nawet w małych ilościach może stanowić bardzo skuteczny monomer sieciujący i równocześnie doskonały rozcieńczalnik. Pod tym względem bardziej obiecujący jako monomer dentystyczny jest Acet-GDMA, który nie ustępuje we właściwościach TEGDMA.

Dodatkowo homopolimer Acet-GDMA w znacznie mniejszym stopniu ulega sorpcji wody. Badania chłonności wody usieciowanych materiałów wskazują na bardziej hydrofilowy charakter

homopolimeru TEGDMA który zwiększa swoją masę w środowisku wodnym o około 6 %, podczas gdy Acet-GDMA tylko o 3 %.

W pracy H4 poddałem szczegółowej analizie sieci polimerowe otrzymane w wyniku homopolimeryzacji GDMA, GMMA, Acet-GDMA oraz Acet-GMMA. Moim celem było wykazanie wpływu podstawników bocznych na właściwości termomechaniczne silnie usieciowanych, a zatem niejednorodnych w budowie materiałów termoplastycznych. Lepsze zrozumienie zależności pomiędzy budową monomerów sieciujących a właściwościami utwardzonych kompozycji pozwala, w moim przekonaniu, na efektywniejsze wykorzystanie strukturalnie różnych związków w określonych zastosowaniach, niekoniecznie ograniczających się do materiałów dentystycznych. Cztery analizowane przeze mnie di(met)akrylany to bardzo efektywne monomery sieciujące. W wyniku rodnikowej polimeryzacji pozwalają one uzyskać sieci o bardzo wysokich temperaturach ugięcia HDT, bliskich 300 °C, co świadczy o wysokim stopniu usieciowania oraz dobrej odporności termicznej.



Rysunek 3. Tangens delta w funkcji temperatury dla homopolimerów di(met)akrylanów GMMA oraz Acet-GMMA.

Spośród najistotniejszych spostrzeżeń dokonanych w publikacji H4 niewątpliwie należy wymienić różnice właściwości wynikające z obecności grup hydroksylowych oraz grup acylowych w sieciach o dużej analogii struktury. Obecność grup hydroksylowych w sieciach polimerowych widocznie

przyczynia się do pogłębienia niejednorodnej struktury takich sieci, prawdopodobnie z powodu dodatkowych niekwalencyjnych oddziaływań wynikających z tworzenia się mostków wodorowych. Oddziaływania wodorowe, jako dodatkowy element usztywniający, mogą wywoływać pozorny wzrost gęstości usieciowania, co powoduje poszerzenie obserwowanego obszaru zeszklenia (Rys. 3).

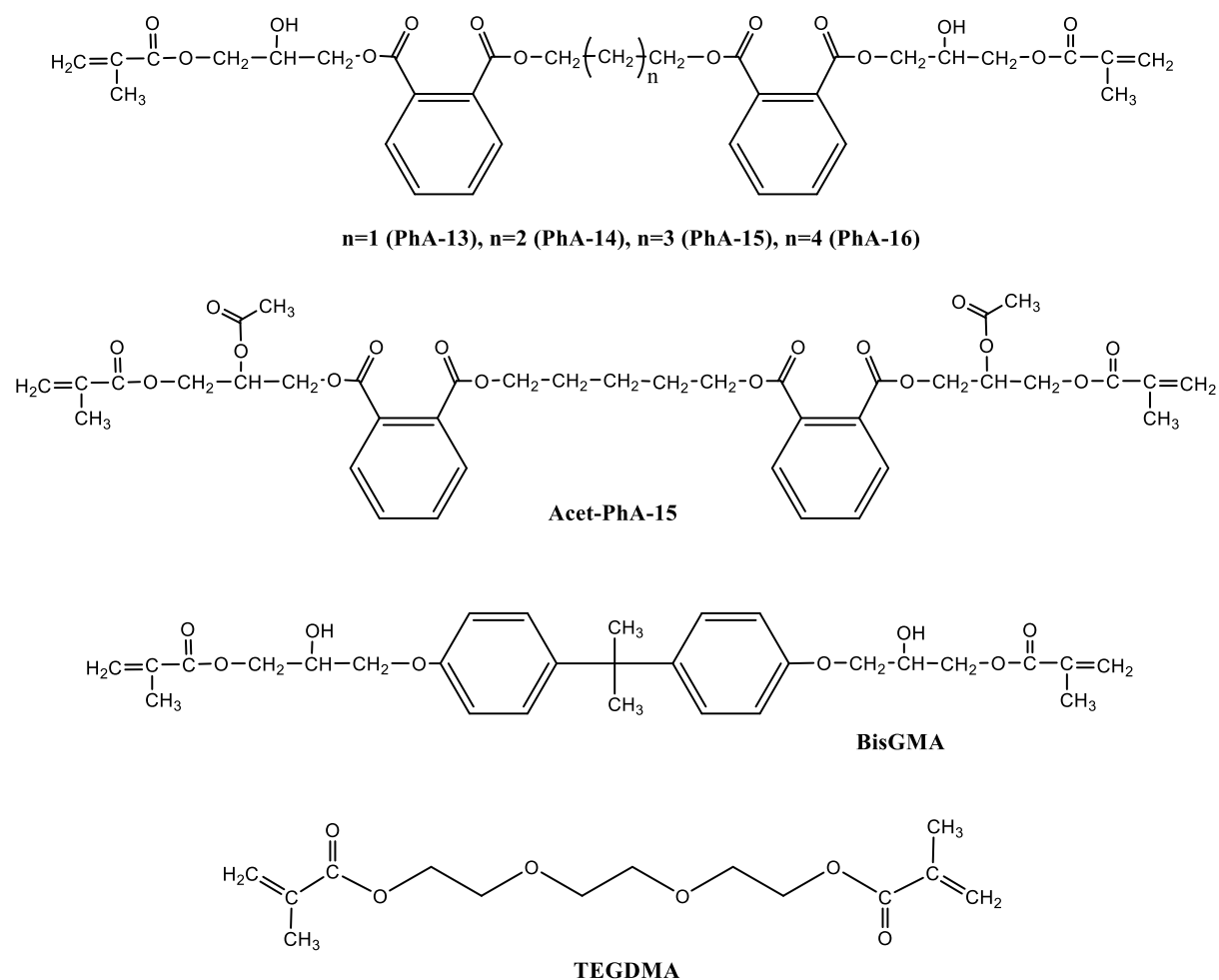
Monomery GMMA oraz Acet-GMMA nie były dotychczas badane pod kątem ich przydatności w kompozycjach dentystycznych.

Kompleksową analizę wpływu budowy monomerów na właściwości polimerów usieciowanych przedstawiłem w pracy H3. Adoptując przedstawioną w pracy H1 metodykę syntezy dimetakrylanów otrzymałem serię czterech homologicznych monomerów dimetakrylowych, wykorzystując tym razem bezwodnik ftalowy jako jeden z głównych surowców wyjściowych. W ten sposób otrzymałem strukturalne analogi monomerów opisanych w pracy H1. Nowe metakrylany charakteryzowały się większym podobieństwem do BisGMA, jako że zawierały w swej budowie struktury aromatyczne. Ponadto, otrzymałem acylową wersję monomeru zawierającego pięciowęglowy łącznik oddzielający struktury aromatyczne (monomer Acet-PhA-15). Tym razem dimetakrylany poddałem UV-inicjowanej kopolimeryzacji wykorzystując, oprócz TEGDMA, zaproponowany poprzednio (publikacja H2) Acet-GDMA jako reaktywny monomer rozcieńczający. Równowagowe w składach kompozycje monomer główny/monomer rozcieńczający porównałem z układem BisGMA/TEGDMA utwardzonym w takich samych warunkach. Struktury omawianych związków przedstawia Rysunek 4.

Obecność pierścieni aromatycznych w sieciach polimerowych, z uwagi na możliwe oddziaływania π - π oraz sztywną strukturę planarną takich układów, istotnie wpływa na podwyższenie parametrów mechanicznych polimerów. Te same oddziaływania są jednak odpowiedzialne za zwiększone lepkości monomerów w porównaniu do układów cykloalifatycznych.

W pracy H3 wykazałem jak wydłużanie monomerów zawierających układy aromatyczne wpływa na właściwości fizyczne samych monomerów oraz właściwości mechaniczne usieciowanych polimerów. Istotne było dla mnie wskazanie optymalnych parametrów lepkości kompozycji, stopnia jej polimeryzacji oraz docelowych właściwości. Homologiczne monomery dimetakrylowe o wzrastającej długości łańcucha poddałem inicjowanej światłem UV kopolimeryzacji z TEGDMA w mieszaninach o równych proporcjach wagowych obu składników. Podobnie jak w pracy H1, wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w szeregu homologicznym zaobserwowałem wyraźną tendencję spadkową wartości lepkości otrzymanych kompozycji. Ze względu na znaczny udział TEGDMA w kompozycjach, okazało się, że wartości skurczu polimeryzacyjnego, podobnie jak i

stopnie przereagowania, nieznacznie wzrastały wraz z wydłużaniem długości łańcucha oddzielającego grupy metakrylowe w monomerach.



Rysunek 4. Struktury chemiczne monomerów wraz ze stosowanymi w tekście skrótami.

Analiza wyników umożliwiła mi wyselekcjonowanie jednego monomeru, tj. PhA-15, otrzymanego z wykorzystaniem 1,5-pentadiolu, jako kandydata do dalszych badań oceny przydatności w kompozycjach dentystycznych. Monomer PhA-15 w kompozycji z TEGDMA oraz Acet-GDMA, jak również jego acylowana wersja (Acet-PhA-15) w kompozycji z TEGDMA, zostały porównane z kontrolnym układem BisGMA/TEGDMA. Wybrane właściwości kompozycji przed i po utwardzeniu zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Wartości średnie wybranych właściwości dimetakrylowych kompozycji dentystycznych przed, i po utwardzeniu. W nawiasach przedstawiono odchylenia standardowe dla 3 do 6 niezależnych pomiarów.

Właściwości	PhA-15/ TEGDMA	Acet-PhA-15/ TEGDMA	PhA-15/ Acet-GDMA	Bis-GMA/ TEGDMA
Stopień konwersji wiązań podwójnych (%)	88 (3)	89 (2)	79 (3)	77 (2)
Skurcz polimeryzacyjny (%)	9,60 (0,05)	9,88 (0,08)	8,42 (0,02)	9,51 (0,09)
Naprężenie maksymalne (MPa)	141,5 (7,7)	113,2 (5,1)	120,2 (3,2)	120,5 (3,3)
Moduł Younga (GPa)	3,69 (0,02)	3,12 (0,06)	3,99 (0,02)	3,48 (0,02)
Temperatura zeszklenia (°C)	134 (3)	122 (1)	90 (3)	181 (2)
Moduł sprężystości w temp 37 °C (MPa)	3459 (147)	3176 (21)	3771 (112)	3059 (31)
Sorpcja wody ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	35,8 (1,2)	32,3 (1,8)	24,3 (1,9)	36,0 (1,2)

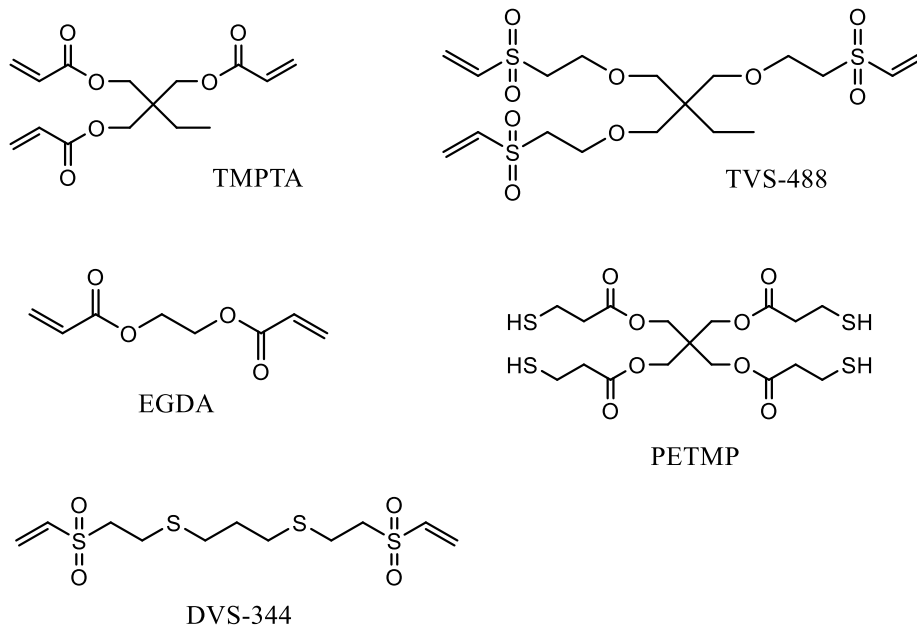
Z danych zamieszczonych w Tabeli 1 wynika, że acylowanie grup hydroksylowych w monomerze głównym powoduje nieznaczny wzrost stopni konwersji, podczas gdy właściwości mechaniczne nie ulegają oczekiwanej poprawie. Nieznacznej poprawie ulegają zdolności sorpcyjne kopolimeru. Zastosowanie nieacylowanego PhA-15 w kompozycji z Acet-GDMA prowadzi do wytworzenia kopolimeru o polepszonych właściwościach sorpcyjnych, jak również mechanicznych. Dodatkowo, przy porównywalnych z BisGMA/TEGDMA stopniach przereagowania, układ PhA-15/Acet-GDMA wykazuje niższy skurcz objętościowy po utwardzeniu. Ponieważ kompozyty dentystyczne funkcjonują w warunkach temperatury ciała ludzkiego, dlatego istotnym było porównanie parametrów mechanicznych w temperaturze zbliżonej do 36°C. W tych warunkach każdy z analizowanych materiałów wykazuje lepsze właściwości mechaniczne niż kopolimer odniesienia. Wykorzystanie rozcieńczalnika aktywnego o większym potencjale sieciującym, jakim jest Acet-GDMA w zestawieniu z TEGDMA, powoduje wyraźne polepszenie parametrów mechanicznych oraz sorpcyjnych. Użycie Acet-GDMA prowadzi, analogicznie do obserwacji poczynionych w pracy H4, do poszerzenia obszarów zeszklenia, co skutkuje pozornie niższymi temperaturami zeszklenia (tu oznaczanymi w maksimum tg delta w dynamicznej analizie mechanicznej). Podsumowując mogę stwierdzić, że optymalizacja składu

kompozycji dentystycznych, jak również zamierzone modyfikacje w budowie monomerów pozwoliły mi wytypować potencjalne układy komonomerów spełniające surowe wymagania stawiane materiałom dentystycznym. Poprzez stopniowe zwiększanie mas molowych monomerów udało mi się dokonać skutecznej selekcji nawet w układach bogatych w struktury aromatyczne.

W pracach H5 oraz H6 przedstawiłem analizę właściwości mechanicznych sieci polimerowych otrzymanych w reakcjach Michaela wielofunkcyjnych tioli oraz związków winylowych posiadających deficyt elektronów w wiązaniach podwójnych. Obecność grup karbonylowych lub sulfonowych w bezpośrednim sąsiedztwie wiązań nienasyconych powoduje destabilizację takich wiązań, przez co stają się one podatne na atak substratów nukleofilowych. Anion tiolanowy, powstały po deprotonacji tiolu za pomocą zasady, jest efektywnym nukleofilem i łatwo ulega addycji do wiązań nienasyconych o deficycie elektronów, w wyniku której powstają połączenia tioeterowe [72]. Reakcja Michaela tioli i akrylanów jest bardzo wydajnym procesem określanym w literaturze jako „click” reakcja [73-77]. Z uwagi na znaczną zawartość grup tioeterowych oraz niższą gęstość usieciowania w porównaniu do łańcuchowej polimeryzacji dimatakrylanów, sieci polimerowe otrzymane w reakcji Michaela nie były do tej pory rozważane jako matryce organiczne w kompozytach dentystycznych z powodu niedostatecznych właściwości mechanicznych. Przeważająca większość produktów reakcji wielofunkcyjnych tioli i akrylanów to materiały o niskich temperaturach zeszklenia, rzadko osiągających wartości przekraczające temperaturę otoczenia [73]. Niemniej jednak w pracy H5 wykazałem, że polimery usieciowane otrzymane w reakcji Michaela tioli i sulfonów winylowych charakteryzują się znacznie wyższymi temperaturami zeszklenia niż podobne produkty reakcji w układach tiol-akrylan.

Zastąpienie akrylanów sulfonami winylowymi, ogranicza udział/zawartość estrów w sieci polimerowej oraz wprowadza dodatkowe niekowalencyjne oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy polarnymi grupami sulfonowymi rozmieszczonymi w sieci. Eliminacja części estrów oraz dodatkowe oddziaływania w sieci to prawdopodobne przyczyny odpowiadające za poprawę właściwości mechanicznych. Ponadto, sulfony winylowe są znacznie reaktywniejsze w reakcji Michaela z tiolami niż akrylany, co ma istotnie znaczenie w przypadku reakcji sieciowania [77].

Rysunek 5 przedstawia struktury chemiczne wielofunkcyjnych sulfonów winylowych i akrylanów, które zostały użyte do przygotowania polimerów wykazujących duże podobieństwo w budowie sieci.



Rysunek 5. Przykładowe struktury monomerów użytych w pracy H5.

Zastosowanie w polimeryzacji Michaela trójfunkcyjnego lub dwufunkcyjnego sulfonu winylowego, zamiast tri-, lub diakrylanu, pozwoliło mi uzyskać materiały o temperaturach zeszklenia wyższych o około 20-40 °C niż przy zastosowaniu nadmienionych multiakrylanów (Tabela 2).

Tabela 2. Temperatury zeszklenia uzyskane w analizie DMA dla sieci otrzymanych w reakcjach Michaela tioli z sulfonami winylowymi (TVS-488, DVS-344) i akrylanami (TMPTA, EGDA).

Tiol (funkcyjność)	Winył (funkcyjność)	Temperatura zeszklenia (°C)
PETMP (4)	TMPTA (3)	20 ± 1
PETMP (4)	TVS-488 (3)	41 ± 1
PETMP (4)	EGDA (2)	-5 ± 1
PETMP (4)	DVS-344 (2)	39 ± 0

Dodatkowo, poprzez całkowite wyeliminowanie estrów ze struktury sieci uzyskałem w reakcji Michaela usieciowany polimer o temperaturze zeszklenia przekraczającej 80 °C. Do tego celu wykorzystałem opisany w literaturze bez-estrowy tritioł (TTTSH) oraz komercyjnie dostępny sulfon diwinyłowy (DVS).

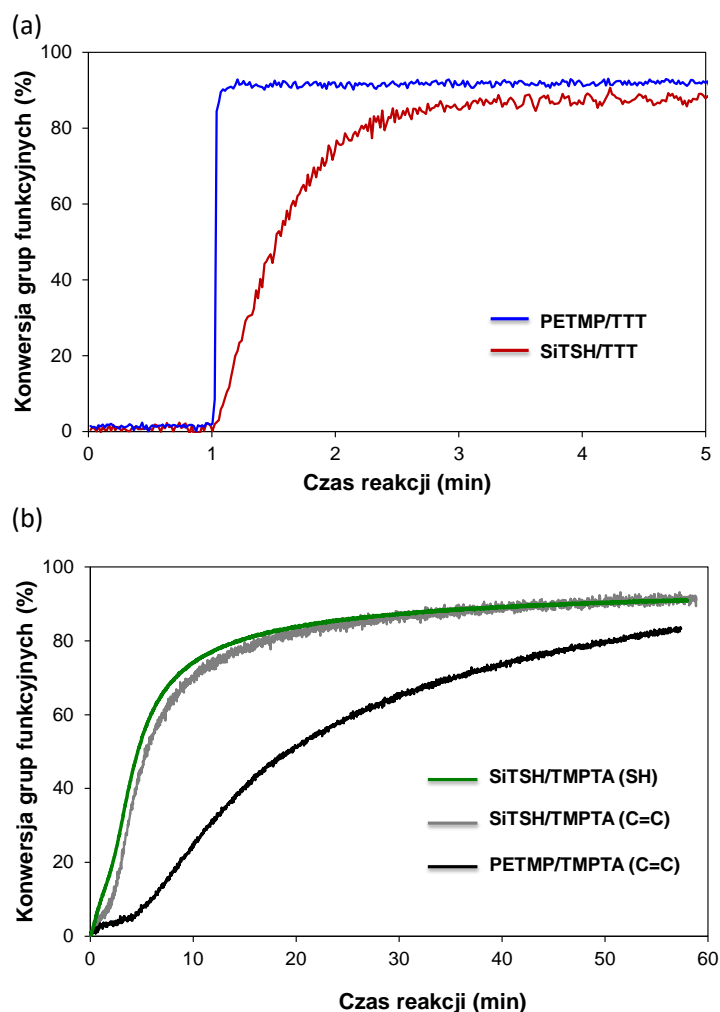
W dalszej części pracy H5 dokonałem oceny wpływu podstawnika bocznego na właściwości polimerów w sieciach o zbliżonej gęstości usieciowania. Między innymi oceniłem wpływ wolnych grup tiolowych, estrowych, sulfonowych, hydroksylowych, amidowych, tiouretanowych, łańcuchów alifatycznych oraz pierścieni aromatycznych. Mogłem zaobserwować, że spośród wszystkich analizowanych grup, obecność tiouretanów, w tym również struktur aromatycznych, w największym stopniu przyczyniała się do poprawy właściwości mechanicznych. Poza tym wykazałem, że nawet wolne boczne grupy sulfonowe wyraźnie podwyższają temperatury zeszklenia sieci w porównaniu do sieci odniesienia z grupami estrowymi, hydroksylowymi lub amidowymi.

Moim celem w pracy H5 było opracowanie nowej metodyki syntezy materiałów szklistych oraz wstępne przeanalizowanie przydatności anionowych reakcji Michaela do zastosowań w kompozytach dentystycznych.

Kontynuując ten temat, w pracy H6 dokonałem porównania właściwości hydrolitycznych materiałów usieciowanych otrzymanych w reakcjach Michaela oraz rodnikowych reakcjach typu tiol-alken. Oba procesy umożliwiają wydajną syntezę sieci politioeterowych. W publikacji H6 przedstawiłem sposób syntezy czterofunkcyjnego tiolu, tj. tetra(2-merkaptoetyl) silanu – SiTSH z tetravinilosilanu oraz kwasu tiooctowego. W reakcji addycji rodnika sulfidowego kwasu tiooctowego do wiązań podwójnych tetravinilosilanu otrzymałem w pierwszym etapie czterofunkcyjny tioester, który w wyniku hydrolizy w środowisku kwaśnym umożliwił otrzymanie pożądanego tiolu z wydajnością około 70-80 %.

Nowy bez-estrowy tetratiol (SiTSH) charakteryzował się małą lepkością oraz dużą reaktywnością zarówno w sieciujących reakcjach rodnikowych, jak i anionowych reakcjach Michaela (Rys. 6).

Dodatkowo, z przedstawionego na Rysunku 6b porównania reaktywności tetramerkaptopropionianu (PETMP) i tetramerkaptosilanu (SiTSH) wynika, że ten ostatni charakteryzuje większa szybkość reakcji addycji Michaela z akrylanami.



Rysunek 6. Krzywe kinetyczne reakcji sieciowania w układzie tioł-alken (a) oraz tioł-Michael (b).

Zasadniczym celem w pracy H6 było określenie zależności we właściwościach hydrolitycznych dla materiałów o różnej zawartości grup estrowych w sieci. Dlatego, w toku badań przygotowałem sześć kompozycji, z których dwie nie zawierały wiązań estrowych, natomiast cztery zawierały od 0,49 do 0,91 % molowych wewnątrzsiściowych grup estrowych (Tabela 3).

Spośród analizowanych materiałów dwie próbki zostały otrzymane w reakcji rodnikowej tioli z trialkenem (TTT) (Rys. 7). Pozostałe otrzymałem w reakcji tioli Michaela z diwinylosulfonem oraz triakrylanem TMPTA. Próbki polimerowe zostały wystawione na działanie 10 % wodnego roztworu kwasu solnego oraz 10 % wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Zmiany ciężaru próbek analizowane były w ciągu 90 dni.

Tabela 3. Właściwości hydrolityczne kompozycji o zróżnicowanej zawartości wiązań estrowych w sieci.

Kompozycja	Zawartość grup estrowych (mol %)	Zmiana masy próbki w 10 % HCl	Zmiana masy próbki w 10 % NaOH
SiTSH/TTT	0	0,4 (0,1)	0,5 (0,1)
PETMP/TTT	0,49	0,7 (0,1)	-8 (2)
SiTSH/DVS	0	0,7 (0,2)	0,7 (0,1)
PETMP/DVS	0,55	-4,0 (0,1)	-41 (4)
SiTSH/TMPTA	0,59	0,4 (0,1)	-11 (2)
PETMP/TMPTA	0,91	-13 (1)	Degradacja w ciągu 7 dni

Z danych zawartych w Tabeli 3 wynika, że odporność hydrolityczna sieci politioeterowych w dużym stopniu zależy od zawartości wiązań estrowych. Sieci pozbawione takich wiązań wykazują zwiększoną odporność na działanie stężonych kwasów i zasad. W związku z tym, można oczekiwać, że ich właściwości mechaniczne będą podlegały minimalnym zmianom w roztworach wodnych o zmiennym pH. Szybkość hydrolizy sieci zależy również od stopnia usieciowania oraz charakteru hydrofilowo-hydrofobowego monomerów użytych w polimeryzacji. W środowisku zasadowym, bardziej usieciowana kompozycja SiTSH/TMPTA traci masę w mniejszym stopniu niż kompozycja o mniejszym stopniu usieciowania, tj. PETMP/DVS, która dodatkowo zawiera hydrofilowy monomer DVS.

Ponadto, dwa spośród otrzymanych polimerów, które nie zawierały wiązań estrowych charakteryzowały się wyższymi temperaturami zeszklenia niż pozostałe materiały zawierające estry w strukturze sieci. Oznaczone temperatury zeszklenia dla bez-estrowych kompozycji SiTSH/DVS oraz SiTSH/TTT wynosiły odpowiednio 64 i 95 °C.

Analizując uzyskane wyniki mogę stwierdzić, że wyeliminowanie estrów ze struktury polimerów usieciowanych typu tiol-X, gdzie X oznacza zarówno substrat reakcji Michaela, jak i alken bogaty w łatwo dostępne elektrony π , prowadzi do znacznego polepszenia właściwości mechanicznych oraz hydrolitycznych sieci. Dzięki temu, bez-estrowe kompozycje tioli i związków winylowych mogą sprostać wymaganiom stawianym kompozycjom dentystycznym.

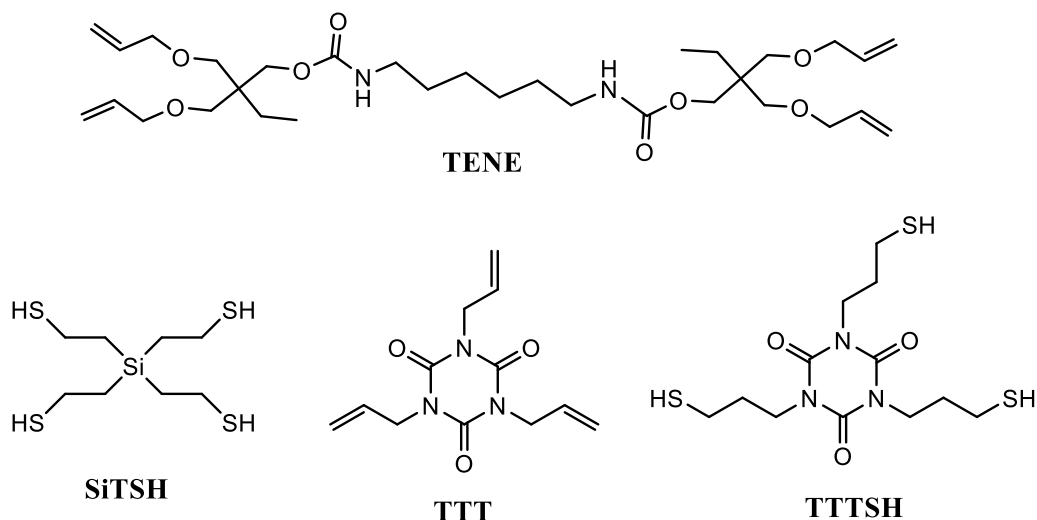
W pracach H5 oraz H6 przedstawiłem właściwości oraz zaproponowałem reakcję Michaela tioli i sulfonów winylowych do syntezy materiałów szklanych, w tym o potencjalnych zastosowaniach dentystycznych. Jednak, ze względu na brak skutecznych sposobów fotoinicjacji addycyjnych polimeryzacji Michaela, postanowiłem wykorzystać otrzymane bez-estrowe monomery w fotoinicjowanych polimeryzacjach rodnikowych tioli i alkenów (H7, H8).

Ze względu na możliwość fotoinicjacji, rodnikowe reakcje tioli i alkenów, były uprzednio proponowane oraz wykorzystywane do syntezy dentystycznych materiałów kompozytowych.

Pierwsze doniesienia na ten temat pojawiły się w literaturze 10 lat temu [78, 79]. Sieciująca polimeryzacja w układzie tiol-alken umożliwia wydajną syntezę polimerów o jednorodnej budowie i dużym stopniu przereagowania substratów [80-82]. Sieci otrzymane w polimeryzacji stopniowej tiol-alken charakteryzują się ponadto zmniejszonym, w stosunku do dimetakrylanów, skurczem oraz naprężeniem post-polimeryzacyjnym [79]. Wszystkie te cechy sprawiają, że ten rodzaj polimeryzacji był dość często analizowany w kompozycjach dentystycznych. Do niedawna, wszystkie proponowane w literaturze rozwiązania opierały się o mieszaniny, w których głównym składnikiem był czterofunkcyjny tiol PETMP, który jak wiadomo jest pochodnym estru kwasu propionowego. Czyste, niemodyfikowane kompozycje w oparciu o reakcje PETMP i alkenów nie znalazły jak dotąd praktycznego wykorzystania, głównie z powodu niedostatecznych właściwości mechanicznych.

Proponowane rozwiązania sugerowały wykorzystanie mieszanych mechanizmów polimeryzacji łańcuchowej metakrylanów z polimeryzacją stopniową tioli, metakrylanów i/lub alkenów [83-86]. W ten sposób próbowano wykorzystać pozytywne cechy obu mechanizmów jednocześnie. Wykorzystanie dimetakrylanów miało zapewnić dostatecznie dobre właściwości mechaniczne, podczas gdy dodatek monomerów polimeryzacji stopniowej miał poprawić stopnie przereagowania oraz zminimalizować naprężenia skurczowe w kompozytach. Innym powszechnym rozwiązaniem była synteza nowych monomerów (głównie alkenów) charakteryzujących się zwiększoną sztywnością struktury, np. zawierających pierścienie norbornenowe [83, 87, 88].

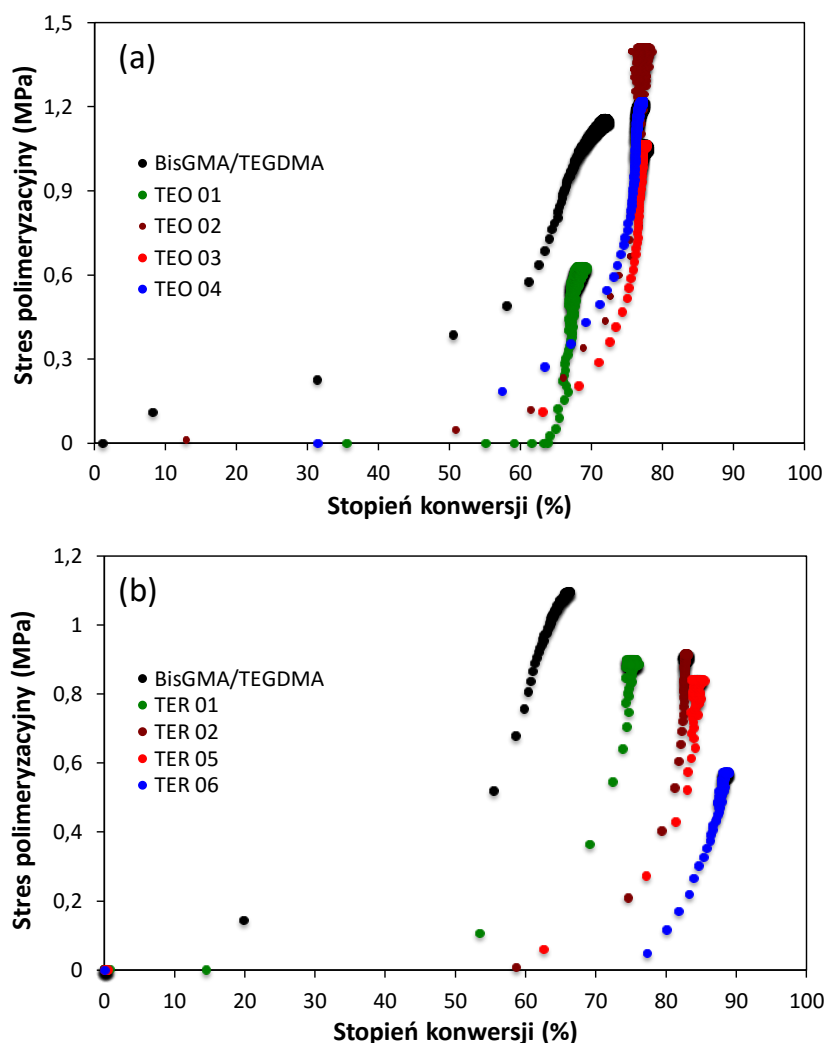
Ze względu na powszechną dostępność fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowych postanowiłem wykorzystać zsyntezowane przeze mnie bez-estrowe tiole oraz komercyjnie dostępne, jak i syntetyczne alkeny, w inicjowanej światłem widzialnym (400-500nm) sieciującej polimeryzacji addycyjnej. W pracach H7 i H8 przedstawiłem metodykę postępowania mającą na celu oszacowanie przydatności bez-estrowych kompozycji tiol-alken w kompozytach dentystycznych. W publikacji H7 dokonałem zestawienia dwóch rodzajów, różniących się w składzie chemicznym, kompozycji dentystycznych zawierających układy monomerów w czystej postaci oraz mieszanki zawierające zmodyfikowane, rozgałęzione tiole. W wyniku selekcji, spośród obu grup, wybrałem optymalne układy kompozycji oraz przebadłem ich właściwości mechaniczne w kompozytach z wypełnieniem szklanym (H8). Struktury chemiczne bez-estrowych monomerów wykorzystanych w pracach H7 i H8 przedstawia Rysunek 7.



Rysunek 7. Wielofunkcyjne tiole i alkeny wykorzystane w pracach H7 i H8.

W szczególności w pracy H7 przedstawiłem badania dla 10 różnych kompozycji sporządzonych ze stechiometrycznych pod względem zawartości grup funkcyjnych układów bez-estrowych tioli i alkenów. Cztery spośród analizowanych grup zawierały tiole, które poddano częściowej oligomeryzacji diwinylosulfonem, oraz trialken TTT. Pozostałe sześć kompozycji to mieszaniny dwóch lub trzech składników, które różniły się w proporcjach dwóch monomerów, tj. TTT oraz czterofunkcyjnego, syntetycznego alkenu TENE (Rys. 7). Moje badania obejmowały analizy lepkości, szybkości reakcji polimeryzacji oraz właściwości mechanicznych i sorpcyjnych nienapełnionych materiałów usieciowanych. Dla porównania, przebadłem również nienapełniony polimer otrzymany w wyniku polimeryzacji dimetakrylanów BisGMA i TEGDMA.

Na Rysunku 8 przedstawiłem zależność naprężeń wywołanych przez skurcz polimeryzacyjny w funkcji stopnia konwersji kompozycji. Na Rysunku 8a zobrazowałem rozwój naprężeń polimeryzacyjnych w funkcji konwersji dla oligomerycznych mieszanek TEO, podczas gdy na Rys. 8b dla monomerów o niezmodyfikowanej postaci, oznaczonych jako TER. Precyzyjne składy poszczególnych kompozycji zamieszczono w Tabeli 1 i Tabeli 5 w publikacji H7, a także dalej w opisie. W wyniku fotopolimeryzacji przeprowadzonej w obecności 1 % wag. BPO uzyskałem materiały szkliste o temperaturach zeszczenia mieszczących się w przedziale od 45 do 134 °C. Pomimo, iż w sieciującej polimeryzacji tioli i alkenów zwykle uzyskuje się kompletne stopnie konwersji, tym razem wartości zmierzonych stopni przereagowania nie przekroczyły 90 %. Dodatkowo naprężenia wywołane polimeryzacją okazały się wyjątkowo wysokie, zwłaszcza w przypadku oligomerycznych mieszanek TEO (Rys. 8a).



Rysunek 8. Stres polimerizacyjny w funkcji konwersji grup funkcyjnych dla (a) oligomerycznych mieszanek tioli i TTT; (b) kompozycji SiTSH, TTT oraz TENE.

Polimeryzacja układów TEO, ze względu na obecność silnie sieciujących monomerów TTTSH, SiTSH i TTT umożliwiła syntezę polimerów o wysokich temperaturach zeszklenia (73-89°C) nawet przy ograniczonych stopniach konwersji. Chociaż, uzyskane stopnie konwersji były wyższe niż w systemie odniesienia BisGMA/TEGDMA, to również, w niektórych przypadkach (TEO 2 i TEO 4), naprężenia polimerizacyjne okazały się większe. Zaletą sieciującej polimeryzacji stopniowej jest jednak to, że przy porównywalnych stopniach przereagowania grup funkcyjnych, układy tiol-alken charakteryzują się mniejszymi wartościami naprężeń polimerizacyjnych. Niestety w momencie wityfikacji stres polimerizacyjny gwałtownie rośnie, zwłaszcza w kompozycjach osiagających temperatury zeszklenia zbliżone do, lub wyższe od temperatur polimeryzacji. Aby ograniczyć rozwój skurczu polimerizacyjnego oraz związanych z nim naprężeń w sieci, postanowiłem wykorzystać syntetyczny tetraalken TENE, który posiada dość znaczną w

porównaniu do innych monomerów masę molową cząsteczki. Jego użycie obniża średnią gęstość polimeryzujących grup funkcyjnych w objętości próbki, co powinno zminimalizować niekorzystne efekty wywołane skurczem polimeryzacyjnym. Zgodnie z oczekiwaniami, wraz ze wzrostem zawartości TENE w kompozycji, w szeregu TER 01-06, zaobserwowałem wzrost stopni konwersji, a także malejącą tendencję rozwoju naprężeń wywołanych przez skurcz polimeryzacyjny (Rys. 8b).

W dalszej części pracy H7 przeanalizowałem właściwości sorpcyjne bez-estrowych sieci polimerowych. Zarówno w układach TEO, jaki i TER, sorpcja i rozpuszczalność w wodzie jest od dwóch do trzech razy mniejsza niż w dimetakrylowym układzie porównawczym.

W wyniku selekcji przeprowadzonej na podstawie analizy różnych parametrów fizykochemicznych kompozycji wybrałem dwa oligomeryczne układy TEO 01 i 02, dwa układy zawierające TENE oraz dwa dodatkowe silnie-sieciujące systemy (SiTSH/TTT i TTTSH/SiTSH/TTT), które poddałem drobiazgowej ocenie w kompozytach z napełniaczem nieorganicznym. Uzyskane wyniki stanowią podstawę publikacji H8.

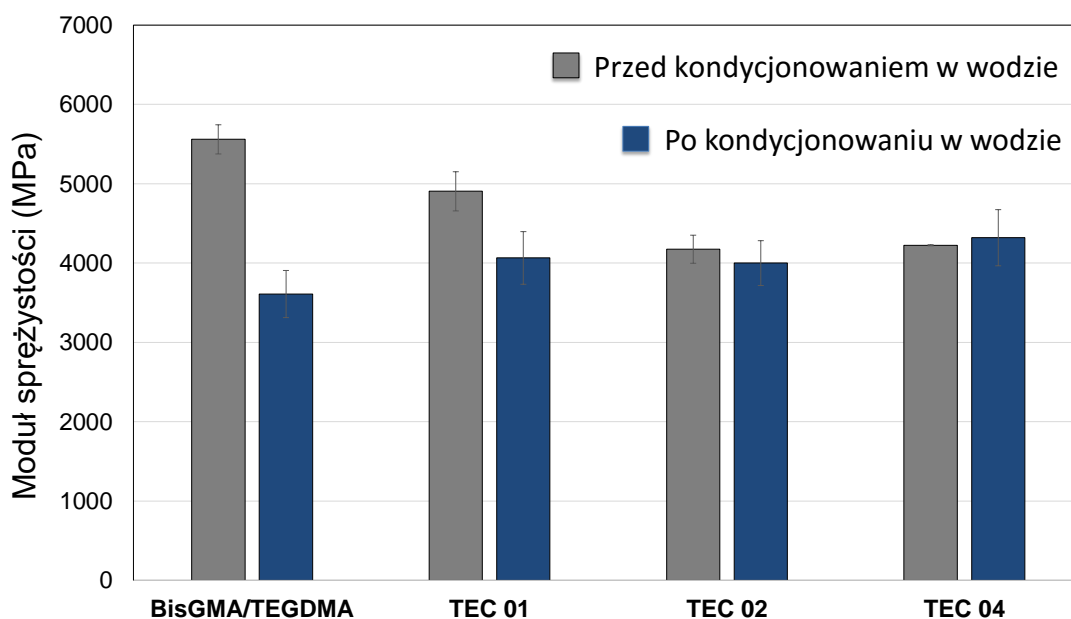
W zależności od lepkości kompozycji, ilość napełniacza szklanego wynosiła 50 lub 65 % wag. Wypełnienie szklane stanowiły mikrocząstki o średnicy wielkości 0,4 μm , które przed użyciem zostały poddane odpowiedniej obróbce chemicznej mającej na celu wprowadzenie reaktywnych grup funkcyjnych na powierzchni napełniacza. W materiale odniesienia napełnienie zawierało powierzchniowo czynne grupy metakrylowe, podczas gdy w układach tiol-alken wykorzystałem równowagową mieszaninę mikrocząstek z wolnymi grupami tiolowymi i allilowymi. Mieszanki monomerów z napełniaczem utwardziłem światłem widzialnym z zakresu 400-500 nm oraz intensywności 150-180 mW/cm^2 .

Po wykonaniu badania skurczu polimeryzacyjnego stwierdziłem, że wartości naprężenia wywołanego przez skurcz objętościowy w polimerach tiol-alken są od 10 do 50 % niższe niż w dimetakrylowym materiale odniesienia o takiej samej zawartości napełniacza. Ponadto, szacunkowa ocena stopni przereagowania wskazywała na podobne wartości stopni konwersji we wszystkich analizowanych próbkach.

Kompozyty utwardzone w takich samych warunkach poddałem badaniom właściwości mechanicznych. Analizując wyniki stwierdziłem, że wszystkie kompozyty otrzymane w stopniowej polimeryzacji tioli i alkenów charakteryzują się niższymi modułami Younga, przy czym stwierdzone różnice były istotne statystycznie. Z kolei, naprężenia maksymalne oraz wytrzymałość mechaniczna nowych kompozytów okazały się porównywalne lub nieznacznie lepsze niż w materiale porównawczym BisGMA/TEGDMA.

Ponieważ, w środowisku funkcjonowania kompozyty dentystyczne wystawione są na działanie wilgoci oraz podwyższonej temperatury, dlatego kluczowym jest porównanie właściwości mechanicznych kompozytów poddanych starzeniu ww. warunkach. Należy dodać, że dostępne na rynku dimetakrylany o niskim skurczu polimeryzacyjnym wykazują średnio 30 % niższe parametry mechaniczne niż klasyczna formuła zawierająca BisGMA [89]. Oznacza to, że dążenie do bardzo dużych modułów Younga organicznych matryc polimerowych nie jest najistotniejszym parametrem w materiałach dentystycznych. Pomimo, iż bezpośrednio po polimeryzacji kompozyt BisGMA/TEGDMA charakteryzował się najwyższym modułem Younga spośród wszystkich kompozycji, można oczekiwać, że jego wartość ulegnie pogorszeniu w środowisku wodnym.

W celu sprawdzenia tej hipotezy wybrałem trzy kompozyty tiol-alken oraz BisGMA/TEGDMA, które następnie poddałem kondycjonowaniu przez okres pięciu tygodni w środowisku wodnym o temperaturze 40°C. Na Rysunku 9 przedstawiono zmianę modułu sprężystości kompozytów przed i po 5 tygodniach przebywania w dejonizowanym środowisku wodnym.



Rysunek 9. Wartości modułu sprężystości w temperaturze 40°C oznaczone w analizie DMA. Kompozyty oznaczone symbolami TEC 01, 02 i 03 zawierały niezmodyfikowane mieszaniny tioli SiTSH, TTTSH oraz alkenów TTT i TENE.

Z danych przedstawionych na Rysunku 9 jednoznacznie wynika, że właściwości mechaniczne bezestrowych kompozytów otrzymanych w polimeryzacji stopniowej nie ulegają widocznym zmianom po wystawieniu na działanie wilgoci. Zgodnie z przewidywaniami, właściwości

kompozytu BisGMA/TEGDMA ulegają znacznemu pogorszeniu już po 5 tygodniach starzenia w wodzie.

W pracy H8 wskazałem zalety nowych kompozytów otrzymanych w stopniowych reakcjach tioli i alkenów, które w porównaniu do klasycznych kompozytów dentystycznych wykazują podwyższoną odporność na działanie czynników hydrolitycznych. Dzięki temu można oczekiwać, że czas funkcjonowania pozbawionych estrów kompozytów dentystycznych ulegnie wydłużeniu, a ryzyko ubytków związane z degradacją implantów zostanie istotnie zminimalizowane.

Podsumowanie

W przedstawionym cyklu ośmiu prac podjąłem się analizy zagadnienia wpływu budowy monomerów sieciujących na właściwości matryc polimerowych stanowiących organiczny składnik kompozytów dentystycznych.

W toku kilkuletnich badań wykorzystałem trzy różne reakcje sieciujące umożliwiające syntezę dentystycznych materiałów usieciowanych, tj. klasyczną łańcuchową polimeryzację dimetakrylanów, rodnikową polimeryzację stopniową tioli i alkenów oraz katalizowaną zasadą anionową polimeryzację tioli Michaela z sulfonami winylowymi.

Przedstawiłem możliwe kierunki syntezy i modyfikacji monomerów dimetakrylowych, które stanowią główny składnik obecnie stosowanych komercyjnych kompozycji dentystycznych. Zsyntezowałem i scharakteryzowałem dwanaście monomerów dimetakrylowych wykazujących zróżnicowane podobieństwo w budowie do znanych monomerów komercyjnych. Analiza wpływu budowy monomerów dimetakrylowych na właściwości sieci polimerowych otrzymanych w rodnikowych reakcjach łańcuchowych umożliwiła mi lepsze zrozumienie zależności rządzących ewolucją sieci polimerowych osiągających duże stopnie usieciowania. Osiągnięte doświadczenie pozwoliło mi efektywnie wykorzystać ogólne cechy sieciujących polimeryzacji stopniowych, które zaproponowałem jako organiczne komponenty nowych generacji kompozytów dentystycznych.

Wykorzystałem rodnikową polimeryzację stopniową w stechiometrycznych układach tioli i alkenów do syntezy kompozytów dentystycznych o polepszonych właściwościach mechanicznych oraz sorpcyjnych. Do tego celu zsyntezowałem i scharakteryzowałem nie zawierające wiązań estrowych wielofunkcyjne tiole i wielofunkcyjne alkeny.

Bez-estrowe tiole użyłem również w anionowej polimeryzacji sieciującej Michaela z sulfonami winylowymi. Po raz pierwszy przeprowadziłem charakterystykę takich sieci, stwierdzając duży potencjał reakcji Michaela w syntezie jednorodnych w budowie polimerów szklitych.

Wykazałem, że niekorzystne cechy polimeryzacji łańcuchowych, takie jak duży skurcz objętościowy powodujący naprężenia post-polimeryzacyjne oraz ograniczone wartości stopni przereagowania grup funkcyjnych mogą również dotyczyć silnie sieciujących polimeryzacji stopniowych. Pomimo tego, układy o takim samym stopniu przereagowania będą zawierały mniej niezwiązanych chemicznie monomerów w polimeryzacjach stopniowych niż w polimeryzacjach łańcuchowych. Dzięki temu, można oczekiwać lepszej biokompatybilności kompozycji reagujących według mechanizmu stopniowego.

Dodatkowo, bez-estrowe kompozycje tiol-alken lub tiol-sulfon winylowy nie będą ulegały stopniowej, rozciągniętej w czasie degradacji na drodze hydrolizy. Umożliwi to znaczne wydłużenie czasu użytkowania takich kompozytów.

Literatura uzupełniająca:

1. N.B. Cramer, J.W. Stansbury, C.N. Bowman, *J Dent Res* 2011, 90, 402-416.
2. J.W. Stansbury, *Dent Mater* 2012, 28, 13-22.
3. J.L. Ferracane, *Dent Mater* 2011, 27, 29-38.
4. E. Andrzejewska, *Prog Polym Sci* 2001, 26, 605-665.
5. W.D. Cook, *Polymer* 1992, 33, 600-609.
6. S. Asmusen, G. Arenas, W.D. Cook, C. Vallo, *Dent Mater* 2009, 25, 1603-1611.
7. J.W. Stansbury, *J Esthet Dent* 2000, 12, 300-308.
8. L.-A. Linden, Photocuring of polymeric dental materials, plastics composite resins. In: J.P. Fouassaier, J.E. Rabek editors. Radiation curing in polymer science and technology, vol. IV. Essex: Elsevier Ltd.; 1993. p. 387-466.
9. N. Moszner, U. Salz, *Prog Polym Sci* 2001, 26, 535-576.
10. W.D. Cook, D.R. Beech, M.J. Tyas, *Biomaterials* 1985, 6, 362-368.
11. Z. Kucybała, M. Pietrzak, J. Pączkowski, L.-A. Linden, J. F. Rabek, *Polymer* 1996, 37, 4585-4591.
12. A. Peutzfeldt, *Eur J Oral Sci* 1997, 105, 97-116.
13. I. Sideriou, V. Tserki, G. Papanastasiou, *Biomaterials* 2002, 23, 1819-1829.
14. L.G. Lovell, H. Lu, J.E. Elliott, J.W. Stansbury, C.N. Bowman, *Dent Mater* 2001, 17, 504-511.
15. A.A. Zandinejad, M. Atai, A. Pahlevan, *Dent Mater* 2006, 22, 382-387.
16. E. Asmussen, A. Peutzfeldt, *Dent Mater* 1998, 14, 51-56.
17. M.J. Tyas, D.W. Jones, A.S. Rizkalla, *Dent Mater* 1998, 14, 424-428.
18. J.H. Lee, C.M. Um, I.B. Lee, *Dent Mater* 2006, 22, 515-526.
19. N. Moszner, U. Saltz, J. Zimmermann, *Dent Mater* 2005, 21, 895-910.
20. N. Moszner, T. Hirt, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2012, 50, 4369-4402.
21. F. Li, Z.G. Chai, M.N. Sun, F. Wang, S. Ma, L. Zhang, M. Fang, J.H. Chen, *J Dent Res* 2009, 88, 372-376.
22. N. Nakabayashi, K. Takarada, *Dent Mater* 1992, 8, 125-130.

23. N. Beyth, Y. Hourri-Haddad, L. Baraness-Hadar, I. Yudovin-Farber, A. J. Domb, E.I. Weiss, *Biomaterials* 2008, 29, 4157-4163.
24. M.G. Botelho, *J Dent* 2000, 28, 565-570.
25. D.H. Shin, H.R. Rawls, *Dent Mater* 2009, 25, 1030-1038.
26. J.D. Oxman, D.W. Jacobs, *US Patent* 6,043,295, (2000)
27. J. F. Rabek, *Photochem Photobiol* 1968, 7, 5-57.
28. C.M. Chung, J.G. Kim, M.S. Kim, K.M. Kim, K.N. Kim, *Dent Mater* 2002, 18, 174-178.
29. J. Nie, L.G. Lovell, C.N. Bowman, *Biomaterials* 2001, 22, 535-540.
30. J.G. Kim, C.M. Chung, *Biomaterials* 2003, 24, 3845-3851.
31. J. Ge, M. Trujillo, J.W. Stansbury, *Dent Mater* 2005, 21, 1163-1169.
32. J. Nie, J.-A. Linden, J. F. Rabek, J. Ekstrand, *Acta Odontol Scand*, 1999, 57, 1-8.
33. N. Silikas, G. Eliades, D.C. Watts, *Dent Mater* 2000, 16, 292-296.
34. D. Leung, C.N. Bowman, *Macromol Chem Phys* 2012, 213, 198-204.
35. J. Li, H. Li, S. L. Fok, *Dent Mater* 2008, 24, 923-931.
36. E.A. Fogleman, M.T. Kelly, W.T. Grubbs, *Dent Mater* 2002, 18, 324-330.
37. J.M. Antonucci, W.F. Regnault, D. Skrtic, *J Comp Mater* 2010, 44, 355-367.
38. J.L. Ferracane, T.J. Hilton, *Dent Mater* 2015 <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.06.020>
39. A.R. Curtis, A.C. Shortall, P.M. Marquis, W.M. Palin, *J Dent* 2008, 36, 186-193.
40. T.N. Azila, T. Rahim, D. Mohamad, H.M. Akil, I.A. Rahman, *Dent Mater* 2012, 28, e63-e70.
41. I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou, *Biomaterials* 2003, 24, 655-665.
42. I. Sideridou, D.S. Achilias, C. Spyroudi, M. Karabela, *Biomaterials* 2004, 25, 367-376.
43. D.M.S. Wong, L.Y.Y. Cheng, T.W. Chow, R.K.F. Clark, *J Prosthet Dent* 1999, 81, 300-304.
44. F. Reis, M. Giannini, P.N.R. Pereira, *Operative Dent* 2007, 32, 53-59.
45. S. Kalachandra, D.T. Turner, *J Biomed Mater Res* 1987, 21, 329-338.
46. J.P. Santerre, L. Shajii, H. Tsang *J Dent Res* 1999, 78, 1459-1468.
47. A. Prakki, R. Cilli, R. Francisco, L. Mondelli, S. Kalachandra, J.C. Pereira *J Dent* 2005, 33, 91-98.
48. A.U.J. Yap, H.K. Lee, R. Sabapathy, *Dent Mater* 2000, 16, 172-179.
49. M. Arksornnukit, H. Takahashi, N. Nishiyama, *Dent Mater J* 2004, 23, 31-36.
50. S.Y. Lee, H.M. Huang, C.Y. Lin, Y.H. Shih, *J Oral Rehab* 1998, 25, 575-588.
51. I.D. Sideridou, D.S. Achilias, *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2005, 74B, 617-626.
52. A.F. Bettencourt, C.B. Neves, M.S. de Almeida, L.M. Pinheiro, S.A. Oliveira, L.P. Lopes, M.F. Castro, *Dent Mater* 2010, 26, e171-e180.
53. R. Pulgar, M.F. Olea-Serrano, A. Novillo-Fertrell, A. Rivas, P. Pazos, V. Pedraza, J.M. Navajas, N. Olea, *Environ Health Perspect* 2000, 108, 21-27.
54. K.S. Gregson, J.T. O'Neill, J.A. Platt, L.J. Windsor, *Dent Mater* 2008, 24, 1461-1467.
55. A.S. Al-Hiyasat, H. Darmani, M.M. Milhem, *Clin Oral Invest* 2005, 9, 21-25.
56. M.G. Shettlemore, K.J. Bundy, *Dent Mater* 2002, 18, 445-453.
57. E.L. Kostoryz, P.Y. Tong, C.C. Chappelow, J.D. Eick, A.G. Glaros, D.M. Yourtee, *Dent Mater* 1999, 15, 263-373.
58. J.D. Eick, T.J. Byerley, R.P. Chappell, G.R. Chen, C.Q. Bowles, C.C. Chappelow, *Dent Mater* 1993, 2, 123-127.
59. T.J. Byerley, J.D. Eick, G.P. Chen, C.C. Chappelow, F. Millich, *Dent Mater* 1992, 5-6, 345-350.
60. A.J. Holder, D.A. White, C.D. Harris, J.D. Eick, C.C. Cheppelow, *J Mol Struct* 2001, 541, 159-169.
61. C.C. Cheppelow, C.S. Pinzino, M.D. Power, A.J. Holder, J.A. Morrill, L. Jeang, J.D. Eick, *J Appl Polym Sci* 2002, 2, 314-326.
62. J.D. Eick, E.L. Kostoryz, S.M. Rozzi, D.W. Jacobs, J.D. Oxman, C.C. Chappelow, A.G. Glaros, D.M. Yourtee, *Dent Mater* 2002, 5, 413-421.
63. S.K. Gupta, P. Saxena, V.A. Pant, A.B. Pant, *Toxicol Int* 2012, 19, 225-234.
64. N. Moszner, S. Klapdohr, *Int J Nanotechnol* 2004, 1, 130-156.
65. J.F. Nguyen, V. Migonney, N.D. Ruse, M. Sadoun, *Dent Mater* 2013, 29, 535-541.
66. O. Polydorou, A. Konig, E. Hellwig, K. Kummerer, *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2009, 91B, 1-4.
67. T. Buruiana, V. Melinte, L. Stroea, E.C. Buruiana, *Polym J* 2009, 41, 978-987.

68. I.M. Barszczewska-Rybarek, *Dent Mater* 2009, 25, 1082-1089.
69. I.M. Barszczewska-Rybarek, *Dent Mater* 2014, 30, 1336-1344.
70. C.A. Khatri, J.W. Stansbury, C.R. Schultheisz, J.M. Antonucci, *Dent Mater* 2003, 19, 584–588.
71. C.J.E. Floyd, S.H. Dickens, *Dent Mater* 2006, 22, 1143–1149.
72. B.D. Mather, K. Viswanathan, K.M. Miller, T.E. Long, *Prog Polym Sci* 2006, 31, 487-531.
73. D.P. Nair, M. Podgórski, S. Chatani, T. Gong, W. Xi, C.R. Fenoli, C.N. Bowman, *Chem Mater* 2014, 26, 724-744.
74. X. Sui, L. van Ingen, M.A. Hempenius, G.J. Vancso, *Macromol Rapid Commun* 2010, 31, 2059–2063.
75. W. Xi, M. Krieger, C.J. Kloxin, C.N. Bowman, *Chem Commun* 2013, 49, 4504-4506.
76. J.W. Chan, B. Yu, C.E. Hoyle, A.B. Lowe, *Polymer* 2009, 50, 3158-3168.
77. S. Chatani, D.P. Nair, C.N. Bowman, *Polym Chem* 2013, 4, 1048-1055.
78. J.A. Carioscia, H. Lu, J.W. Stanbury, C.N. Bowman, *Dent Mater* 2005, 21, 1137-1143.
79. H. Lu, J.A. Carioscia, J.W. Stanbury, C.N. Bowman, *Dent Mater* 2005, 21, 1129-1136.
80. C.E. Hoyle, C.N. Bowman, *Angew Chem Int Ed* 2010, 49, 1540–1573.
81. C.E. Hoyle, A.B. Lowe, C.N. Bowman, *Chem Soc Rev* 2010, 39, 1355-1387.
82. A.B. Lowe, *Polym Chem* 2010, 1, 17-36.
83. N.B. Cramer, C.L. Couch, K.M. Schreck, J.A. Carioscia, J.E. Boulden, J.W. Stansbury, C.N. Bowman, *Dent Mater* 2010, 26, 21-28.
84. J.E. Boulden, N.B. Cramer, C.L. Couch, K.M. Schreck, C. Bracho-Troconis, J.W. Stansbury, C.N. Bowman, *Dent Mater* 2011, 27, 267-272.
85. N.B. Cramer, C.L. Couch, K.M. Schreck, J.E. Boulden, J. Wydra, J.W. Stansbury, C.N. Bowman, *Dent Mater* 2010, 26, 799-806.
86. S. Beigi, H. Yeganeh, M. Atai, *Dent Mater* 2013, 29, 777-787
87. J.A. Carioscia, L. Schneidewind, C. O'Brien, R. Ely, C. Feeser, N.B. Cramer, C.N. Bowman, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 5686–5696.
88. H.Y. Park, C.J. Kloxin, A.S. Abuelyaman, J.D. Oxman, C.N. Bowman, *Dent Mater* 2012, 28, 1113-1119.
89. A. Van Ende, A.J. Mine, D.M. Poitevin, A.B. Van Meerbeek, *J Dent* 2012, 40, 295–303.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

Mój obecny dorobek naukowy obejmuje 28 artykułów naukowych, z których wszystkie zostały opublikowane w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Report (JCR), 1 patent polski, 2 zgłoszenia o patent amerykański, a także ponad 30 wystąpień na konferencjach naukowych w kraju oraz za granicą.

Wyniki moich badań prezentowałem wygłaszając 4 komunikaty na konferencjach naukowych oraz w postaci około 30 posterów.

Poniżej zamieściłem spis wszystkich publikacji z wyróżnieniem na niebiesko publikacji stanowiących podstawę autoreferatu.

Spis wszystkich publikacji:

Artykuły naukowe opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora:

1. Zhang, X.; Xi, W.; Wang, C.; **Podgórski, M.**; Bowman, C.N: Visible-Light-Initiated Thiol-Michael Addition Polymerizations with Coumarin-Based Photobase Generators: Another photoclick reaction strategy, *ACS Macro Letters* 2016, 5, 229-233. (IF_{aktualny} 5,764)
Mój udział 10%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy oraz wyboru eksperymentów, edytowałem pierwszą wersję manuskryptu.
2. Wang, C.; Zhang, X.; **Podgórski, M.**; Xi, W.; Shah, P.; Stansbury, J.W.; Bowman, C.N: Monodispersity/Narrow Polydispersity Cross-Linked Microparticles Prepared by Step-Growth Thiol-Michael Addition Dispersion Polymerizations, *Macromolecules* 2015, 48, 8461-8470. (IF_{aktualny} 5,800)
Mój udział 20%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy oraz wyboru eksperymentów, edytowałem pierwszą wersję manuskryptu.
3. Truś, P.; Gawdzik, B.; **Podgórski, M.**: Synthesis of multifunctional methacrylate monomers and vinyl ester resins by copolymerization with styrene, *Przemysł Chemiczny* 2015, 94, 1029-32. (IF_{aktualny} 0,399)
Mój udział 20%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy oraz wyboru eksperymentów, wykonałem analizy stopni konwersji mieszanek monomerów.
4. **Podgórski, M.**; Becka, E.; Claudino, M.; Flores, A.; Shah, P.K.; Stansbury, J.W.; Bowman, C.N: Ester-free thiol-ene dental restoratives — Part A: Resin development, *Dental Materials* 2015, 31, 1255-1262. (IF_{aktualny} 3,769)
Mój udział 60%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, zaprojektowałem wykonanie eksperymentów, zsyntezowałem rozgałęzione tiole, sporządziłem wszystkie kompozycje, wykonałem analizy kinetyki polimeryzacji, DMA oraz sorpcji wody, napisałem i edytowałem manuskrypt.
5. **Podgórski, M.**; Becka, E.; Claudino, M.; Flores, A.; Shah, P.K.; Stansbury, J.W.; Bowman, C.N: Ester-free thiol-ene dental restoratives — Part B: Composite development, *Dental Materials* 2015, 31, 1263-1270. (IF_{aktualny} 3,769)
Mój udział 60%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, zaprojektowałem wykonanie eksperymentów, sporządziłem i utwardziłem wszystkie kompozyty, wykonałem badania właściwości mechanicznych kompozytów, napisałem i edytowałem manuskrypt.
6. **Podgórski, M.**; Wang, C.; Bowman, C.N: Multiple Shape Memory Polymers Based on Laminates Formed from Thiol-Click Chemistry Based Polymerizations, *Soft Matter* 2015, 11, 6852-6858. (IF_{aktualny} 4,029)
Mój udział 70%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, zaprojektowałem wykonanie eksperymentów, sporządziłem i utwardziłem wszystkie laminaty, wykonałem badania właściwości termomechanicznych, napisałem i edytowałem manuskrypt.
7. Wang, C.; Chatani, S.; **Podgórski, M.**; Bowman, C.N: Thiol-Michael Addition Miniemulsion Polymerizations: Functional Nanoparticles and Reactive Latex Films, *Polymer Chemistry* 2015, 6, 3758-3763. (IF_{aktualny} 5,520)
Mój udział 20%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy oraz wyboru eksperymentów, przygotowałem próbki kompozytowe do badań mechanicznych, wprowadziłem poprawki w szkicu manuskryptu.

8. **Podgórski, M.**; Becka, E.; Chatani, S.; Claudino, M.; Bowman, C.N: Ester-free Thiol-X Resins: New Materials with Enhanced Mechanical Behavior and Solvent Resistance, *Polymer Chemistry* 2015, 6, 2234-2240. (IF_{aktualny} 5,520)
Mój udział 65%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, zaprojektowałem wykonanie eksperymentów, zsyntezowałem nowy monomer - tetramerkaptosilan, przygotowałem wszystkie próbki polimerowe, wykonałem analizy kinetyki reakcji polimeryzacji, DMA oraz odporności hydrolytycznej, napisałem i edytowałem manuskrypt.
9. Chatani, S.; Wang, C.; **Podgórski, M.**; Bowman, C.N: Triple Shape Memory Materials Incorporating Two Distinct Polymer Networks Formed by Selective Thiol-Michael Addition Reactions, *Macromolecules* 2014, 47, 4949-4954. (IF₂₀₁₄ 5,800)
Mój udział 25%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy oraz wyboru eksperymentów, wykonałem demonstrację wideo właściwości „triple shape memory” otrzymanych kompozytów, wykonałem ilościową analizę właściwości zapamiętywania kształtu w aparacie DMA, edytowałem manuskrypt.
10. Chatani, S.; **Podgórski, M.**; Wang, C.; Bowman, C.N: Facile and Efficient Synthesis of Dendrimers and One-Pot Preparation of Dendritic-Linear Polymer Conjugates via a Single Chemistry: Utilization of Kinetically Selective Thiol-Michael Addition Reactions, *Macromolecules* 2014, 47, 4894-4900. (IF₂₀₁₄ 5,800)
Mój udział 30%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy oraz wyboru eksperymentów, wykonałem syntezy wielofunkcyjnych tioli i (met)akrylanów, edytowałem manuskrypt.
11. Chatani, S.; Gong, T.; Earle, B.A.; **Podgórski, M.**; Bowman, C.N: Visible-Light Initiated Thiol-Michael Addition Photopolymerization Reactions, *ACS Macro Letters* 2014, 3, 315-318. (IF₂₀₁₄ 5,764)
Mój udział 10%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy oraz wyboru eksperymentów, edytowałem manuskrypt.
12. **Podgórski, M.**; Chatani, S.; Bowman, C.N: Development of Glassy Step-Growth Thiol-Vinyl Sulfone Polymer Networks, *Macromolecular Rapid Communications* 2014, 35, 1497-1502. (IF₂₀₁₄ 4,941)
Mój udział 70%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, dokonałem wyboru eksperymentów, zaprojektowałem, zsyntezowałem i scharakteryzowałem sulfony winylowe oraz bez-estrowy tiol, wykonałem większość analiz, napisałem i edytowałem manuskrypt.
13. Wang, C.; **Podgórski, M.**; Bowman, C.N: Monodisperse Functional Microspheres from Step-growth “Click” Polymerizations: Preparation, Functionalization and Implementation, *Materials Horizons* 2014, 1, 535-539. (IF₂₀₁₄ -)
Mój udział 30%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy oraz wyboru eksperymentów, wspólnie z C. Wangiem wykonałem syntezy monodispersyjnych mikrocząstek, edytowałem manuskrypt.
14. **Podgórski, M.**; Nair, D.P.; Chatani, S.; Berg, G.; Bowman, C.N: Programmable Mechanically Assisted Geometric Deformations of Glassy Two-Stage Reactive Polymeric Materials, *ACS Applied Materials and Interfaces* 2014, 6, 6111-6119. (IF₂₀₁₄ 6.723)
Mój udział 70%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, dokonałem wyboru eksperymentów, przygotowałem i scharakteryzowałem wszystkie próbki kompozytowe, wykonałem wszystkie analizy DMA, IR, właściwości zmiany kształtu, napisałem i edytowałem manuskrypt.

15. Nair, D.P.; **Podgórski, M.**; Chatani, S.; Gong, T.; Xi, W.; Fenoli, C.R.; Bowman, C.N: The Thiol-Michael Addition Click Reaction: A Powerful and Widely Used Tool in Materials Chemistry, *Chemistry of Materials* 2014, 26, 724-744. (IF₂₀₁₄ 8,354)
Mój udział 30%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy. W szczególności przygotowałem rozdziały (wraz z rysunkami) poświęcone modyfikacjom polimerów Michaela tioli i związków winylowych, syntezie materiałów usieciowanych oraz syntezie i zastosowaniu hydrożeli, edytowałem manuskrypt.
16. Chatani, S.; Sheridan, R.J.; **Podgórski, M.**; Nair, D.P.; Bowman, C.N: Temporal control of thiol-click chemistry, *Chemistry of Materials* 2013, 25, 3897-3901. (IF₂₀₁₃ 8,535)
Mój udział 20%: uczestniczyłem w opracowaniu głównej koncepcji pracy, wykonałem analizy stopni konwersji oraz właściwości mechanicznych w układach tiol-izocyjanian, edytowałem manuskrypt.
17. **Podgórski, M:** Thermo-mechanical behavior and specific volume of highly crosslinked networks based on glycerol dimethacrylate and its derivatives, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2013, 111, 1235-1242. (IF₂₀₁₃ 2,206)
Mój udział 100%: opracowałem koncepcję pracy, zsyntezowałem i scharakteryzowałem nowe związki, wykonałem wszystkie analizy, napisałem i edytowałem manuskrypt.
18. **Podgórski, M:** Structure-property relationship in new photo-cured dimethacrylate- based dental resins, *Dental Materials* 2012, 28, 398-409. (IF₂₀₁₂ 3,773)
Mój udział 100%: opracowałem koncepcję pracy, zsyntezowałem i scharakteryzowałem monomery, wykonałem wszystkie analizy, napisałem i edytowałem manuskrypt.
19. **Podgórski, M:** Synthesis and characterization of acetyloxypropylene dimethacrylate as a new dental monomer, *Dental Materials* 2011, 27, 748-754. (IF₂₀₁₁ 3,135)
Mój udział 100%: opracowałem koncepcję pracy, zsyntezowałem i scharakteryzowałem monomery, wykonałem wszystkie analizy, napisałem i edytowałem manuskrypt.
20. **Podgórski, M.**; Księżopolski, J: Wpływ wewnątrzcząsteczkowych cyklizacji oraz międzycząsteczkowego sieciowania na właściwości sieci polimerowych otrzymanych w polimeryzacji rodnikowej wielofunkcyjnych metakrylanów, *Polimery* 2010, 55 (7-8), 518-523. (IF₂₀₁₀ -)
Mój udział 80%: samodzielnie opracowałem koncepcję pracy, wraz z dr J. Księżopolskim zsyntezowałem i scharakteryzowałem monomery metakrylowe, przygotowałem i utwardziłem wszystkie kompozycje, wykonałem badania właściwości mechanicznych, DMA, IR i HDT, napisałem i edytowałem manuskrypt.
21. **Podgórski, M:** Synthesis and characterization of novel dimethacrylates of different chain lengths as possible dental resins, *Dental Materials* 2010, 26, e188-e194. (IF₂₀₁₀ 2,920)
Mój udział 100%: opracowałem koncepcję pracy, zsyntezowałem i scharakteryzowałem monomery, wykonałem wszystkie analizy, napisałem i edytowałem manuskrypt.
22. **Podgórski, M.**; Księżopolski, J.; Chmielewska, E: Wpływ procesów cyklizacji i sieciowania na właściwości sieci polimerowych otrzymanych w fotoinicjowanej polimeryzacji wielofunkcyjnych (met)akrylanów stanowiących pochodne bezwodnika bursztynowego i ich kopolimeryzacji ze styrenem, *Polimery* 2010, 55 (4), 28-34. (IF₂₀₁₀ -)
Mój udział 70%: opracowałem koncepcję pracy, przygotowałem i utwardziłem wszystkie kompozycje, wykonałem badania właściwości mechanicznych, DMA, IR i HDT, napisałem i edytowałem manuskrypt.

23. **Podgórski, M.**; Książopolski, J: Badania wpływu struktury sieci polimerowej na właściwości termo-mechaniczne usieciowanych (met)akrylanów – pochodnych bezwodnika cis-heksahydroftalowego, *Polimery* 2010, 55 (1), 33-40. (IF₂₀₁₀ -)
Mój udział 80%: opracowałem koncepcję pracy, przygotowałem i utwardziłem wszystkie kompozycje, wykonałem badania właściwości mechanicznych, DMA, IR i HDT, napisałem i edytowałem manuskrypt.
24. **Podgórski, M.**: Network structure/mechanical property relationship in crosslinked dimethacrylates of different chain lengths, *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 112, 2942-2952. (IF₂₀₀₉ 1,203)
Mój udział 100%: opracowałem koncepcję pracy, otrzymałem wszystkie monomery, przygotowałem i utwardziłem wszystkie kompozycje, wykonałem analizy właściwości kompozycji przed i po usieciowaniu, napisałem i edytowałem manuskrypt.
25. **Podgórski, M.**; Matynia, T: Otrzymywanie i właściwości usieciowanych metakrylanów, pochodnych bezwodnika maleinowego, *Przemysł Chemiczny* 2008, 87, 874. (IF₂₀₀₈ 0,254)
Mój udział 80%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, zsyntezowałem wszystkie związki winylowe, przygotowałem i utwardziłem wszystkie kompozycje, wykonałem badania właściwości mechanicznych, DMA i HDT, napisałem i edytowałem manuskrypt.
26. **Podgórski, M.**; Matynia, T: Network structure/mechanical property relationship in multimethacrylates - derivatives of nadic anhydride, *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 109, 2624-2635. (IF₂₀₀₈ 1,187)
Mój udział 80%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, zsyntezowałem wszystkie związki metakrylowe, przygotowałem i utwardziłem wszystkie kompozycje, wykonałem badania właściwości mechanicznych, DMA i HDT, napisałem i edytowałem manuskrypt.

Artykuły naukowe opublikowane lub wysłane do czasopisma przed uzyskaniem stopnia doktora:

27. **Podgórski, M.**; Matynia, T: Synthesis and properties of dimethacrylates – derivatives of maleic and fumaric acids, *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 108, 2902-2907. (IF₂₀₀₈ 1,187)
Mój udział 80%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, zsyntezowałem wszystkie związki metakrylowe, przygotowałem i utwardziłem wszystkie kompozycje, wykonałem badania właściwości mechanicznych, DMA i HDT, napisałem i edytowałem manuskrypt.
28. Matynia, T.; **Podgórski, M.**: Synteza i ocena właściwości multimetakrylanów pochodnych kwasu maleopimarowego, *Przemysł Chemiczny* 2005, 84, 927-32. (IF₂₀₀₅ 0,104)
Mój udział 80%: uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji pracy, zsyntezowałem wszystkie związki metakrylowe, przygotowałem i utwardziłem wszystkie kompozycje, wykonałem badania właściwości mechanicznych kompozycji po utwardzeniu, napisałem i edytowałem manuskrypt.

Sumaryczny impact factor (IF), zgodnie z rokiem ukazania się publikacji wynosi **96,456**
Liczba cytowań bez uwzględnienia autocytowań według Web of Science¹ wynosi **168**
H-indeks¹ wynosi **8**

¹ Dane z dnia 15.02.2016

Patenty i zgłoszenia patentowe:

1. Barbara Gawdzik, Maciej Podgórski, Tadeusz Matynia: „Sposób otrzymywania multiestrow akrylowych i metakrylowych” (2013) Patent PL 215565 B1
2. Christopher Bowman, Weixian Xi, Shunsuke Chatani, Tao Gong, Devatha Nair, Maciej Podgórski: „Novel Dental Composites Systems and Methods of Making The Same and Using Same” Zgłoszenie patentowe (2015) US 20150250687 A1
3. Christopher Bowman, Devatha Nair, Maciej Podgórski, Shunsuke Chatani: „Novel thiol-containing dual cure polymers and methods using same” Zgłoszenie patentowe (2015) US 20150031782 A1

Wystąpienia konferencyjne:

1. M. Podgórski, J. Książopolski: Badania wpływu struktury sieci polimerowej na właściwości mechaniczne usieciowanych (met)akrylanów – pochodnych bezwodnika cis-heksahydroftalowego, 51 Zjazd PTChem-SITPChem, 7-11.09.2008, Opole. (poster)
2. W. Tarnawski, M. Podgórski, T. Matynia: Synteza i ocena właściwości nienasyconych żywic poliestrowych zawierających ugrupowania cykloalkilenowe. 51 Zjazd PTChem-SITPChem, 7-11.09.2008, Opole. (poster)
3. M. Podgórski, J. Książopolski, M. Worzakowska: A study of the relationship between network structure and thermo-mechanical properties of crosslinked di(meth)acrylates - substituent derivatives of glycerol dimethacrylate, European Polymer Congress, 12-17 lipca 2009, Graz, Austria. (poster)
4. M. Podgórski, J. Książopolski: Synteza i charakterystyka właściwości nowych dimetakrylanów o różnej długości łańcucha jako potencjalnych monomerów dentystycznych, 52 Zjazd PTChem-SITPChem, 12-16.09.2009, Łódź. (poster)
5. M. Podgórski, J. Książopolski: Synteza i właściwości metakrylowych pochodnych bezwodnika ftalowego, 52 Zjazd PTChem i SITPChem, 12-16.09.2009, Łódź. (poster)
6. M. Podgórski, J. Książopolski: Wpływ wewnątrzcząsteczkowych cyklizacji oraz międzycząsteczkowego sieciowania na strukturę sieci polimerowej wielofunkcyjnych (met)akrylanów, 52 Zjazd PTChem, Łódź 12-16.09.2009. (oral)
7. J. Książopolski, M. Podgórski: Wpływ warunków syntezy na właściwości wielofunkcyjnych estrów metakrylowych oraz otrzymanych z nich polimerów usieciowanych, 53 Zjazd PTChem-SITPChem, 14-18.09.2010, Gliwice. (poster)
8. J. Książopolski, M. Podgórski: Effect of chemical structure on degree of conversion and curing shrinkage in photocured dimethacrylates – phthalic anhydride derivatives, 53 Zjazd PTChem-SITPChem, 14-18.09.2010, Gliwice. (poster)
9. M. Podgórski, J. Książopolski: Wpływ podstawnika w łańcuchu bocznym na właściwości termomechaniczne oraz rozszerzalność objętościową usieciowanych di(met)akrylanów – pochodnych dimetakrylanu glicerolu, 53 Zjazd PTChem-SITPChem, 14-18.09.2010, Gliwice. (oral)
10. M. Podgórski, J. Książopolski: 2-Acetyloxypropyl dimethacrylate as a possible substitute for TEGDMA in dental mixtures, 53 Zjazd PTChem-SITPChem, 14-18.09.2010, Gliwice. (poster)
11. M. Podgórski, J. Książopolski: Synteza i właściwości nowych dimetakrylanów – pochodnych bezwodnika ftalowego jako potencjalnych monomerów dentystycznych, VI Szkoła Analizy Termicznej SAT, 25-28 kwietnia 2010, Zakopane. (poster)
12. M. Podgórski, J. Książopolski, M. Sobiesiak: Thermo-mechanical properties in relation to the network structures of crosslinked di(meth)acrylates – substituent derivatives of glycerol dimethacrylate, International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O. Chuiko Modern Problems of Surface Chemistry and Physics, 18-21 maj 2010 Kijów, Ukraina. (poster)
13. M. Sobiesiak, M. Podgórski, B. Gawdzik, A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, C.A. Reinish, M.M. Tsyba: Influence of carbonaceous precursors on the properties of nanostructured carbons obtained by template method, International Symposium Modern Problems of Surface Chemistry and Physics, 18-21 maj 2010 Kijów, Ukraina. (poster)
14. M. Podgórski, J. Książopolski: Wpływ budowy monomerów ditiolowych na właściwości termo-mechaniczne kopolimerów typu tiol-en, 54 Zjazd PTChem-SITPChem, 18-22 września 2011, Lublin. (poster)

15. M. Podgórski, J. Księżopolski: Effect of chemical structure on degree of conversion and curing shrinkage In photocured dimethacrylates – hexahydrophthalic derivatives, 54 Zjazd PTChem-SITPChem, 18-22 września 2011 Lublin. (poster)
16. M. Podgórski, J. Księżopolski: Synteza i właściwości nowych estrów ditiolowych oraz ich wykorzystanie w polimeryzacji typu tiol-en, 54 Zjazd PTChem-SITPChem, 18-22 września 2011, Lublin. (poster)
17. M. Sobiesiak, B. Podkościelna, M. Podgórski, A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, C.A. Reinish, M.M. Tsyba: Polymers an nanocarbon precursors In template metod. Characterization and sorption properties of the obtained products, European Polymer Congerss EPF, 26 czerwca - 1 lipca 2011, Granada, Hiszpania. (poster)
18. M. Podgórski, J. Księżopolski: The effect of a side group on thermal behaviour and specific volume of crosslinked dimethacrylates – substituent derivatives of glycerol dimethacrylate, Fifth International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules - SCM-5, 26-28 stycznia 2011, Amsterdam, Holandia. (poster)
19. M. Podgórski, J. Księżopolski, M. Sobiesiak: Effect of chemical structure on thermo-mechanical properties in photocured dental dimethacrylates – phthalic anhydride derivatives, Fifth International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules - SCM-5, 26-28 stycznia 2011, Amsterdam, Holandia. (poster)
20. P. Truś, M. Podgórski, J. Księżopolski, B. Gawdzik: Synteza wielofunkcyjnych monomerów metakrylowych oraz badanie właściwości ich homopolimerów i kopolimerów, 55 Zjazd PTChem-SITPChem, wrzesień 16-20, 2012, Białystok. (poster)
21. P. Truś, M. Podgórski, J. Księżopolski: Wpływ struktury estru ditiolowego na właściwości sieci polimerowych otrzymanych w kopolimeryzacji różnych ditioli z triallilo-1,3,5-triazyno-2,4,6-trionem 55 Zjazd PTChem-SITPChem, wrzesień 16-20, 2012, Białystok. (poster)
22. M. Podgórski, J. Księżopolski, B. Gawdzik: Synteza i właściwości estrów ditiolowych otrzymanych z różnych dioli oraz kwasów tioglikolowego, 2-merkaptopropionowego i 3-merkaptopropionowego 55 Zjazd PTChem-SITPChem, wrzesień 16-20, 2012, Białystok. (poster)
23. J. Księżopolski, M. Podgórski: Synthesis and characterization of new cycloaliphatic dimethacrylates with reduced viscosity for dental materials application, 56 Zjazd PTChem-SITPChem, 16-20 września 2013, Siedlce. (poster)
24. J. Księżopolski, M. Podgórski, P. Truś, B. Gawdzik: Wielofunkcyjne monomery metakrylanowe – właściwości żywic sporządzonych na ich bazie oraz zastosowanie w tworzeniu kompozytów metodą LRTM, 56 Zjazd PTChem-SITPChem, 16-20 września 2013, Siedlce. (poster)
25. P. Truś, M. Podgórski, J. Księżopolski, B. Gawdzik: Mechanical properties of fibre-reinforced polymer based on multifunctional mathacrylate monomers, BOSS XIV Belgian Organic Synthesis Symposium, lipiec 13-18, 2014, Louvain-la-Neuve, Belgia. (poster)
26. M. Podgórski, P. Shah, J. Stansbury, C. Bowman: Mechanical property development prior to and after vitrification in photopolymerized urethane (meth)acrylate resin mixtures, Industry & University Cooperative Research Center (I/UCRC) Annual Meeting, 14-16 czerwca 2014. Hartford, USA. (oral)
27. X. Zhang, W. Xi, S. Chatani, M. Podgórski, C. Bowman: Light Controlled Thiol-Michael Addition Initiated by Photocaged Superbases, ACS Meeting in Denver, CO marzec 22-26, 2015, USA. (poster)
28. X. Zhang, W. Xi, S. Chatani, M. Podgórski, C. Bowman: Efficient Photo-base Catalysts Design for Thiol-Michael Addition Reaction, 2015 IADR/AADR/CADR General Session & Exhibition, marzec 11-14, 2015 Boston, MA. (oral)
29. M. Podgórski, E. Becka, M. Claudino, C. Bowman: Thiol-vinyl sulfone and thiol-vinyl sulfone-isocyanate crosslinking reactions to generate glassy and tough network polymers, ACS Meeting in Denver, CO marzec 22-26, 2015. (poster)
30. M. Podgórski, E. Becka, M. Claudino, P. Shah, J. Stansbury, C. Bowman: Step-Growth Dental Resins with Improved Performance From Ester-Free Thiol-Ene Formulations, 2015 IADR/AADR/CADR General Session & Exhibition, Boston, MA, marzec 11-14, 2015. (oral)
31. E. Becka, M. Podgórski, C. Bowman: Ester-free Thiol-X Resin: A New Material with Enhanced Mechanical Properties, ACS Meeting in Denver, CO marzec 22-26, 2015. (oral)
32. E. Becka, M. Podgórski, P. Shah, M. Claudino, C. Bowman: Non-degradable Step-growth Networks With Superior Material Properties, 2015 IADR/AADR/CADR General Session & Exhibition marzec 11-14, 2015 Boston, MA. (poster)
33. M. Claudino, M. Podgórski, E. Becka, P. Shah, J. Stansbury, C. Bowman: Step-Growth Dental Composites with Improved Mechanical Performance from Photopolymerized Thiol-Vinyl Sulfone Resins, ACS Meeting in Denver, CO marzec 22-26, 2015. (poster)

34. M. Claudino, M. Podgórski, E. Becka, P. Shah, J. Stansbury, C. Bowman: Mechanical Performance of Photocured Thiol–Vinyl Sulfone Resin-based Dental Composites, 2015 IADR/AADR/CADR General Session & Exhibition Boston, MA, marzec 11-14, 2015. (oral)

35. M. Podgórski, E. Becka, M. Claudino, P. Shah, J. Stansbury, C. Bowman: Step-Growth Dental Composites from Photopolymerized Thiol–Vinyl Sulfone Resins, I/UCRC Meeting in Seattle, WA kwiecień 29-maj 01, 2015. (poster)

Realizowane granty:

1. Udział w projekcie badawczym (wykonawca) Hybrid Nanocomposites and Their Applications – COMPOSITUM, grant UE, PIRSES-GA-2008-230790, 2009-2013

2. Udział w projekcie I/UCRC for Fundamentals and Applications of Photopolymerizations: *Mechanical property development prior to and after vitrification in photopolymerized urethane (meth)acrylate resin mixture* 2013-2014 (wykonawca).

3. Udział w grantcie NSF-CHE (National Science Foundation CHE-1214109): *"Photo-click" - Photocatalysis, Photopolymerization, and Photomodification via the Cu(I) Catalyzed Azide-Alkyne Reaction* 2012-2016 (wykonawca).

4. Udział w grantcie NSF-DMR (National Science Foundation DMR-1310528): *Combining Reversible and Permanent Crosslinks in Thermosets for High Technology Applications*, 2013-2016 (wykonawca).

5. Udział w grantcie NIH (National Institutes of Health - 1U01DE023777-01): *Dental Composites Based On Photoinitiated Thiol-Vinyl Sulfone Reactions*, 2013-2018 (wykonawca).

Od momentu zatrudnienia w Zakładzie Chemii Polimerów, kierowanym przez prof. dr hab. Barbarę Gawdzik w październiku 2007 roku, zajmowałem się badaniami nad materiałami usieciowanymi otrzymywanymi głównie w fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej akrylanów i metakrylanów. W ten sposób kontynuowałem pracę rozpoczętą podczas studiów doktoranckich. Nowe, otrzymane przeze mnie monomery proponowałem jako składniki fotopolimeryzujących żywic winyloestrowych, spełniających wymogi stawiane m.in. dla powierzchniowych powłok ochronnych (lakierów) oraz tworzyw konstrukcyjnych w kompozytach wypełnionych włóknem szklanym. Przeprowadziłem także drobiazgową analizę zależności pomiędzy budową chemiczną wielofunkcyjnych związków nienasyconych, a właściwościami otrzymanych z nich polimerów usieciowanych. Umożliwiło mi to wytypowanie oraz wykorzystanie określonych dimetakrylanów jako matryc organicznych o potencjalnych zastosowaniach w kompozytach dentystycznych. Dzięki temu przygotowałem trzy publikacje w renomowanym czasopiśmie Dental Materials, które stanowią część mojego autoreferatu. Doświadczenie związane z fotopolimeryzacją sieciującą, a także moje późniejsze prace poświęcone badaniom właściwości materiałów dentystycznych umożliwiły mi podjęcie współpracy z prof. Christopherem Bowmanem z

Uniwersytetu Kolorado w Stanach Zjednoczonych, pod którego kierunkiem odbyłem trzyletni staż naukowy w latach 2012-2015.

Podczas stażu naukowego realizowanego w Departamencie Inżynierii Chemicznej i Biologicznej Uniwersytetu Kolorado zajmowałem się, m.in. badaniami nad sieciującymi reakcjami tioli i różnych typów związków winylowych. Większość moich prac koncentrowała się nad anionową reakcją tioli Michaela oraz jej wykorzystaniem do syntezy materiałów dentystycznych. W ciągu pierwszego roku stażu opracowałem mieszanki syntetycznych tioli oraz sulfonów winylowych umożliwiające syntezę nienapełnionych polimerów usieciowanych o temperaturach zeszklenia przekraczających 100 °C.

Moje badania wstępne zainspirowały starania o grant Narodowego Instytutu Zdrowia (NIH) poświęcony syntezie bez-estrowych kompozytów dentystycznych, który został przyznany z początkiem września 2013 roku. W ciągu kolejnych dwóch lat nadzorowałem i koordynowałem badania związane z tym projektem. W dalszym ciągu uczestniczę w realizacji celów określonych w grantie NIH, których ukończenie przewidziane jest na koniec 2018 roku. Podczas stażu, oprócz syntezy monomerów stanowiących składniki kompozycji dentystycznych, byłem również zaangażowany w prace nad syntezą nowych, wydajnych fotoinicjatorów reakcji Michaela oraz prace związane z modyfikacją mikrocząstek stanowiących wypełnienie w kompozytach dentystycznych. Jestem współautorem dwóch publikacji poświęconych syntezie tzw. „fotozasad” generowanych światłem widzialnym (*ACS Macro Letters* 2014, 3, 315-318 oraz *ACS Macro Letters* 2016, 5, 229-233).

Prowadziłem również prace rozwojowe nad addycyjnymi reakcjami tioli i izocyjanianów. Wykorzystując addycje tioli i izocyjanianów przygotowałem dwie publikacje poświęcone materiałom posiadającym zdolność zapamiętywania kształtów, tzw. „shape memory”, które znajdują szerokie zastosowania, m.in. w medycynie (*ACS Applied Materials and Interfaces* 2014, 6, 6111-6119; *Soft Matter* 2015, 11, 6852-6858).

Czynnie uczestniczyłem w pracach poświęconych syntezie mikrocząstek polimerowych otrzymanych w reakcji Michaela tioli z akrylanami. Jestem współautorem trzech prac, w których po raz pierwszy, opisaliśmy oraz scharakteryzowaliśmy wydajny sposób syntezy mikro i sub-mikro cząstek w dyspersyjnej oraz emulsyjnej anionowej polimeryzacji stopniowej (*Materials Horizons* 2014, 1, 535-539; *Polymer Chemistry* 2015, 6, 3758-3763; *Macromolecules* 2015, 48, 8461-8470).

Ponadto, wykorzystując selektywny charakter reakcji tioli Michaela przygotowaliśmy dwie publikacje poświęcone kompozytom shape memory (*Macromolecules* 2014, 47, 4949-4954) oraz efektywnej syntezie dendrymerów (*Macromolecules* 2014, 47, 4894-4900).

Ogółem, podczas stażu samodzielnie przygotowałem sześć publikacji oraz współuczestniczyłem w przygotowaniu dziewięciu kolejnych, z których jedna stanowi artykuł przeglądowy poświęcony współczesnym zastosowaniom reakcji tioli Michaela (*Chemistry of Materials* 2014, 26, 724-744). Dodatkowo, brałem udział w przygotowaniu dwóch zgłoszeń o patent amerykański poświęconych reakcjom tioli i związków winylowych (US 20150031782 A1) oraz bez-estrowym materiałom dentystycznym (US 20150250687 A1).

Podczas pracy na Uniwersytecie Kolorado realizowałem również projekt finansowany przez Kooperacyjne Centrum Współpracy Uczelni i Przemysłu (I/UCRC) poświęcony badaniom starzeniowym materiałów usieciowanych pt. Ewolucja właściwości mechanicznych przed i po wityfikacji w usieciowanych uretano-metakrylanach. I/UCRC, którego współdyrektorem jest prof. Bowman, skupia takie przedsiębiorstwa i firmy jak: Boeing, PPG, 3M, DSM, Nike, Henkel.

Ponadto, w ramach I/UCRC przygotowałem propozycję projektu (obecnie realizowany) dla firmy Boeing pt. „Riblet generation via stimuli-responsive polymers for aircraft coatings”, polegającą na analizie różnych metod fotopolimeryzacji lakierów lotniczych. Projekt Riblet ma na celu optymalizację struktury powierzchni powłoki ochronnej kadłubów samolotów by zminimalizować tarcie związane z przepływem powietrza podczas lotu.

Podczas pracy na Uniwersytecie Kolorado współpracowałem z uznanymi w świecie autorytetami w dziedzinie fizykochemii polimerów i materiałoznawstwa takimi jak: prof. Jeffrey Stansbury, prof. Jack Ferracane, prof. Ivan Smalyukh, prof. Timothy Scott i in.

W ciągu mojej kilkuletniej pracy wielokrotnie recenzowałem artykuły naukowe w czasopismach z IF, m.in. *Journal of Applied Polymer Science* (42 recenzje), *Dental Materials* (10 recenzji), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (3 recenzje), *ACS Applied Materials & Interfaces* (1 recenzja) i in.

Od 2007 roku, z wyłączeniem trzech lat stażu, prowadziłem zajęcia laboratoryjne z chemii organicznej oraz z chemii polimerów w średnim wymiarze około 240 godz./rok, dla studentów I-III roku studiów na kierunkach: Chemia, Ochrona środowiska i Biotechnologia.

W latach 2008-2012 byłem promotorem dwóch prac magisterskich oraz trzech prac dyplomowych. W czerwcu 2015 roku zostałem powołany na promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim mgr Pauliny Truś.

W roku 2011 ukończyłem dwusemestralne studia podyplomowe z zakresu „Ochrona własności intelektualnej”

Uczestniczyłem w przygotowaniu przetargu do części programu „Wzrost potencjału badawczo rozwojowego Wydziałów Chemii i Biologii i Nauki o Ziemi UMCS w Lublinie” Program Operacyjny Rozwój Polski Wschodniej 2007-2013. Oś priorytetowa Nowoczesna Gospodarka Działanie I.3 Wspieranie Innowacji.

Brałem udział w promocji Zakładu Chemii Polimerów podczas Dni Otwartych UMCS w latach 2009-2011.

W przyszłości zamierzam dalej rozwijać moje zainteresowania oraz kontynuować badania związane z fotopolimeryzacją sieciującą nowych generacji kompozytów dentystycznych utwardzanych według mechanizmu stopniowego. Planuję wspólne badania z kolegami z Zakładu Chemii Polimerów na temat oceny właściwości fizykochemicznych kompozytów polimerowych.

Zamierzam również kontynuować współpracę z zespołem prof. Bowmana na Uniwersytecie Kolorado mającą na celu syntezę, charakterystykę oraz nowe zastosowania polisulfonowych materiałów polimerowych.

Maciej Podgórski