

生物可降解高分子形状记忆合金的研究和进展

曾超^①, 张乃文^②, 任杰^{①③*}

① 同济大学材料科学与工程学院纳米与生物高分子材料研究所, 上海 200092;

② 上海同杰良生物材料有限公司, 上海 200438;

③ 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092

* 联系人, E-mail: renjie6598@163.com

2011-01-07 收稿, 2011-02-15 接受

国家高技术研究发展计划(2006AA02Z248)和上海市优秀学科带头人计划(07XD14029)资助

摘要 高分子形状记忆材料近年来吸引了许多研究者的目光, 因其低廉的成本、优异的加工性能、良好的回复性、多变的力学和物理性能等优势迅速地发展起来. 但随着石油紧缺和全球暖化等问题, 开发绿色、可降解的生物高分子形状记忆材料成为新的发展趋势. 其中, 绿色材料聚乳酸以其优异的力学强度、生物降解性和生物相容性, 在可降解的生物高分子形状记忆材料的研究和应用方面有很大的发展前景. 本文主要就生物可降解高分子形状记忆材料的发展现状、形状记忆机理、材料选择和国内外最新研究进展等进行了介绍、评述和展望.

关键词

形状记忆
高分子
微相分离结构
生物可降解
聚乳酸

形状记忆材料是智能材料的一种, 指能够感知并响应环境变化(如温度、力、电磁、溶剂等)的刺激, 对其力学参数(如形状、位置、应变等)进行调整, 从而回复预先设定状态的材料. 在一定条件下, 被赋予一定的形状, 当外部条件发生变化时, 它可相应改变形状并将其固定. 如果外部环境以特定的方式和规律再一次发生变化, 形状记忆材料便可逆地恢复至起始状态. 至此, 完成“记忆起始态-固定变形态-恢复起始态”的循环. 其中, 形状记忆高分子聚合物因为形变量大、原材料充足、易包装和运输、易加工性、价格便宜、耐腐蚀、电绝缘性和保温效果好等优势, 成为被大力发展的一种新型形状记忆材料.

自从 1952 年 Charlesby^[1]发现了聚乙烯的形状记忆效应, 形状记忆聚合物(shape memory polymer, SMP)以其低成本、优异的加工性能、优异的回复性、多变的力学和物理性能等优势, 以迅猛的速度在许多领域发展起来. 它们能对外界条件的变化进行响应, 如温度、pH、离子浓度等^[2-7], 被广泛用于医疗卫生、体育运动、建筑、包装、汽车及科学试验等领域, 如医用器械、泡沫塑料、座垫、光信息记录介质

及报警器等.

但目前广泛研究的通常为热诱导 SMP, 热诱导形状记忆效应能够通过高于或低于转变温度的范围内调节温度得到, 临时形变能够在转变温度下被储存, 这个形状转变温度(transformation/switching temperature, T_{trans})可以是玻璃化转变温度(glass transition temperature, T_g)或熔点(melting point, T_m)^[2-6,8-15]. 通常 SMP 具有 2 种分相: 一种具有较高的 T_{trans} , 并对应永久形变; 另一种具有较低的 T_{trans} , 能够形成临时的形变.

总之, 形状记忆聚合物分子间为物理交联或化学交联连接, 通过调节聚合物组分分子量和硬-软段摩尔比例, 可以调节聚合物形状回复温度, 目前大多数形状记忆高分子材料都不是可降解的^[8,10,12-15].

1 形状记忆效应机理

根据形状记忆效应(shape memory effect, SME)的形变机理不同, SMP 可以分为以下几类: (1) 基于传统的 T_g 和 T_m 的 SME; (2) 基于各向异性分子链构象变化的 SME; (3) 基于热学可逆的 Diels-Alder 加成

SME; (4) 基于碳纳米管(carbon nanotube, CNT)/SMP复合物的 SME; (5) 基于间接加热手段的 SME, 如电、光、磁等^[13,16-21].

从结构方面, SMP 总的可以分为两大类: 一类是聚合物网络, 包括共价键交联和物理交联非晶或结晶共聚物^[22,23]; 另一类为聚合物共混物. 由化学交联和物理连接产生回复力是聚合物恢复到原来形状的必要条件, SMP 可以通过玻璃化转变、链缠结或熔点作用发生形状改变^[9]. 相分离是形状记忆机理不可缺少的一项, 硬段应为分散相, 起交联作用, 软段应为基体, 起到形状转变的作用^[7,10]. 聚合物共混提供了一种简便的制备 SMP 的方法, 文献描述的共混物通常由非晶聚合物和结晶聚合物构成, 两种组分在熔融状态下应当能够相容, 如聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)/聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA), PVDF/聚醋酸乙烯酯(polyvinyl acetate, PVAc)和聚乳酸(poly lactic acid, PLA)/PVAc 等. 但是关于这类形状记忆机理以及两相形态和形状记忆性能之间的关系仍然少有报道^[22]. 笔者推测, 或许是两相间形成良好的界面相连, 其中模量较大的相作为物理交联, 当然这要以硬相均匀分散在软相中为前提; 又或者两相并没有很好的界面, 只是具有良好的分散, 形状记忆完全是软相的热转变作用, 硬相在聚合物中只起到增强、增硬和一定的形状限制作用.

从熵和应力两方面来看聚合物网络的形状记忆的主要机理, 在低温形变过程中形成低构象熵状态, 临时形变后的聚合物在加热到转变温度以上, 通过增加网络结构的自由体积恢复到原来形状, 分子链重排后又回到高构象熵的状态. 另外, 在固有形状下内应力为零或非常低. 如果 SMP 发生形变, 通过冷却聚合物至 T_{trans} 以下, 大量内应力能够存储在交联结构中. 加热聚合物至 T_{trans} 以上, SMP 恢复到固有形状, 释放存储在交联点内的内应力^[24]. 为了具有实用的形状记忆功能, 聚合物如橡胶必须含有理想的化学交联度以保证能恢复到原来的形态, 或者必须含有有限分数的有序结晶区域作为物理交联点^[25](图 1), 但过度的形变会导致物理交联点的断裂, 从而使得聚合物丧失形状回复功能^[26]. PLA 与所有的热塑性弹性体即使没有交联都能展现出形状记忆功能, 但是形状回复能力根据外变量而变化^[3,25].

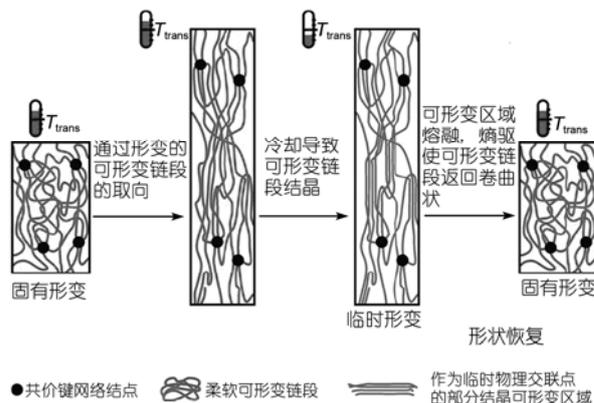


图 1 SMP 中物理交联点在高温和低温下的分子形态
据文献[11]修改

2 生物可降解高分子形状记忆合金材料的选择和设计

许多聚合物都在形状记忆方面有所发展, 如聚氨酯、聚苯乙烯、聚降冰片烯等. 例如, 形状记忆聚氨酯(shape memory polyurethane, SMPU)通常由长链的多元醇、二异氰酸酯和短链的扩链剂制备^[11,27]. 目前, 已报道的典型软段包括聚己内酯(polycaprolactone, PCL)、聚四氢呋喃(poly(tetramethylene glycol), PTMEG)、聚己二酸丁二酯(poly butylene adipate, PBA)、聚羟基脂肪酸酯(poly hydroxyalkanoate, PHA), PLA. 硬段包括二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4-diphenylmethanediisocyanate, MDI)/1,4-丁二醇(1,4-butanediol, BDO)、六亚甲基二异氰酸酯(hexamethylene diisocyanate, HDI)/二羟甲基丙酸(dimethylol propionic acid, DMPA), MDI/4,4-二(2-羟乙氧基)(4,4-bis-(2-hydroxyethoxy) biphenyl, BEBP)等. 普遍认为 SMPU 存在微相分离结构, 包括硬段和软段, 硬段能够通过氢键将自身绑定在一起, 或通过结晶使得 SMPU 在 T_m 温度以下比较坚硬. 软段可转变相为非晶或半结晶相, 对应 SMPU 的热响应效应. SME 可通过选择软段分子量、软硬段比例和聚合过程来控制^[28]. 但是之前许多研究的 SMPU 都为不可生物降解的^[27]. 具有形状记忆性的可生物降解复合材料在生物医学上被应用到骨组织固定、血栓治疗、人造器官修复、血管手术夹、药物释放等. 这种材料用于手术后, 无须再次手术, 其分解产物为小分子, 可随正常的新陈代谢排除体外; 同时, 该生物材料具有形状记忆性, 在特殊的人体手术过程中起到非常简便的作用, 使一些常规方法难于完成的手

术能轻松地进行, 它的应用可大大减轻病人的痛苦和手术治疗的费用, 同时也极大地减少了繁琐的手术过程和医生的工作压力. 因此, 生物可降解高分子形状记忆合金被称为 21 世纪第三代生物材料.

近年来, 生物降解材料, 如 PLA、聚乙交酯(poly glycolide, PGA)和乙交酯丙交酯共聚物(poly(lactidocoglycolic acid), PLGA), 由于优异的生物降解性和生物相容性, 被作为药物载体在医药工业、手术缝合线、骨移植和骨固定等方面有越来越多的应用^[5-6,27,29], 具有形状记忆和生物降解多功能材料尤其适用于微创外科的医疗器械, 以及手术缝合线^[25,30]. PLA 和其共聚物被用于生物吸收缝合线和药物载体等, 由于其良好的生物可降解性、生物相容性和良好的力学性能, PLA 的形状记忆功能也有被报道^[3]. 但是 PLA 基 SMP 回复率低, 回复温度较高, T_g 为 60 °C, 比人体的温度要高得多, 所以 PLA 不能直接作为形状记忆材料用于人体, 通过共聚可降低 PLA 的 T_g ^[31]. 此外, 纯 PLA 降解会造成局部酸性上升, 导致自动加速的降解行为, 用于人体甚至会造成炎症反应^[32], 所以通过共聚不同组分对 PLA 进行改性变得十分重要. 例如, 引入 HDI 和丁二胺(butane dibromide, BDA)制备的 PLA 基聚氨酯(PLA-based polyurethane, PLAU)不仅为 SMP 提供硬段, 还增加了碱性基团, 能够很好地控制降解速率和酸值^[33]. 羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)由于良好的生物降解性和相容性备受关注, 但较低的力学性能限制了其在组织工程中的应用, 可以考虑将 HA 与 PLA 进行复合, 互补性能上的不足^[5]. 聚酰胺弹性体(poly amide elastomer, PAE)也许是一个改进生物降解性的不错选择. PAE 通常通过聚乙二醇(poly ethylene glycol, PEG)或 PTMEG 等聚醚二步缩聚制备.

聚醚链段能够与 PLA 很好地相容, 其链段还能够与 PLA 形成相互反应. 这不仅能够提供很好的 PLA 和 PAE 界面黏合作用, 还能增强 PLA 基体^[34]. PLA 和 PEG-co-PCL 的多嵌段共聚物转变链段降解性随着易水解的酯键增加而增加, 但造成的降解是非线性的^[25,30].

SMP 形变温度在 T_g 附近, 对于用于人体的生物高分子形状记忆合金, 当 T_g 高于人体温度时, 就必须对聚合物进行加热以达到回复原状的目的. 这种情况下, SMP 在人体温度下仍然有较高的刚性和强度, 但是加热植入人体的聚合物给医药方面的应用

带来了困难. 若 T_g 与人体温度相当, 体温就可以促进形状记忆过程. 但是力学强度会由于聚合物处于橡胶态而丧失. 若 T_g 比人体温度要低很多, 则聚合物要储存在低于室温的温度下, 这将很不方便^[27].

非晶材料具有潜在优势, 相比半结晶聚合物更加均一地降解, 更长时间保持力学性能不变. 通过改变聚合物组分和比例可以控制吸水率和降解时间, 而不需保存形状记忆功能所必需的结晶区域, 从而能够获得更大的载药量, 因为结晶链段区域的存在使得载药区域变小. 在可转变相直接载药是有难度的, 因为药物可能会作为增塑剂影响 T_g 和形状转变温度. 例如, 丙交酯和乙交酯(GA)的线型聚酯 PLGA 是一种生物可降解材料, 用于临床和药物释放等领域. PLGA 在一个很宽范围的聚合比例下都是完全非晶的, 通常在相对较低的分子量和高含量 GA 的条件下, T_g 都高于 37 °C. 这种聚酯的形状记忆功能要求聚合物形成网络结构, 包括网络连接点和弹性链段. 这些网络聚合物具有适合的力学性能和可调节的水解速率, 这些都取决于 GA 含量和分子量^[6].

热塑性塑料(物理交联)和热固性塑料(化学交联)的 SMP 都具有结晶或非晶转变链段, 许多都为聚氨酯. 物理交联 SMP 能够更好的加工和回收, 化学交联 SMP 具有更好的力学性能和回复能力. 具有结晶转变链段的 SMP 能够对其回复温度进行简单地微调; 具有非晶转变链段的 SMP 有更好的透明性^[25].

近年的生物高分子形状记忆合金研究主要集中在 PLA 和 PCL 的低聚体上, 其中一些还是不可生物降解的. 虽然它们都显示出良好的形状记忆效应, 但仍然存在回复力较低或由于交联结构而导致不够好的加工性能^[5,27]. PCL 基的 SMP 最大缺陷就是在形状回复后没有足够的力学强度和较慢的降解速率. PLA 基 SMP 在较小形变下就展现出更好的形状记忆行为, 对热的响应也更迅速. PLA 的 T_g 在 60 °C 左右, 而人体温度约为 37 °C, 因此纯 PLA 不适合用于生物应用方面. 为解决以上问题, 研究者在 PLA 和 PCL 的无规共聚物方面进行了许多研究, 通过 PCL 组分调节形状回复温度, 通过 PLA 组分调节降解速率. Min 等人^[35]报道了具有 PLA 硬段相和 PEG-co-PCL 软段相的 SMP. 近年来出现了具有 SME 的完全非晶、生物可降解共聚酯聚氨酯网络结构聚合物^[25,30].

优异的生物高分子 SMP 需要具有特定应用性的分子、结构和几何设计, 提高应力回复和循环时间的

现有技术是两大门槛. 聚合物分子设计在决定 SMP 形状记忆性能上起关键作用^[23]. 总而言之, 虽然黏弹性是高分子的固有性质, 也是 SME 的基础, 但真正的 SME 需要选择合适的材料和分子结构设计, 这些都不是高分子所固有的^[23,24,36].

3 PLA 基生物高分子形状记忆合金

3.1 PLA 基生物高分子形状记忆共混合金

近年来, 许多科学家开始关注 SMP 在生物医药方面的应用, 这些聚合物能够被压缩到更小、更紧密的临时形状, 通过对其加热又能够伸展回原来的形状^[34]. Zhang 等人^[34]报道了PAE(聚酰胺 12 (poly amide 12, 尼龙 12)含量为 22 wt%; PTMEG 含量为 78 wt%)和 PLA 熔融共混物的 SMP. 动态力学分析(DMA)测试显示 PAE 和 PLA 具有良好的相容性, 扫描电子显微镜(SEM)显示 PAE 均匀分散在 PLA 基体中. 随着 PAE 含量上升, 断裂伸长率增加, 脆性断裂转变为韧性断裂; 当 PAE 含量达到 10%, 拉伸强度与纯 PLA 相近, 断裂伸长率上升到 194.6%; 当 PAE 含量上升到 20%和 30%, 拉伸强度分别为 23.7 和 24.6 MPa, 断裂伸长率明显增加到 184.6%和 367.2%. 这些不同的力学性能取决于PAE分散形态和不同 PAE 浓度下的相结构. 同时, 这种共混物显示出惊人的形状记忆功能. PAE 区域作为应力集中区域, 阻止 PLA 基体在高形变下断裂, 并引导 PLA 的分子取向.

PAE 含量为 10%的共混物首先在室温下发生 100%形变后, 保持这种临时的形变. 然后, 样品被放到高温下, 立即发生收缩, 恢复到原来的尺寸. 温度是形状记忆效果的一个关键因素, 事实上当温度达到 PLA 玻璃化转变温度 60 之上, 形状记忆效果就会发生. PAE/PLA 共混物能够在 80 下 8 s 内回复原来形状, 而在 90 下 3 s 内就回复原来形状(图 2(c)). 回复率随着温度上升而降低, 分子链收缩太快导致没有足够时间调整自身构象, 实验测得回复后的力学性能约为之前的 92%^[34].

理论上 PLA 具有形状记忆功能, 但是脆性限制了它的形状记忆功能的广泛应用, PLA 分子在载荷下不能及时地从线团构象转变为伸展和取向的构象, 因此在展现出形状记忆效应之前分子就已断裂^[34]. Wong 等人^[3]报道了 L-聚乳酸(L-poly(L-lactide), PLLA)在形状记忆过程中的结构变化, 研究发现形状回复

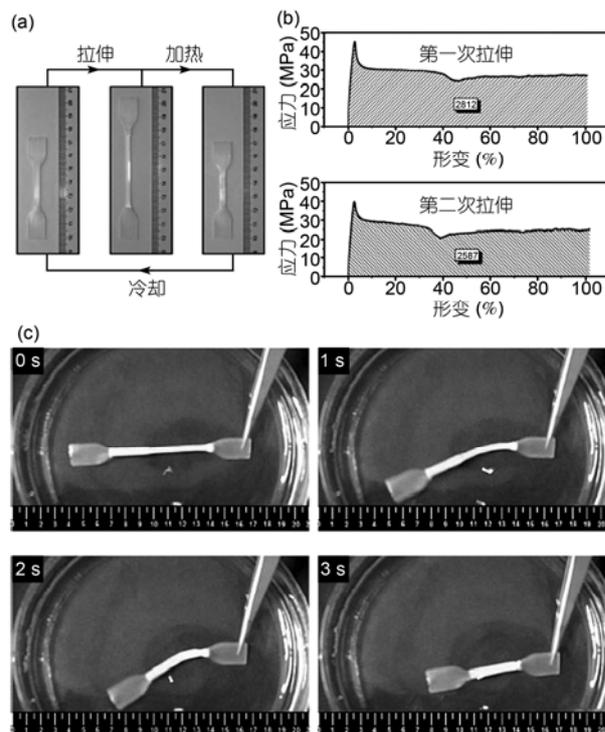


图 2 PAE/PLA 共混物的形状回复测试

(a) 含有 10% PAE 的 PAE/PLA 共混物在 100%拉伸应变的拉伸恢复过程; (b)和(c)分别是 PAE/PLA 共混物第一次与第二次的应力-应变曲线及其形状恢复过程. 据文献^[34]修改

率随着拉伸率和形变温度的增加而降低. 形状回复与取向的非晶分子链在拉伸过程中的无序化有关, 回复率的降低归咎于应变诱导结晶, 形成高取向的微纤维结构, 阻止了非晶相的活动性.

图 3(a)的 WAXD 表明未拉伸和回复后的样品表现出相似的回率, 为 68%. 可以清晰地看到, 在 85 下经过拉伸后, 样品只在 16.2°出现了 1 个衍射峰, 表明在样品中的 PLLA 晶体沿着拉伸方向发生了取向, 形成了可以恢复原状的取向结晶结构. 图 3(b)为样品在 120 下拉伸后的 WAXD, 样品出现 2 个衍射峰而不是 1 个, 并且拉伸样品和回复样品的 WAXD 曲线非常相似, 说明在 120 下拉伸的样品回复率较低. 研究发现, 具有生物降解性、生物相容性的 HA 与内消旋聚乳酸(PDLLA)共混物具有形状记忆效应^[5]. 一定组分比例的 PDLLA/HA 复合物具有良好分散的 HA 颗粒, 表现出比 PDLLA 优异得多的形状记忆效应, 这表明 HA 颗粒能够增进形状记忆效应. HA 颗粒均匀地分散在 PDLLA 基体中, HA 相与 PDLLA 界面紧密接触, 这种界面促进了 SMP 两相的

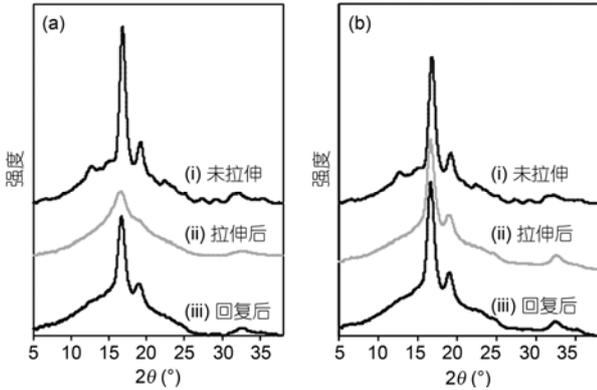


图3 PLLA 薄膜样品在不同温度下拉伸与未拉伸状态下的广角X射线衍射(WAXRD)图谱

(a) (i)为未拉伸状态, (ii)为 85°C 下的拉伸状态, (iii)为恢复状态, 回复率 R_f 为 68%; (b) (i)为未拉伸状态, (ii)为 120 °C 下的拉伸状态, (iii)为恢复状态, 回复率 R_f 为 31%。据文献[3]修改

形成。差示扫描量热分析(DSC)显示, T_g 随着 HA 含量增加而稍稍增加^[5], 可能受 HA 与 PDLLA 界面相互作用的影响, 也可能是 HA 颗粒限制了 PDLLA 链段的活动。如图 4 所示, 由 7 个 PDLLA/HA 复合物组成的字母“science”在低温下发生形变为直棒状, 当加热到 70 °C, 这些复合物立即开始回复到原来的形状,

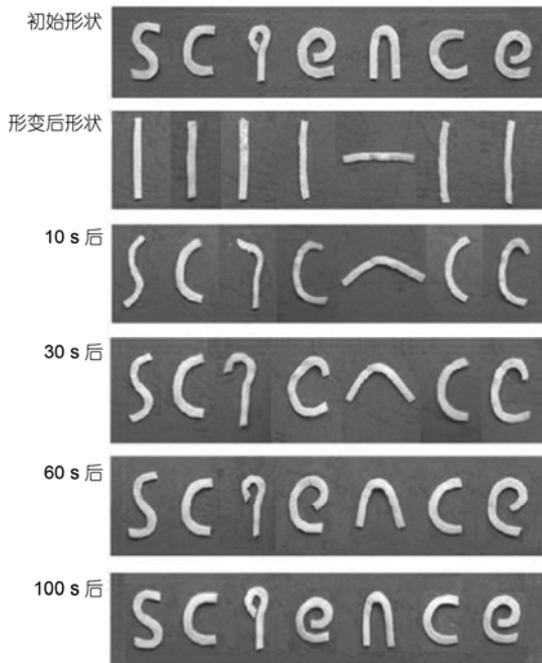


图4 PDLLA/HA 复合物的形状回复过程
据文献[5]修改

在第 100 s 完全回复原来的字母形状。结果表明, PDLLA/HA 具有很好的形状记忆效应, 非晶 PDLLA 和结晶 HA 分别形成固定相和可变相, 这是形成形状记忆效应不可缺少的条件。

Lendlein 等人^[37]报道了一种新型的具有形状记忆功能的 PLA-co-PC (PLLCA)和 PLA-co-PLGA (PLLGA) 的共混物, 其中 PC 为聚碳酸酯(polycarbonate), PLLCA 和 PLLGA 本身就是 SMP。SEM 结果表明 PLLCA 与 PLLGA 不相容。拉伸测试结果显示不同 PLLGA 含量表现出不同的力学性能。回复率和操纵性能随 PLLGA 含量增加而升高, 特别是 PLLGA 含量高于 50 wt% 以后。SEM 分析发现, 由于 PLLCA 和 PLLGA 的不相容性, 所有的共混物都显示出相分离。随着 PLLGA 含量增加, PLLGA 相从珠状分散相转变为连续相。所有样品都显示出优异的形状保持率 R_f , 都高于 98%。另外, 随着 PLLGA 含量的增加, R_f 从 98.7% 稍微增加到 99.7%。PLLGA 含量少于 50 wt% 时, 分散的 PLLGA 相作为固定相, 固定相能够阻止形变力造成黏弹性变形。因此, PLLCA/PLLGA 共混物的 R_f 随着 PLLGA 含量增加而增加, PLLGA 含量高于 50 wt% 后仍然保持着高 R_f 。

3.2 PLA 基生物高分子形状记忆共聚合金

PLA 的形状回复率较低, 形状回复温度远远高于人体温度。聚三亚甲基碳酸(poly trimethylene carbonate, PTMC)是一种非晶弹性体, T_g 为 -15 °C, 并且有良好的力学性能, 高的柔韧性和拉伸强度, 在体内降解不会释放出酸类物质^[9]。Yang 等人^[9]发现, 将 PLA 与 PTMC 共聚, 制备的共聚物 PTDLA 具有形状记忆效应。PTDLA 聚合物的 T_g 为 24 °C, PTDLA 首先在 37 °C 下被拉伸包裹在一个棒上, 达到伸长率为 150%; 然后缓慢冷却到 0 °C, 保持临时形变; 在 37 °C 下, 形状回复过程开始, 经过 2 和 10 s, 样条回复到原来形状。图 5 的三维图像总结了典型的形状记忆实验结果。路径 1 中, 从 A 到 B 为恒温 37 °C 下的应力-应变曲线, 150% 应变条状带为临时形变和相应的最大应变。经过淬火到 0 °C 和卸载后, 在热机械分析 (TMA) 升温速率为 2 °C/min 的条件下, 路径 2 中样品回复到 C 和 D 的位置。一个循环下来, PTDLA 记录下的残留应变为 25%。此外, 时间和温度对非晶聚合物的形状记忆行为有重要影响, 必须尽量保持在较低的形变温度和较短的形变时间, 通过时间来限制

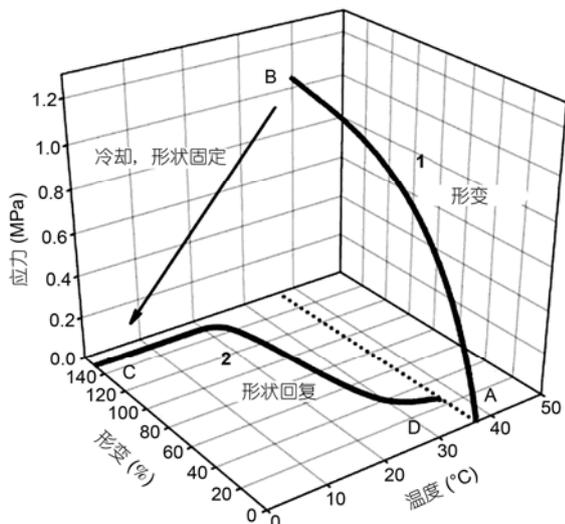


图5 形状记忆实验的三维图像

1, 37 °C 下的应力-应变曲线(拉伸速率为 20 mm/min); 2, 形状恢复过程(加热速率为 2 °C/min). 据文献[9,28]修改

聚合物分子的解缠结导致的不可逆形变^[9]. Zini 等人^[31]也报道了线型 PLLA-PGA-PTMC 三元聚合物通过分子链缠结产生形状记忆效应.

Wang 等人^[33]报道了新型的聚乳酸二氧六环酮 ((PLA)-co-p-PDO)SMP 体外降解的研究, 其中 PDO 为聚二氧六环酮(poly dioxanone). 通过凝胶渗透色谱-十八角激光散射(GPC-MALLS)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、pH 和质量损失等手段来表征降解速率, 研究表明亲水性极好的 -NH-C(=O)-, -NH-C(=O)-NH- 和弱亲水的醚键基团在降解初期起重要作用, 但化学分子结构决定了降解过程, 这可以归咎于硬段中的碱性物质. SMP 的降解行为可以通过调节软硬段比例和 *p*-二氧六环酮含量来控制.

Meng 等人^[38]报道了 PLLA 与壳聚糖复合物的形状记忆功能. PLLA 和壳聚糖能合成新型的具有生物降解和生物相容性的复合物, 壳聚糖没有明显影响 PLLA 的 T_g , 纯 PLLA 和 PLLA/壳聚糖都表现出具有

半结晶结构 PLLA 的黏弹性形状记忆效应. PLLA/壳聚糖复合物的形状回复率随着壳聚糖含量增加而降低, 在壳聚糖含量为 15 wt% 以下时能够得到好的形状记忆效果. 另外, 这种复合物还可能具有抗菌作用. 这种新型材料在药物缓释载体、生物支架方面都有很广泛的应用前景. 近年来也有不少关于 PLGA 形状记忆效应用于药物载体方面的研究, 其中 Wischke 等人^[6]给出了用于药物释放的可降解形状记忆网络材料基体的四步评价方案: (1) 水溶液环境对热力学性能和形状记忆性能的影响; (2) 确定最低载药量; (3) 药物吸收对干、湿材料热力学性能的影响; (4) 药物释放方式和降解行为.

3.3 PLA 基生物高分子形状记忆聚氨酯合金

Wang 等人^[8]制备了一系列含有 BDO 和 HDI 的 PLA 基聚氨酯, 这些聚合物的 T_g 在 33~53 °C, 在拉伸形变 150% 后仍然能够几乎完全回复原状. 回复温度主要受 PLA 二元醇 M_n 的影响, 而与硬软段比例关系不大. 此外, 受 PLA 的 M_n 和软硬段比例的影响, 通过调节聚氨酯组分, PLA 基形状记忆聚氨酯合金可在人体温度下进行形状回复.

图 6 展示了 PLA 基聚氨酯的形状回复过程. 1 个 120 mm 的 PLA 基聚氨酯直棒在 45 °C 被弯曲成螺旋状, 将螺旋形变在 25 °C 下固定. 当浸入 40 °C 的水中, 它又在 10 s 后变为直棒. 经过拉伸和定型后, 样品长度被固定下来, 然后测量样品从室温到 60 °C 升温过程中的拉伸力. 回复力 F 从某个温度 T 开始上升, 到 T_{max} 时 F 达到最大. F 是驱使形状回复的力, F_{max} 反映了样品回复到原来形状的趋势或能力, F_{max} 随着 PLA 的 M_n 增加而增加, 在 M_n 一定时随着硬段含量的增加而增加. 研究还发现, 较低的形变温度(deformation temperature, DT)导致更高的 F_{max} ; 较低的定型温度(fixing temperature, FT)导致更高的 F_{max} ; 在较高温度下回复时有较多的形变被释放出来, 形状固定性在

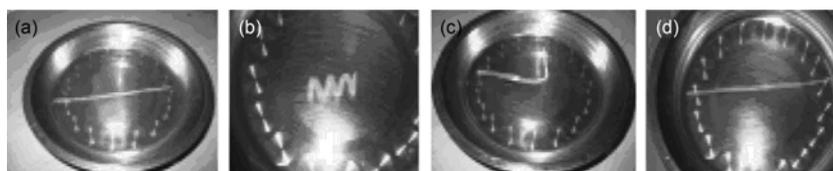


图6 PLA 基聚氨酯的形状回复过程

(a) 固有形状; (b) 螺旋状, 在 45 °C 下形变, 25 °C 下冷却; (c) 形变恢复过程中的形态; (d) 9 s 内 PLA 基聚氨酯形状完全复原^[8]

低 DT 下较好, 较低的 DT 和 FT 可以产生较大 F_{\max} 和较好的形状回复. 他们还报道了 3 种 PLA 基聚氨酯(PLA based polyurethane, PLAU), 并研究了其形状记忆效应. 这些聚氨酯首先通过丙交酯与 BDO 合成 PLA 二元醇, 然后分别用 MDI、甲苯二异氰酸酯(toluene diisocyanate, TDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate, IPDI)三种扩链剂进行扩链制备. 其中, 含 MDI 的 PLAU 具有最高的 T_g 、拉伸强度和回复力; 含 TDI 的 PLAU 具有最低的 T_g ; 含 IPDI 的 PLAU 具有最高的拉伸模量和断裂伸长率. 它们都为非晶态, 在拉伸变形 150% 或 2 倍压缩后仍能完全回复原状. 在室温 20℃, 它们容易保持临时形变, 更重要的是, 通过选择合适的硬段和调节硬-软段比例, 它们能在 T_g 以下的温度发生形变或回复原状^[27]. 笔者课题组也正全力研究 PLA 基聚氨酯形状记忆聚合物, 与丙交酯开环聚合制备 PLA 基聚氨酯研究不同, 笔者课题组从直接缩聚 PLA 方面入手, 寻求更简便经济的形状记忆可降解聚氨酯的制备方法, 采用更加柔软的具有聚醚结构的聚四氢呋喃作为软段, 所制备的可降解形状记忆聚合物 T_g 在 22~39℃ 之间, 并且可随软段含量调节, 断裂伸长可达 300% 以上, 目前正着手研究形状回复率与组分间关系.

Lendlein 等人^[37]制备了一系列生物可降解、非晶、形状记忆消旋 PLA 网络结构的聚氨酯, 并讨论了通过改变组分来控制形变温度. SMP 共混物通常含有 2 种组分, 分别为非晶聚合物和结晶聚合物, 这 2 种聚合物必须为熔融可相容, 结晶聚合物的 T_m 对应于共混物的形变温度.

4 其他生物可降解高分子形状记忆合金

Zhu 等人^[4]报道了辐射交联 PCL 和聚甲基乙烯基硅氧烷(poly vinyl methyl siloxane, PMVS)共混物的形状记忆效应. PMVS 具有很高的柔性, 交联 PMVS 的断裂伸长率可达 1500%. PMVS 无毒、生物可相容, 已经用于生物医药方面^[4]. 随着 PMVS 的含量增加, 凝胶化和交联点降解率降低, 辐射交联效率提高. 交联 PCL 和 PMVS 共混物显示出优异的形状记忆效应, 形变回复率高于 95%. 但是 PCL 的交联效率较低, 辐射会改变分子结构, 导致力学性能丧失, 通过添加 PMVS 能够改善这个问题.

Zhang 等人^[22]发现一种具有形状记忆效应的热

塑性丁苯橡胶(thermoplastic styrene-butadiene rubber, SBS)-PCL 共混物. 相比之前报道过的 SMP, 这种新型的弹性体不仅有简单的加工过程, 还提供了一种可控的研究形状记忆机理和最优形状记忆性能的途径. 研究发现, SBS 和 PCL 连续相分别对应于形状回复和形状固定功能.

这种共混 SMP 要求有 2 种不相容的组分, 一种为弹性体, 可以为橡胶或热塑性弹性体等, 另一种为可转变聚合物, 可以为任意的结晶聚合物. 这 2 种相分别对应形状回复和形状固定性能, 具体可以分为 4 种不同相形态, 如图 7 和表 1. 由于不相容性, 分相总是存在于共混体系中. 通过仔细设计不相容相形态, 可以得到理想的具有良好稳定性和性能 of SMP 系统. 从表 1 可以看出, 具有弹性体主要连续基体和可转变聚合物为少量连续相的体系 2 具有最好的 SME 性能. 弹性基体提供良好的拉伸和回复性能, 连续的可形变相提供良好的形状保持性能^[22].

Rabani 等人^[15]用不同分子量的 PCL 和 4-氨基苯甲酰氯制备了具有 SME 的嵌段共聚物. 溶液成膜的 R_f 和 R_r 分别为 99% 和 78%.

Zhuo 等人^[39]报道了具有 SME 的 PCL 纳米静电纺丝纤维, 根据电压、溶液浓度和喂料速率不同, 直径在 50~700 nm, 并表现出很好的 SME, R_f 为 98%, R_r 为 80%. 研究发现, 当预形变在 T_m 或高于 T_m 的温度下进行, 回复力相对较低. 因此, 有学者提出^[8]一种能达到快速形变和足够回复力的方法, 即在 T_m 以下进行预形变和回复形变过程. 之前研究的 PCL 聚氨酯产品虽然能够将形变温度控制在 37~40℃, 但在形变回复之后却没有足够的强度, 从而限制了其应用. 因此很有必要研发一种具有高力学强度和高回复力的形状记忆聚氨酯^[8].

Wang 等人^[40]研究了 PCL 为软段、乙二醇和 TDI 为硬段的 SMP 在拉伸过程中的分子形态变化. SMP 中引入 PCL, 使其具备生物降解能力和形状回复能力, 在医药和移植方面具有很广阔的应用. 研究发现, 冷拉伸过程中, PCL 非晶区域首先开始沿着拉伸方向取向, 然后硬段和结晶 PCL 分子链进一步取向, 伴随着沿拉伸方向硬段、应力诱导解聚和重结晶 PCL 之间氢键的减弱. 在回复过程中, 硬段首先开始回复, 平行的氢键开始变强, 然后非晶 PCL 分子链开始回复、随机取向, 最后结晶 PCL 分子链松弛为取向程度较低的状态(图 8).

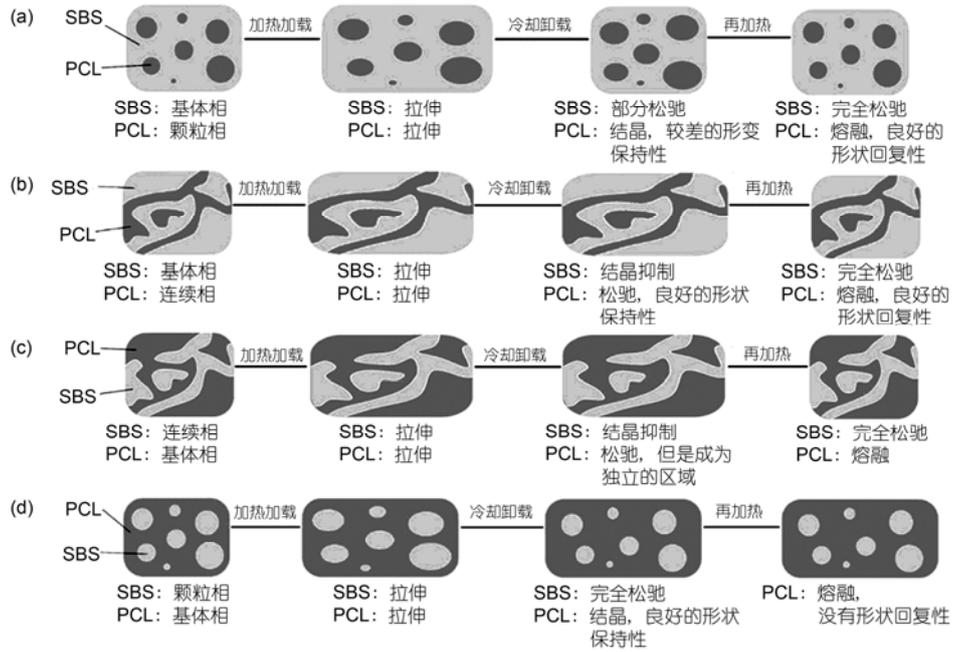


图7 不同相形态 SBS/PCL 共混物的形状记忆机理

据文献[22]修改

表1 不同相形态 SBS/PCL 共混物的形状记忆效应分析^{a)}

系列	图	相形貌		形状回复性	形状保持性
		弹性体	可形变聚合物		
1	图 7(a)	基体	颗粒状	良好	不好
2	图 7(b)	基体	连续状	良好	良好
3	图 7(c)	连续状	基体	略有降低	良好
4	图 7(d)	颗粒状	基体	不好	良好

a) 据文献[22]修改

Li 等人^[23]研究了运用 PCL/MDI/BDO 半结晶热塑性塑料研究 SMP 结构和性质, 这种体系软段在 2000~3000 g/mol 分子量以上和硬段含量在 10% 以上,

才能获得高应变回复率(93%~98%).

Deka 等人^[7]用成分为 PCL, TDI 的高支化聚氨酯(hyperbranched polyurethane, HBPU)和 MWCNT 制备生物相容的形状记忆材料(图 9). MWCNT 的分散性很好, 具有良好的力学性能和热学性能. 随着 MWCNT 含量增加, 材料的 SME 增强, 回复可达到 98.5%, 同时材料还表现出生物相容性和生物降解性.

Yang 等人^[41]制备了一系列 PCL/MDI/BDO 交联结构聚氨酯, 发现它们具有良好的 SME, 指出合适的拉伸长度对于 R_f 和 R_r 的提高很重要, 并且发现氨基甲酸酯基体和吡啶都能形成很强的氢键, 聚氨酯

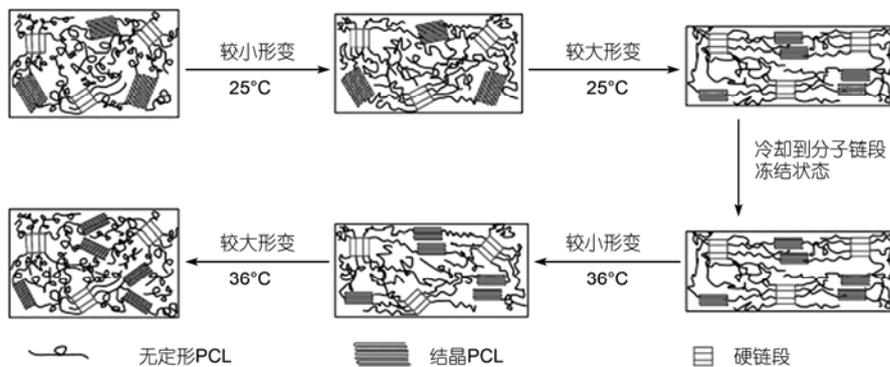


图8 冷拉伸过程中 PCL 基形状记忆材料的取向

据文献[40]修改

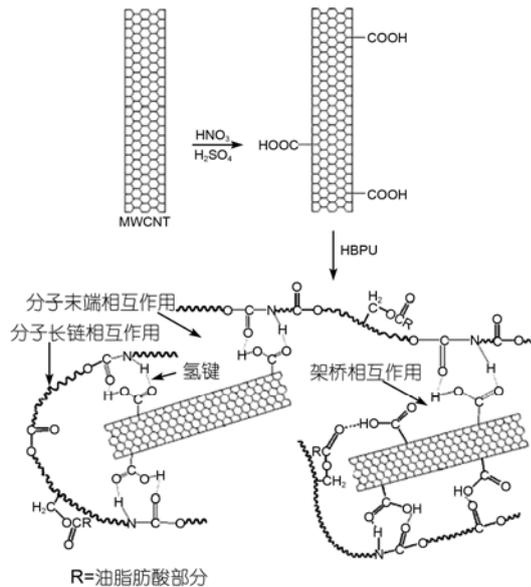


图9 多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)与聚氨酯间可能的相互作用
据文献[12]修改

的硬段和软段之间形成相,吡啶中的氢键有分子转变的作用,氨基甲酸酯中的氢键有物理网络交联点的作用^[28].

Meng 等人^[12]报道了 PCL/IPDI/BDO/MWCNT 复合物的形状记忆性能,其中 PCL 作为软段,IPDI 和 BDO 作为硬段. PCL/IPDI/BDO 复合物通过 DMF 溶液原位聚合制备,为增加 MWCNT 在复合物中的分散性,首先用高浓度酸对其进行预处理.在 MWCNT 的含量不到 2 wt%时, R_f 就已经明显增加,由于 MWCNT 与硬段的相互作用,在 MWCNT 含量为 3%后,分散性下降, R_f 降低.

聚甘油-癸二酸盐(poly glycerol-co-sebacate, PGS)是一种最近合成的生物相容、可降解的弹性体,具有良好的力学性能^[2]. PGS 弹性体具有优异的形状记忆功能,通过 PGS 的交联,三维网络结构作为固定相,PGS 的非晶相作为可逆转变相,这 2 个条件是 PGS 具有形状记忆功能不可缺少的.研究发现 PGS 的形状回复率高于 99.5%^[2].

Yakacki 等人^[10]报道了光聚合生物相容网络结构聚合物的回复应变、模量与 T_g 之间的关系. Wischke 等人^[11]讨论了 SMP 在载药方面的应用,调节 SMP 结构可获得更大载药量,载药量对药物释放、SME 和降解性能的影响,改变 SMP 网络结点密度来控制释放速率又不造成 SME 的减弱等许多今后研究值得注意

的问题.

Lendlein 等人^[42]研究了光响应的 SMP,与热响应 SMP 相似,它们也由 2 种链段构成,可转变分子链对光有响应作用,共价键的网络交联点负责保持聚合物原有形状,其中可转变分子链由肉桂酸组成.当聚合物被拉伸,线团构象的分子非晶聚合物分子链伸长.在波长大于 260 nm 的紫外线(UV)辐照后,伸长的分子链段由于生成新交联点而被固定下来.如果去除拉力,在波长小于 260 nm 的 UV 辐照后,交联点被切断,聚合物又回复到原来形状.

5 生物可降解材料在双程形状记忆合金中的应用

SME 可分为 2 种最常见的类型:(1) 单程形状记忆(one-way shape memory effect, OSME);(2) 双程形状记忆(two-way shape memory effect, TSME).总的来说,OSME 材料从高温降到低温不会造成宏观上明显的变化,TSME 能够记忆在低温和高温下的 2 种不同形状,但是大多数 SMP 只表现出 OSME^[43-45].文章前面所提到的都为 OSME 聚合物,可见 TSME 的特殊性和其极高的潜在价值.

Chen 等人^[43]报道了一种最新的具有 TSME 的生物高分子合金.如图 10 所示,SMP 为 1 mm 厚度的 PHA 与 PEG 的共聚物 PHAG5000 薄膜和 1 mm 厚度的 PBA 与 PEG 共聚物 PBAG600 薄膜黏合在一起制备成双层的薄片.可以看到,在第 1 个循环中,SMP 并没有回到初始形状,但在第 2 个循环却回到第 1 个循环结束时的形状,这说明这种 SMP 能够遗忘初始形状,重新记忆 2 种新形状,即高温和低温时的形状,并且这种 SME 能够在无外力辅助条件下具有可重复性.

6 总结与展望

以目前的研究进展来看,与普通 SMP 相比,生物可降解形状记忆高分子(Bio-SMP)的成本较高,加工性能还不够理想,恢复形状的温度不够精确,恢复力较弱,力学性能还有待提高,而且一般都不具有双记忆效应性.因此,利用改性技术和分子设计优化其生物高分子形状记忆功能,提高其综合性能应成为今后研究的重点.其中 PLA 基的聚氨酯形状记忆合金最有研究价值,PLA 由于优异的生物相容和可降解性、良好的力学强度,已经广泛用于生物医药方面.另外,聚氨酯组分的可多变性,分子结构的可设计性,

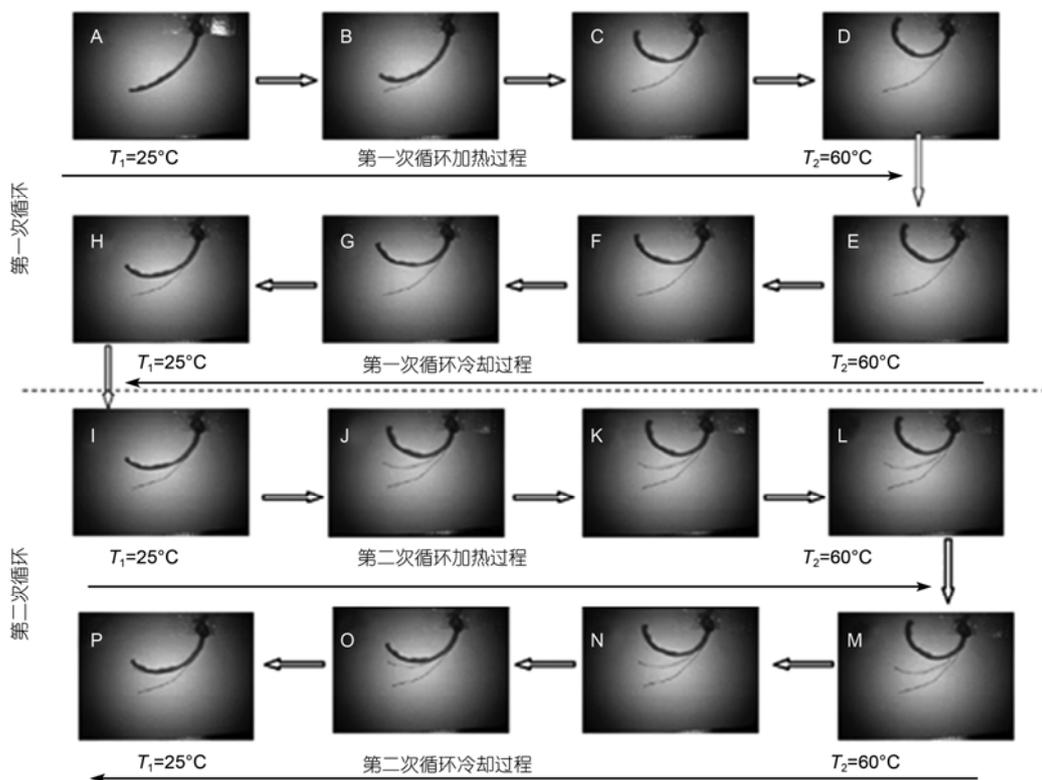


图 10 双程形状记忆效应过程
据文献[43]修改

硬段和软段间可调性,材料力学强度和韧性等都很符合形状记忆材料的设计和性能要求,配合共聚的方法可以非常有效地改进形状记忆效应^[46].

PLA 基形状记忆聚氨酯的发展方向主要可以体现在以下几个方面:(1) 理论方面:从形状记忆合金理论研究成果出发,对 PLA 基聚氨酯的形状记忆效应原理、热力学模型等进行深入探讨.例如,聚氨酯中物理交联点含量对形状记忆效应的影响,软段分子量对形状记忆的贡献程度,形状记忆效应的最佳温度条件等,建立这些参数与形状记忆效应的关系公式.(2) 利用分子设计和材料改性技术,优化材料的形状记忆性能,提高 PLA 基聚氨酯的综合性能.在分子设计方面,例如,使用更易形成聚氨酯硬段的含苯环结构的二异氰酸酯和二元胺,其刚性的分子结构加上大量的硬度间氢键,将使得聚氨酯的微相分离结构更加完善,同时增加物理交联点的回复力.引入含有长链的聚醚,如 PTMEG 与 PLA 形成聚酯聚醚聚氨酯结构,在获得优异柔韧性的同时,在氧化和水解条件下都仍具有良好的降解性.在材料改性技

术方面,例如纤维增强 PLA 基聚氨酯的力学性能,引入碳纳米管增强记忆效应等.(3) 从改善 PLA 基聚氨酯链段结构等措施入手,提高其形变温度的精确性.因为微相分离越完善,聚氨酯 T_g 倾向于向软段的 T_g 靠拢,不完善的微相分离导致材料 T_g 的不确定性.所以在软段 T_g 确定的前提下,引入适宜的刚性硬段确保完善微相的发生是控制材料形变温度的有效手段.(4) 完善热致型形状记忆 PLA 基聚氨酯与开发光致感应型和化学感应型 PLA 基聚氨酯并举,以满足不同的应用要求.例如,将聚氨酯中软段以含有双键或三键的共轭烯和共轭炔结构代替,这样不饱和键对 UV 辐射等就具有感应性,可以通过辐射强度改变交联度来控制交联点数量,甚至颜色也可以通过辐射强度进行调节,或通过不饱和键与化合物络合等手段,改变软段的柔韧性.(5) 从单一的形状记忆效应向智能材料的综合发展方向进行系统地研究.通过与具有不同形变温度的材料复合,达到不同温度下双向形变记忆的功能,这方面的研究还十分欠缺,目前国际上对这方面生物材料的报道也相当少.

参考文献

- 1 Charlesby A. Cross-linking of polythene by pile radiation. *Proc R Soc Lond A*, 1952, 215: 187–214
- 2 Cai W, Liu L L. Shape-memory effect of poly(glycerol-sebacate) elastomer. *Mater Lett*, 2008, 62: 2171–2173
- 3 Wong Y S, Venkatraman S S. Recovery as a measure of oriented crystalline structure in poly(*L*-lactide) used as shape memory polymer. *Acta Mater*, 2010, 58: 49–58
- 4 Zhu G M, Xu S G, Wang J H, et al. Radiation physics and shape memory behaviour of radiation-crosslinked PCL/PMVS blends. *Chemistry*, 2006, 75: 443–448
- 5 Zheng X T, Zhou S B, Li X H, et al. Shape memory properties of poly(*D,L*-lactide)/hydroxyapatite composites. *Biomaterials*, 2006, 27: 4288–4295
- 6 Wischke C, Neffe A T, Steuer S, et al. Evaluation of a degradable shape-memory polymer network as matrix for controlled drug release. *J Control Release*, 2009, 138: 243–250
- 7 Deka H, Karak N, Kalita R D, et al. Biocompatible hyperbranched polyurethane/multi-walled carbon nanotube composites as shape memory materials. *Carbon*, 2010, 48: 2013–2022
- 8 Wang W S, Ping P, Chen X S, et al. Polylactide-based polyurethane and its shape-memory behavior. *Eur Polym J*, 2006, 42: 1240–1249
- 9 Yang J, Liu F, Yang L, et al. Hydrolytic and enzymatic degradation of poly(trimethylene carbonate-co-*D,L*-lactide) random copolymers with shape memory behavior. *Eur Polym J*, 2010, 46: 783–791
- 10 Yakacki C M, Shandas R, Safranski D, et al. Strong, tailored, biocompatible shape-memory polymer networks. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 2428–2435
- 11 Wischke C, Lendlein A. Shape-memory polymers as drug carriers—A multifunctional system. *Pharm Res*, 2010, 27: 527–529
- 12 Meng Q H, Hu J L, Mondal S. Thermal sensitive shape recovery and mass transfer properties of polyurethane/modified MWNT composite membranes synthesized via *in situ* solution pre-polymerization. *J Membrane Sci*, 2008, 319: 102–110
- 13 Liu C, Qin H, Mather P T. Review of progress in shape-memory polymers. *J Mater Chem*, 2007, 17: 1543–1558
- 14 Inomata K, Nakagawa K, Fukuda C, et al. Shape memory behavior of poly(methyl methacrylate)-graft-poly(ethylene glycol) copolymers. *Polymer*, 2010, 51: 793–798
- 15 Rabani G, Luftmann H, Kraft A. Synthesis and characterization of two shape-memory polymers containing short aramid hard segments and poly(3-caprolactone) soft segments. *Polymer*, 2006, 47: 4251–4260
- 16 Ahir S V, Tajbakhsh A R, Terentjev E M. Self-assembled shape-memory fibers of triblock liquid-crystal polymers. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 556–560
- 17 Ishida K, Yoshie N. Two-way conversion between hard and soft properties of semicrystalline crosslinked polymer. *Macromolecules*, 2008, 41: 4753–4757
- 18 Vaia R. Nanocomposites: Remote-controlled actuators. *Nat Mater*, 2005, 4: 429–430
- 19 Koerner H, Price G, Pearce N A, et al. Remotely actuated polymer nanocomposites-stress-recovery of carbon-nanotube-filled thermal-plastic elastomers. *Nat Mater*, 2004, 3: 115–120
- 20 Langer R, Tirrell D A. Designing materials for biology and medicine. *Nature*, 2004, 428: 487–492
- 21 Cuevas J M, Alonso J, German L, et al. Magneto-active shape memory composites by incorporating ferromagnetic microparticles in a thermo-responsive polyalkenamer. *Smart Mater Struct*, 2009, 18: 075003
- 22 Zhang H, Wang H T, Zhong W, et al. A novel type of shape memory polymer blend and the shape memory mechanism. *Polymer*, 2009, 50: 1596–1601
- 23 Li F, Zhang X, Hou J, et al. Studies on thermally stimulated shape memory effect of segmented polyurethanes. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64: 1511–1516
- 24 Meng Q H, Hu J L. A review of shape memory polymer composites and blends. *Compos Pt A-Appl Sci Manuf*, 2009, 40: 1661–1672
- 25 Debdatta R J, Karger K. Recent advances in shape memory polymers and composites: A review. *Mater Sci*, 2008, 43: 254–269
- 26 Sakurai S, Yoshida H, Hashimoto F, et al. Ultra small-angle X-ray scattering studies on structural changes in micrometers upon uniaxial stretching of segmented polyurethaneureas. *Polymer*, 2009, 50: 1566–1576
- 27 Wang W S, Ping P, Chen X S, et al. Shape memory effect of poly(*L*-lactide) based polyurethanes with different hard segments. *Polym Int*, 2007, 56: 840–846
- 28 Chen S J, Hu J L, Zhuo H T, et al. Study on the thermal-induced shape memory effect of pyridine containing supramolecular polyurethane. *Polymer*, 2010, 51: 240–248
- 29 Cohn D, Salomon A H. Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers. *Biomaterials*, 2005, 26: 2297–2305
- 30 Behl M, Lendlein A. Shape-memory polymers. *Mater Today*, 2007, 10: 20–28

- 31 Zini E, Scandola M. Shape memory behavior of novel (*L*-lactide-glycolide-trimethylene carbonate) terpolymers. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 3661–3667
- 32 Cheung H Y, Lau K T, Lu T P, et al. A critical review on polymer-based bio-engineered materials for scaffold development. *Compos Pt B-Eng*, 2007, 38: 291–300
- 33 Wang Y L, Huang M N, Luo Y F, et al. *In vitro* degradation of poly(lactide-co-p-dioxanone)-based shape memory poly(urethaneurea). *Polym Degrad Stabil*, 2010, 95: 549–556
- 34 Zhang W, Chen L, Zhang Y. Surprising shape-memory effect of polylactide resulted from toughening by polyamide elastomer. *Polymer*, 2009, 50: 1311–1315
- 35 Min C C, Cui W J, Bei J Z, et al. Biodegradable shape-memory polymer—Polylactide-co-poly(glycolide-co-caprolactone) multiblock copolymer. *Polym Adv Technol*, 2005, 16: 608–615
- 36 Liu Y P, Gall K, Dunn M L, et al. Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites. *Mech Mater*, 2004, 36: 929–940
- 37 Lendlein A, Zotzmann J, Feng Y K, et al. Controlling the switching temperature of biodegradable, amorphous, shape-memory poly(rac-lactide)urethane networks by incorporation of different comonomers. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 975–982
- 38 Meng Q H, Hu J L, Chen S J. The shape memory properties of biodegradable chitosan/poly(*L*-lactide) composites. *Polym Environ*, 2009, 17: 212–224
- 39 Zhuo H T, Hu J L, Chen S J. Electrospun polyurethane nanofibres having shape memory effect. *Mater Lett*, 2008, 62: 2074–2076
- 40 Wang W, Jin Y, Su Z H, et al. Structure evolution in segmented poly(ester urethane) in shape-memory process. *Macromolecules*, 2010, 43: 2942–2947
- 41 Yang Z H, Hu J L, Liu Y Q, et al. The study of crosslinked shape memory polyurethanes. *Mater Chem Phys*, 2006, 98: 368–372
- 42 Lendlein A, Jiang H, Junger O, et al. Light-induced shape-memory polymers. *Nature*, 2005, 434: 879–882
- 43 Chen S J, Hu J L, Zhuo H T, et al. Two-way shape memory effect in polymer laminates. *Mater Lett*, 2008, 62: 4088–4090
- 44 Mantovani D. Shape memory alloys: Properties and biomedical applications. *Smart Mater*, 2000, 52: 36–44
- 45 Kolesov I S, Kratz K, Lendlein A, et al. Kinetics and dynamics of thermally-induced shape-memory behavior of crosslinked short-chain branched polyethylenes. *Polymer*, 2009, 50: 5490–5498
- 46 Zhong Q, Ren J, Wang Q F. Preparation and characterization of polylactide-block-poly(butylene adipate) polyurethane thermoplastic elastomer. *Polym Eng Sci*, 2011, 51: 908–916

Recent progress in studies of biodegradable shape memory polymer alloys

ZENG Chao¹, ZHANG NaiWen² & REN Jie^{1,3}

¹*Institute of Nano- and Bio-polymeric Materials, School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;*

²*Shanghai Tong-jie-liang Biomaterials Co., Ltd, Shanghai 200438, China;*

³*Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China*

Shape memory polymers have attracted increasing attention from researchers worldwide. Because of their low cost, remarkable recovery, advantageous mechanical and physical properties, and excellent processing performance, there has been rapid development of these materials in recent years. However, the usage of non-renewable petroleum-based chemicals for the synthesis and manufacture of commercial polymers has caused serious environmental pollution, and biodegradable and renewable materials are urgently required for industrial use. Poly(lactic acid) (PLA), a biodegradable aliphatic polyester, has the advantage of being not only biodegradable but also renewable because the raw material, lactic acid, can be produced by microbial fermentation of biomass. PLA has attracted increasing attention from both academic researchers and technologists because of its potential applications as both a biomedical material and an environmentally friendly polymer. This paper focuses mainly on the development of biodegradable shape memory polymers. The shape memory mechanism, materials selection, and the latest research progress in biodegradable shape memory polymer alloys are also discussed. In addition, we offer suggestions for future studies of PLA-based biodegradable shape memory polymer alloys.

shape memory, polymer, microphase separation, biodegradable, poly(lactic acid)

doi: 10.1360/972011-28