http://pmse.scu.edu.cn

质子转移聚合制备高性能β内酰胺交联共聚物

冯楷峰[1]，宋肄业[2]，江 力[1]，黄文艳[1]，蒋其民[1]，薛小强[1]，蒋必彪[1]，杨宏军[1,2]
(1.江苏省环境友好高分子材料重点实验室 常州大学材料科学与工程学院 江苏省光伏科学与工程协同创新中心，江苏 常州 213164；
2. 常州大学怀德学院，江苏 靖江 214500)

摘要：聚β内酰胺主链类似于多肽骨架结构，具有良好的生物相容性，在细胞黏附和细胞选择性生物材料领域具有应用前景。丙烯酰胺(AM)的质子转移聚合是制备聚β内酰胺的简易方法，但是其产物相对分子质量不高、不具力学性能。为此，文中推出先通过AM与1,4-丁二醇二丙烯酸酯(BDDA)的质子转移共聚合制备含双键的β内酰胺预聚物，然后再对其光固化交联来制备具有良好生物相容性和力学性能的可降解β内酰胺交联共聚物。通过核磁共振氢谱和傅里叶变换红外光谱仪对聚合物结构进行表征，通过拉伸性能测试对聚合物力学性能进行研究，通过四甲基偶氮唑盐比色法(MTT法)对细胞在材料上的存活率进行测试。结果表明，聚合物的拉伸强度高达56.6 MPa，断裂伸长率高达56.6%，明显高于高密度聚乙烯、聚丙烯等常用聚合物材料。不仅如此，所制备β内酰胺交联共聚物可极大地促进细胞增长，细胞存活率高达170%。

关键词：聚β内酰胺；质子转移聚合；可降解聚合物；生物相容性
中图分类号：R318.08 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2023)11-0026-08

聚β内酰胺为半结晶聚合物，其主链通过酰胺键相互连接形成类多肽骨架，与基于β-氨基酸形成的蛋白质主链同源，因此可用于模拟蛋白的众多特性[1,2]。聚β内酰胺具有良好的生物相容性，可作为细胞黏附和细胞选择性生物材料，也可用作给药材料用于基因药物输送，在生物医药领域有很好的应用前景[3,4]。聚β内酰胺通常可由β内酰胺开环聚合制备[5~8]。例如，Masters等通过强碱引发带不同亲水性/正电荷亚基的β内酰胺和带疏水性亚基β内酰胺阴离子开环聚合，得到了功能化聚β内酰胺[9~11]。Zhang等以膦腈碱为催化剂、二甲基乙酰胺为溶剂，在室温下制备了聚β内酰胺，并用光散射对其相对分子质量进行了标定[12]。但是β内酰胺单体的制备过程繁琐且聚合反应条件苛刻，限制了聚β内酰胺的应用和发展。丙烯酰胺的质子转移聚合是制备聚β内酰胺的另一途径[13,14]，该方法由Matlack等于1954年首次提出[15]。他们发现在自由基阻聚剂存在时，少量金属钠和叔丁醇能引发丙烯酰胺的聚合反应，反应产物并不是聚丙烯酰胺而是主链为酰胺结构的聚β内酰胺。遗憾的是质子转移聚合所制备的聚β内酰胺相对分子质量低，无力学性能[16]。

本文以丙烯酰胺(AM)和1,4乙二醇二丙烯酸酯(BDDA)为共聚单体、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)为催化剂，在80 ℃经质子转移共聚合合成了带大量双键的β内酰胺预聚物，然后对其固化成型，成功制备了拉伸强度高达56.6 MPa、断裂伸长率为56.6%的β内酰胺交联共聚物。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AM、BDDA、DBU、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(HMPP)：分析纯，Aldrich；二甲基亚砜(DMSO)、正己

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0255
收稿日期：2023-03-01
基金项目：江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)
通讯联系人：杨宏军，主要从事聚合物分子设计与应用研究，E-mail: hjyang0519@cczu.edu.cn

烷、四氢呋喃(THF):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

三检测凝胶渗透色谱仪:2487型,美国Waters公司;热重分析仪:TA SDT Q600型,美国TA公司。

1.2　制备过程

1.2.1　β内酰胺预聚物的制备:采用"一锅法"制备β内酰胺预聚物。在手套箱中,将AM(3.3050 g,46.50 mmol),BDDA(0.9459 g,4.32 mmol)和DBU(0.6725 g,4.19 mmol)加入带磁力搅拌器的圆底烧瓶中。然后,将反应瓶用橡胶塞密封,从手套箱中取出,置于80 ℃油浴中,进行质子转移聚合反应。30 min时终止聚合,产物溶解在DMSO溶剂中,在大量的正己烷中沉降,反复5~7次。将产物经真空干燥,得到黏性无色透明的流体。改变AM/BDDA的投料比,分别得到摩尔比为100/10,100/20和100/30的预聚物,并标记为P1,P2和P3,配方见Tab.1。

1.2.2　光固化制备β内酰胺交联共聚物:称取5 g的预聚物于装有磁性搅拌器的100 mL烧杯中,用针筒抽取0.1 mL的HMPP,向烧杯中缓慢滴加,不停搅拌使其分散均匀。然后将样品缓慢倒入聚四氟乙烯板的模具中,左右倾斜后水平静止,使样品分散均匀,避免出现气泡、间隙,同时使样品厚度均一。然后在光固化机下进行光照固化,30 min后能够得到170 mm×10 mm×2 mm的浅绿色透明样条。自封袋密封,于干燥器中保存备用。上述预聚物P1,P2和P3经固化成型后分别得到β内酰胺交联共聚物S1,S2和S3。

1.2.3　光固化自由基聚合制备AM-BDDA共聚物:称取AM(3.3050 g,46.50 mmol),BDDA(1.8918 g,8.64 mmol,HMPP(0.1 mL,0.56 mmol)和2 mL的去离子水,在装入带磁力搅拌器的烧杯中充分搅拌,至AM完全溶解。后将样品缓慢倒入聚四氟乙烯板的模具中,左右倾斜后静止,样品均匀分散在模具中,避免出现气泡、间隙,同时使样品厚度均一。然后在光固化机下进行光照固化,1 min后能够得到170 mm×10 mm×2 mm的白色透明样条,标记为G1。自封袋密封,于干燥器中保存备用。

1.3　测试与表征

1.3.1　化学结构表征:采用德国BruKerAV400型核磁共振波谱仪分析聚合物结构,分辨率<0.2 Hz,灵敏度>100,以氘代氯仿作溶剂;采用美国Nicolet-670型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行衰减全反射分析,在分辨率为4 cm^{-1}下扫描32次记录光谱,测试范围为550~4000 cm^{-1}。

1.3.2　形貌表征:采用德国蔡司SUPRA-55场发射扫描电子显微镜,在5.0~15.0 kV下拍摄。

1.3.3　接触角测试:使用美国KRÜSS USA的Drop Shape Analyzer- DSA100S型接触角测量仪,在PA3240C型支架上进行测试,以水为溶剂,通过座滴法测定平整放于测试台上的膜接触角。

1.3.4　热性能分析:采用美国Perkin-Elmer公司的差示扫描量热仪分析聚合物的热性能,氮气流速为50 mL/min,样品被快速加热到150 ℃并恒温10 min以消除热历史,以10 ℃/min的速度冷却至-50 ℃后,以同样的速度升温至150 ℃;采用美国TA公司的TA SDT Q600型热重仪上进行热重分析,升温速率为10 ℃/min,升温范围为25~800 ℃。

1.3.5　力学性能测试:在室温下采用WDT-10KN电子万能拉伸试验机,参照标准ASTM-D412进行拉伸性能测试,拉伸速率2 mm/min、标距20 mm。

在室温下采用WDT-10KN电子万能拉伸试验机,参照标准ASTM-D412进行弯曲性能测试,试验速率2 mm/min、跨度60 mm。

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2b\,h^3} \tag{1}$$

$$E_f = \frac{\sigma_{f1} - \sigma_{f2}}{\varepsilon_{f1} - \varepsilon_{f2}} \tag{2}$$

式中:σ_f——样品的弯曲应力,MPa;ε_f——样品的弯曲应变,%;E_f——弯曲模量,MPa;F——施加的力,N;L——跨度,mm;h——样品的厚度,mm;b——样品的宽度,mm;f——挠度,mm。

1.3.6　降解实验:配制80 mL的pH=14的$NaOH/H_2O$溶液,分成四组倒入20 mL的玻璃瓶中。将样品S1,S2,S3和G1剪裁成30 mg的长方体分别放入到各自标记的玻璃瓶中浸泡。实时观察样品在碱性条件下

Tab. 1 Synthesis of β-lactam prepolymers

Sample	*m*(AM)/g	*m*(BDDA)/g	*m*(DBU)/g	Time/min	Temperature/℃
P1	3.3050	0.9459	0.6725	30	80
P2	3.3050	1.8918	0.6725	30	80
P3	3.3050	2.8377	0.6725	30	80

的降解情况，并记录聚合物完全降解时间。

1.3.7 细胞毒性实验：采用MTT法分析样品S1，S2，S3和G1在HeLa细胞溶液中的毒性，以医用HDPE为对照组。人体宫颈癌细胞（HeLa）使用有10%胎牛血清（FBS）和1%双抗（青霉素（100 U/mL）和链霉素（100 μg/mL）的高糖DMEM培养基在37 ℃、5% CO_2培养箱中进行培养。

将细胞以6000个/孔的密度种于96孔板中，37 ℃孵育24 h。将S1，S2，S3和G1用pH=7.4的磷酸盐缓冲溶液（PBS溶液）浸泡5 min，取出后用大量蒸馏水冲洗。然后将4组样品各自浸泡在20 mL的PBS溶液中48 h，再将浸泡液以2/3梯度稀释8个浓度加入更换100 μL新鲜含有10% FBS的DMEM培养基的96孔细胞板中，每个加100 μL，保持最高浓度为90 mg/L。孵育48 h后，取出旧的含有聚合物的培养基，加入新鲜的培养基，然后每个孔加入20 μL MTT（5 mg/mL）。4 h后，去除每个孔板的上清液加入200 μL DMSO，混合均匀后后用酶标仪检测每个孔在570 mm处的吸光度。细胞的相对存活率（R）根据根据式(3)计算

$$R = (OD_{sample} - OD_{blank})/(OD_{control} - OD_{blank}) \quad (3)$$

式中：OD_{blank}——没有加入细胞和材料孔板的吸光值；$OD_{control}$——只加入细胞的孔板的吸光值，OD_{sample}——细胞和材料共同孵育后孔板的吸光值。S1，S2，S3和G1样品的每个浓度都设立了3个平行样，取平均值，计算标准偏差。

1.3.8 聚合物溶胀实验：将干燥的S1，S2，S3和G1样品称量，然后浸泡在正己烷、四氢呋喃、乙醇、二甲基甲酰胺和蒸馏水中，24 h后取出，擦干表面溶剂，称量。最后将样品放置在100 ℃的烘箱中加热10 h，再次称量。根据式(4)和式(5)计算交联聚合物的溶胀比（Q）和凝胶含量（W）

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (4)$$

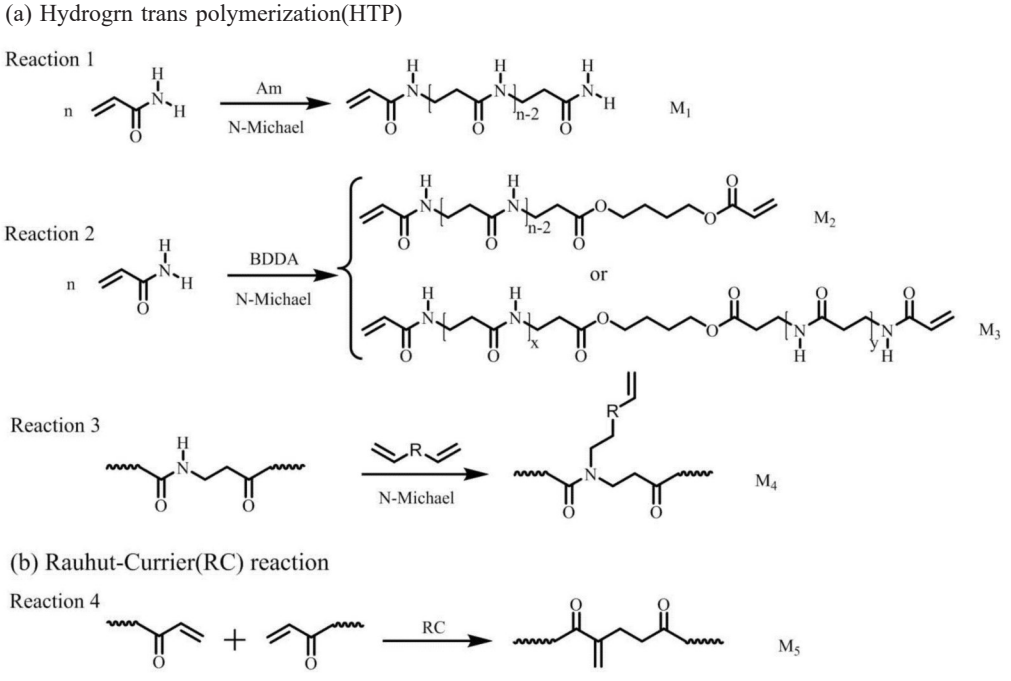
$$W = \frac{m_2}{m_0} \quad (5)$$

式中：m_0——样品的初始质量；m_1和m_2——分别代表的是样品加热前后的质量。每个样品的溶胀比和凝胶含量都是取3组重复实验的平均值。

2 结果与讨论

2.1 β内酰胺预聚物的合成与表征

以AM和BDDA为单体、DBU为催化剂，经质子转移共聚合在80 ℃反应30 min，得到含大量双键的β内酰胺预聚物，其反应机理如Scheme 1所示。首先，丙烯酰胺单体在DBU的催化下发生N-Michael加成反应生成β内酰胺齐聚物（Reaction 1）[17, 18]。丙烯酰胺或含端酰胺结构的齐聚物可以继续与另一个丙烯酰胺



Scheme 1 Synthesis mechanism of β-lactam prepolymer

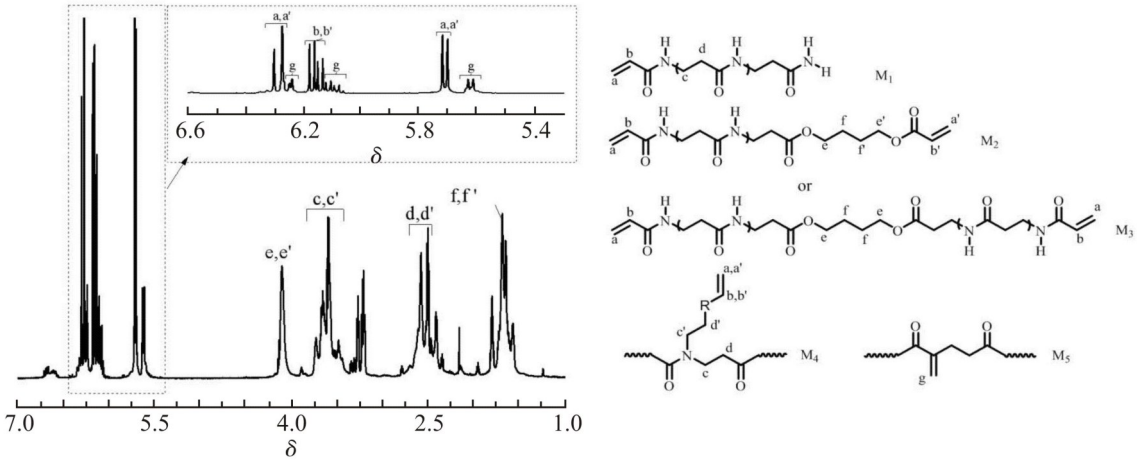


Fig. 1 ^{1}H-NMR spectrum of P1

分子或BDDA发生N-Michael加成反应,得到单端双键大分子(M_1)或双端双键大分子(Reaction 2, M_2或M_3)。由于仲酰胺同样能发生Michael加成反应[19],所以生成的齐聚物能与BDDA再次发生Michael加成反应,将双键引入到齐聚物侧链(Reaction 3)。不仅如此,端双键齐聚物之间还可通过Rauhut-Currier(RC)反应生成链内双键(Reaction 4)。综合以上发生的化学反应,最终得到含大量悬垂双键的β内酰胺预聚物。

Fig.1给出了β内酰胺预聚物P1(Tab.1)的^{1}H-NMR谱图。图中δ3.50~4.00和δ2.50~2.86处的化学位移对应于丙烯酰胺发生N-Michael加成反应后新生成的亚甲基(c,d)的氢质子,说明成功形成了β内酰胺结构的齐聚物(Scheme 1,M_1)。δ6.26~6.32,δ6.12~6.20和δ5.66~5.76的化学位移归属于链段末端双键(a,a',b,b')的质子;δ6.206~6.2,δ6.04~6.12和δ5.58~5.64的化学位移归属于发生RC反应后新生成的双键的氢质子(g)。核磁结果证明,在DBU的催化下AM发生了N-Michael加成反应,并与BDDA共聚生成了含大量双键的β内酰胺预聚物。

为进一步验证β内酰胺预聚物的结构,选用传统自由基聚合制备了AM-BDDA共聚物G1,与β内酰胺预聚物P1进行对比,Fig.2给出了P1和G1的FT-IR谱图。如图所示,预聚物P1在1560 cm^{-1}对应仲酰胺上N—H键的振动峰;1730 cm^{-1}处是C=O的特征吸收峰,与G1相比发生偏移,说明生成酰胺键,形成了β内酰胺结构的齐聚物。同时,预聚物P1在1620 cm^{-1},990 cm^{-1},960 cm^{-1}和810 cm^{-1}对应C=C键的振动峰,说明预聚物P1中含有大量双键存在。FT-IR与^{1}H-NMR分析结果一致,进一步说明有机碱催化AM和BDDA共聚制备含大量双键的聚β内酰胺是可行的。

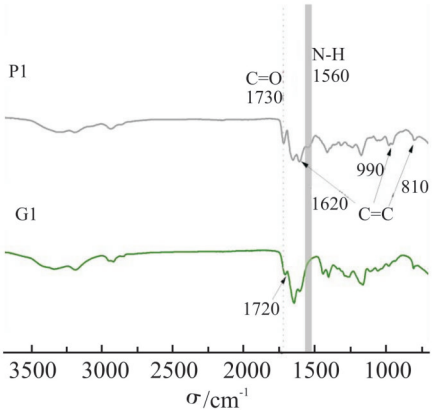


Fig. 2 FT-IR spectra of P1 and G1

2.2 β内酰胺交联共聚物的结构表征

在确定合成β内酰胺预聚物后通过光固化反应制备β内酰胺交联共聚物S1。Fig.3(a)给出DSC曲线。从图中观察到,样品S1的T_g=117 ℃,高于室温,且不存在熔点,说明黏流态的预聚物成功固化。观察TGA曲线(Fig.3(b)),发现样品S1质量损失10%时的温度为260 ℃左右,与常见的酚醛树脂和尼龙66相似,说明聚β内酰胺共聚物有较好的耐热性。为方便比较,本文还用传统自由基聚制备了AM和BDDA的共聚物G1。从图中可以看出,G1具有更高的玻璃化转变温度和热稳定性,这是因为G1样品由自由基共聚反应制备,其主链多为C—C链,结构稳定。而S1为主链含有酰胺键、酯键等杂原子结构,因此热稳定性较差。热性能数据客观证明合成了β内酰胺交联共聚物。

为进一步证明成功制备了β内酰胺交联聚合物,

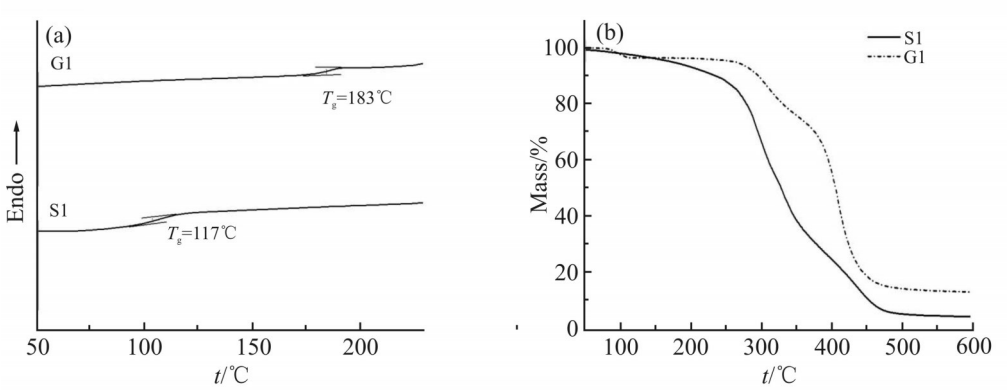


Fig. 3 (a)DSC and (b)TGA curves of S1 and G1

Tab. 2 Thermal and mechanical properties of polymers with different formulations

Sample	[AM]/[BDDA] /[DBU]	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%	Tensile odulus /MPa	Bending strength /MPa	Flexural modulus/MPa	Impact strength /(kJ·m^{-2})
S1	100/10/10	37.4	13.1	299.1	63.2	1866.7	4.7
S2	100/20/10	32.4	25.4	162.6	60.9	1515.5	14.9
S3	100/30/10	56.6	25.7	240.5	72.7	1668.8	22.2
G1	100/20/1	18.3	8.3	144.7	31.1	1377.2	1.7

对S1进行溶胀实验。从Fig.4中可以看出，样品S1在低极性溶剂中溶胀率低，凝胶含量高，说明聚合物S1交联密度高，证明光照固化成功制备了β内酰胺交联聚合物。AM-BDDA共聚物G1在不同溶剂中凝胶含量大于85%，说明其有较高的交联密度。且聚合物S1和G1在水中溶胀率高，说明4种聚合物都具有强吸水性，尤其是S1样品在水中的溶胀达到320%。

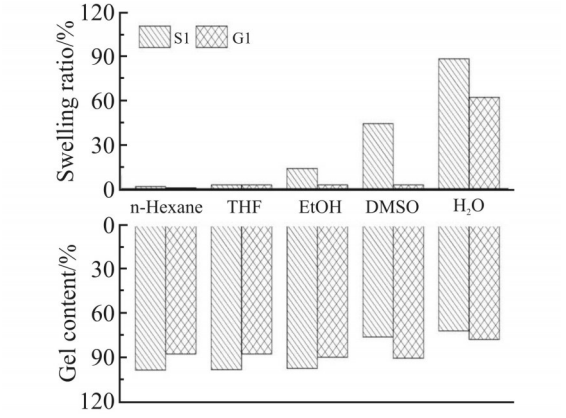


Fig. 4 Gel content and swelling ratio of S1 and G1 in different solvents

2.3 β内酰胺交联共聚物的性能

选用不同投料比 n(AM)/n(BDDA)=100/10，100/20，100/30分别合成了β内酰胺预聚物P1，P2和P3（Tab.1），将该3种预聚物固化分别得到β内酰胺交联共聚物S1，S2和S3。首先，研究不同投料比对β内酰胺共聚物力学性能的影响，结果见Tab.2。样品S1拉伸强度为37.4 MPa，断裂伸长率为13%，弯曲强度为63.2 MPa，具有屈服点，属于硬而强类型材料，力学强度明显高于高密度聚乙烯（HDPE）、聚丙烯（PP）、尼龙66（PA 66）等常用塑料。当提高BDDA的含量后，聚β内酰胺共聚物S2的断裂伸长率升高至25%，拉伸强度和弯曲强度略有降低，因为BDDA双键的活性高，AM的转化率上升，酰胺键含量增加；再次提高BDDA的含量后，聚β内酰胺共聚物S3拉伸强度升高至56.6 MPa，弯曲强度升高至72 MPa，因为预聚物中双键含量提高，使得聚合物交联密度增加。同时，β内酰胺共聚物还具有优异的抗冲击性能，且随着BDDA增加，抗冲击性能增强。表明通过调节AM/BDDA的配比，能够控制的β内酰胺共聚物力学性能变化。

AM-BDDA交联聚合物G1的拉伸强度为18.3 MPa，断裂伸长率为8.3%，弯曲强度为31.1 MPa，拉伸强度明显低于β内酰胺共聚物，说明聚合物中酰胺键的存在能够明显提高聚合物的力学性能。

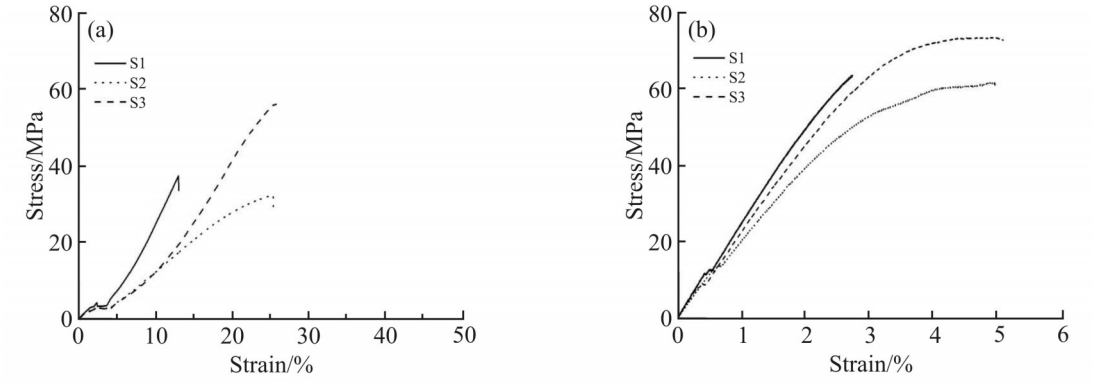


Fig. 5 (a) Stress-strain curves of S1, S2 and S3 for extension test; (b) stress-strain curves of S1, S2 and S3 for bending test

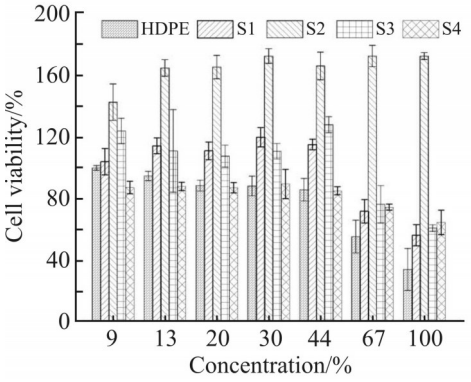


Fig. 6 Cytotoxicity of HDPE, S1, S2, S3, G1 determined by MTT method. 0.1 g Sample was incubated in 10 mL PBS solution to obtain the original extract; the extract was then prepared at gradient concentrations (100%, 67%, 44%, 30%, 13% and 9%) by diluting the original extract with DMEM medium

Fig.7给出水接触角-时间变化曲线。从图中可看出β内酰胺交联共聚物(S1,S2和S3)初始水接触角小于50°,且随着时间变化,水接触角迅速降低,说明其具有优异的亲水性和吸水性,这是因为β内酰胺交联共聚物内部有大量酰胺键和氢键存在。

Fig.6给出细胞在不同浓度的HDPE,S1,S2,S3和G1浸泡液中孵育24 h后的细胞存活率。采用MTT法分析样品S1,S2,S3和G1在HeLa细胞溶液中的毒性,并与医用HDPE对照。研究发现β内酰胺共聚物S1,S2,S3对细胞的毒性低于HDPE的毒性,符合医用材料标准。*n*(AM)/*n*(BDDA)=100/10时,细胞存活率可达103%,由于BDDA上C=C的反应活性要高于AM,故BDDA含量较低,反应结束有较多的AM未参与反应,导致聚合物S1中酰胺键含量低,因此对细胞增殖的促进作用较弱;*n*(AM)/*n*(BDDA)=100/20时,对细胞增殖的效果最明显,细胞存活率最高可达170%,因为BDDA含量适中,使得AM反应充分,聚合物S2中的酰胺键含量与聚合物投料比近似,故对细胞增殖的促进作用最明显;*n*(AM)/*n*(BDDA)=100/30时,细胞存活率可达124%,因为BDDA过量,导致预聚物链段变短,从而减弱对细胞增殖作用。说明相同反应条件下,不同的投料比,导致单体转化率不同,聚合物链段长短不同,促进细胞增殖效果不同。相反,不同浓度的G1样品浸泡液的细胞存活率都小于90%,这表明由光引发AM-BDDA共聚物G1具有一定的细胞毒性。以上证明,β内酰胺共聚物主链中存在大量的酰胺键,结构与β-氨基酸组成的蛋白质结构相类似,使得其具有优异的生物相容性,促进细胞增殖。

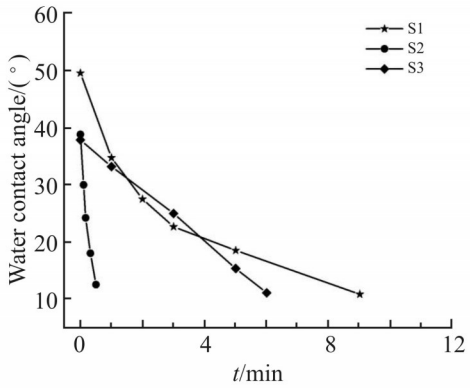


Fig. 7 Water contact angle-time curves of samples S1, S2 and S3

Fig.8给出了β内酰胺交联聚合物在水中浸泡前后的SEM图像。从图中可观察到,通过光照固化后,β内酰胺交联聚合物表面非常光滑,没有气孔。在水溶液中浸泡24 h后,聚合物溶胀,在聚合物表面形成多孔结构。说明聚合物在水中溶胀率高,浸泡后易于小孔处开裂。

通过实验记录4组样品在pH=14的NaOH/H_2O溶液中的降解时间。配制了pH=14的NaOH/H_2O溶液,后将样品剪裁成30 mg的长方体放入玻璃瓶中浸泡。样品初始为淡黄色透明状,降解一段时间后呈白色透明状,S1,S2和3分别在60 min,80 min和100 min后完

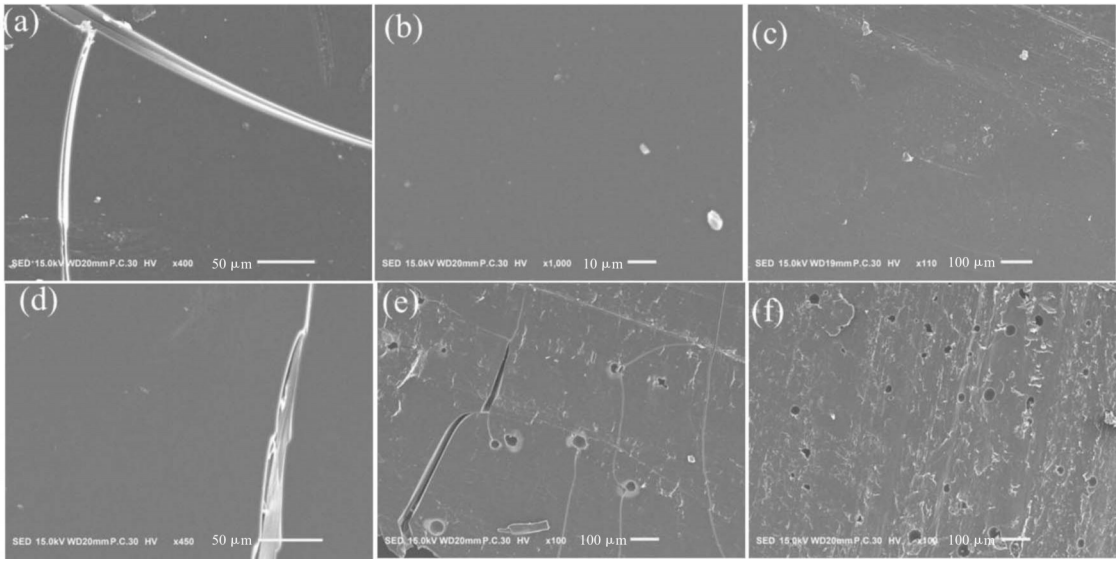


Fig. 8 SEM images of (a) sample S1, (b) sample S2, (c) sample S3, (d) sample S1 soaked in water for 24 h, (e) sample S2 soaked in water for 24 h and (f) sample S3 soaked in water for 24 h

全降解。由上述水接触角测试和SEM图像可知，聚合物具有强吸水性，在水中溶胀率高，故聚合物在水溶液中降解时，会先溶胀，表面形成疏松小孔，增加聚合物与溶剂接触面积，提高降解速率。这些数据表明聚合物具有优异的降解性能。

3 结论

本文选用了丙烯酰胺（AM）和1,4-丁二醇二丙烯酸酯（BDDA）作为反应单体，在1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯（DBU）催化下发生共聚，在该反应体系中由质子转移反应和Rauhut-Currier反应共同作用，生成了富含大量双键的聚β内酰胺预聚物。然后通过光固化合成了与基于β-氨基酸形成的蛋白质主链同源的聚β内酰胺共聚物。该聚合物的拉伸强度可达56.6 MPa、断裂伸长率可达56.6%，且具有很强的抗冲击性能。该聚合物中存在丰富的酰胺键和大量的氢键，这赋予了聚合物优异的亲水性和吸水性。此外，该聚合物具有较好的耐热性和降解性能。最重要的是，聚合物对细胞增长具有很大的促进作用，细胞存活率最高可达170%。所以本文选用成本低，简单快捷的聚合方法合成模拟蛋白质的材料，为合成生物医用材料提供了简单的合成策略，具有一定的应用前景。

参考文献：

[1] Lee M R, Stahl S S, Gellman S H, *et al.* Nylon-3 copolymers that generate cell-adhesive surfaces identified by library screening [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131: 16779-16789.

[2] 钱宇芯, 张丹丰, 武月铭, 等. 模拟宿主防御肽的尼龙3抗菌聚合物结构设计、合成及活性研究[J]. 高分子学报, 2016(10): 1300-1311.
Qian Y X, Zhang D F, Wu Y M, *et al*. The design, synthesis and biological activity study of nylon-3 polymers as mimics of host defense peptides [J]. Acta Polymeric Sinica, 2016(10): 1300-1311.

[3] Yamano N, Nakayama A, Kawasaki N, *et al*. Mechanism and characterization of polyamide 4 degradation by *Pseudomonas* sp [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2008, 16: 141-146.

[4] Shakiba M, Rezvani G E, Khosravi F, *et al*. Nylon—a material introduction and overview for biomedical applications [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32: 3368-3383.

[5] Shamey R, Sinha K. A review of degradation of nylon 66 as a result of exposure to environmental conditions [J]. Review of Progress in Coloration and Related Topics, 2008, 33: 93-107.

[6] Vickers N J. Animal communication: when I'm calling you, will you answer too? [J]. Current Biology, 2017, 27: 713-715.

[7] Aparna S, Purnima D, Adusumalli R B. Review on various compatibilizers and its effect on mechanical properties of compatibilized nylon blends [J]. Polymer- Plastics Technology and Engineering, 2016, 56: 617-634.

[8] Mohammadi H, Alihosseini F, Hosseini S A. Improving physical and biological properties of nylon monofilament as suture by chitosan/hyaluronic acid [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 3394-3402.

[9] Liu R, Vang K Z, Kreeger P K, *et al*. Experimental and computational analysis of cellular interactions with nylon- 3-

bearing substrates [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2012, 100A: 2750-2759.

[10] Ratner B D, Bryant S J. Biomaterials: where we have been and where we are going [J]. Annual Review of Biomedical Engineering, 2004, 6: 41-75.

[11] Huang C, Chen R, Ke Q, *et al*. Electrospun collagen-chitosan-TPU nanofibrous scaffolds for tissue engineered tubular grafts [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 82(2): 307-315.

[12] Yang H, Zhao J, Yan M, *et al*. Nylon 3 synthesized by ring opening polymerization with a metal-free catalyst[J]. Polymer Chemistry, 2011, 2: 2888-2892.

[13] Yang H, Chai C, Zuo Y, *et al*. Hybrid copolymerization via the combination of proton transfer and ring-opening polymerization [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 38: 231-239.

[14] Yang H, Zhang J, Song Y, *et al*. Copolymerize conventional vinyl monomers to degradable and water-soluble copolymers with a fluorescence property[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2021, 222: 2000263.

[15] Breslow D S, Hulse G E, Matlack a S. Synthesis of poly-β-alanine from acrylamide. a novel synthesis of β-alanine1[J]. Journal of the American Chemical Society, 1957, 79: 3760-3763.

[16] Yao H, Song Y, Huang W, *et al*. Preparing degradable polymers with promising mechanical properties by hydrogen transfer polymerization [J]. Macromolecules, 2022, 55: 8283-8291.

[17] Yang H, Ren Z, Zuo Y, *et al*. Highly efficient amide Michael addition and its use in the preparation of tunable multicolor photoluminescent polymers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 50870-50878.

[18] 左永康, 宋肄业, 杨宏军, 等. 支化聚酯醚的一锅法制备及表征[J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(3): 769-775.
Zuo Y K, Song Y Y, Yang H J, *et al*. One-pot synthesis and characterization of branched polyester-ethers [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2020, 34(3): 769-775.

[19] Yang H, Zhang J, Zuo Y, *et al*. Anionic hybrid copolymerization via concurrent oxa-Michael addition and ring-opening polymerizations[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019, 220: 1900147.

Preparation of High-Performance β-Lactam Crosslinked Copolymers by Hydrogen Transfer Polymerization

Kaifeng Feng[1], Yiye Song[2], Li Jiang[1], Wenyan Huang[1], Qimin Jiang[1], Xiaoqiang Xue[1]
Bibiao Jiang[1], Hongjun Yang[1, 2]

(*1.Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Huaide College, Changzhou University, Jingjiang 214500, China*)

ABSTRACT: Poly (**β**-lactam) with polypeptide-like skeleton structure has a good biocompatibility. It has been widely applied as cell adhesion and cell selective biomaterials. Generally, poly (**β**-lactam) can be synthesized by hydrogen transfer polymerization (HTP) of acrylamide (AM). However, the low molecular weight of the resulted polymer make it show poor mechanical properties. Herein, poly(β-lactam) prepolymers with large amounts of double bonds were firstly prepared by the hydrogen transfer copolymerization of AM and 1,4-butanediol diacrylate (BDDA). Then, the products were further crosslinked by UV, resulting crosslinked β-lactam copolymers. The structures of the resulted polymers before and after crosslinking were confirmed by nuclear magnetic resonance (^{1}H-NMR) and Fourier infrared spectrometer (FT-IR). The mechanical properties and compatibility of the products were also studied by tensile test and methyl thiazolyl tetrazolium (MTT), respectively. The results show that the tensile strength of the polymer is up to 56.6 MPa accompanying with an elongation at break of 56.6%, which is significantly higher than those of commonly used polymers such as high-density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP). Moreover, the cell survival rate for these materials could get up to 170%, showing a good growth-promotion of cell for these materials.

Keywords: poly (**β**-lactam); hydrogen transfer polymerization; degradable polymer; biocompatibility