http://pmse.scu.edu.cn

生物降解性形状记忆聚合物的研究进展

郭欣怡，朱光明
（西北工业大学 化学与化工学院，陕西 西安 710129）

摘要：形状记忆聚合物(SMP)可以在特定的刺激下改变形状，是一类应用前景广阔的智能材料。生物降解性SMP可以在人体内分解。这种材料符合生物医学应用中的严格要求，是微创手术和可触发生物医学设备的理想选择，对其中部分材料已经进行了深入的研究，并有着广泛的用途。文中综述了聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚三亚甲基碳酸酯(PTMC)、聚十二烷甘油酯(PGD)、聚(ω-十五酸内酯)(PPDL)等几种主要的生物降解性形状记忆聚合物的研究进展，并对其形状记忆效应的机理进行了分析和介绍。

关键词：生物可降解；形状记忆聚合物；形状记忆机理
中图分类号：TQ317 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）05-0160-10

形状记忆聚合物(SMP)是指具有初始形状的制品，在一定的条件下改变其初始条件并固定后，通过外界的刺激响应(如热、电、光、磁感应等)，可以恢复至初始形状的聚合物。这种材料可以在初始形状和临时形状之间多次变化，是一类应用前景广阔的智能材料。在过去的几十年中，形状记忆材料在生物医学研究中越来越受到了关注[1]，由于其可以在刺激响应下执行复杂的机械变形，使得许多复杂的生物医学工程应用变为现实。

生物可降解性SMP与传统镍钛合金材料相比，植入体内后可以自然分解，减少了二次手术取出对病人的身体伤害；聚合物材料也不像合金材料会引起人体炎症及排异反应，它们有着与人体相容性好的优点；并且SMP具有对外界感应响应敏感的特点，可以在人体外部控制调整材料形状变化，从而简化医疗程序，从而可使用微创技术并获得新的治疗模式。大多数的基于热响应可生物降解SMP在治疗血管栓塞、控释/缓释药物递送载体、医学临时假体、组织工程支架、伤口闭合、生物相容发泡凝血装置等生物工程领域有着广泛的应用[2]。目前在生物医学领域应用潜力较大的生物可降解性SMP有聚乳酸（PLA）、聚己内酯（PCL）、聚三亚甲基碳酸酯(PTMC)、聚十二烷甘油酯(PGD)、聚(ω-十五酸内酯)(PPDL)等。本文综述了这5种生物降解性形状记忆聚合物的形状记忆效应机理和相关研究的最新进展，并对这些材料现阶段的应用进行了介绍。

1 生物降解性形状记忆聚合物

1.1 聚乳酸

聚乳酸是一种乳酸衍生物，由小麦、稻草、玉米和高粱等可再生资源制备，可以完全降解[3]。高分子量的聚乳酸大分子呈现无规缠绕的无定形状态，在其玻璃化转变温度以上5~10 ℃范围内，聚乳酸从玻璃态转变成橡胶态，在外力作用下材料的形变伸长使得分子链的空间排布有了方向性，分子链顺着外力场的方向舒展开，此时，在保持应力的条件下将材料冷却，可逆相进入玻璃态，此时的应力不足以产生足够的焓来驱动形状恢复，大分子的缠结也阻止了分子链间的滑移，材料硬化为稳定的固体，当温度再次升高使材料达到橡胶态时，热运动

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0089
收稿日期：2023-06-21
通讯联系人：朱光明，主要从事热、电、磁、光敏多相结构形状记忆聚合物的制备及性能研究，E-mail：gmzhu@nwpu.edu.cn

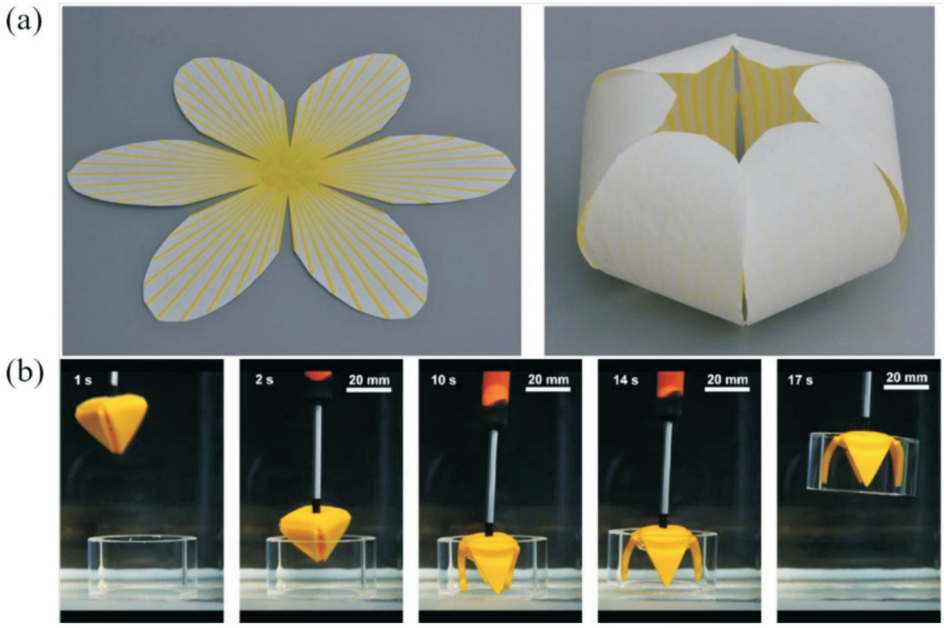


Fig. 1 (a) Strain induced changes of PLA base components manufactured by FDM[4]; (b) 4D print origami pyramid transforms to flat structure in 65 ℃ water[5]

使分子链无序化,储存的应力被释放,从而驱使材料恢复到原始形状。

形状记忆PLA的最新研究进展大都采用增材制造成型的方法。Zhang等[4]打印了不同结构的自由折叠复合片材,在刺激响应下可以从二维形状变成三维立体形状,如Fig.1(a)所示。Mehrpouya等[5]将PLA细丝采用熔融沉积成型技术(FDM)制造了一种可以折叠的产品,他们使用外部机械力对产品结构进行编程,以便在达到转变温度时激活产品变形,恢复到最初形状,可以用于智能产品的设计和制造,如Fig.1(b)所示。

Liu等[6]研究了碳纳米管(CNT)和有机硅弹性体对PLA印刷丝材的影响,结果是CNT和有机硅都会提高PLA的形状恢复力。Raghunath等[7]向PLA膜中注入环氧化大豆油(ESO)及含有羟基的CNT时,CNT的加入使薄膜具有电活性的形状恢复能力,ESO的引入使得PLA形状记忆转变温度降低,且ESO与PLA之间具有良好的相容性。

1.2　聚己内酯

聚己内酯是一种备受关注的生物型聚合物材料,有着生物相容性好、生物可降解性、强度高等优点。聚己内酯的玻璃化转变温度(T_g)为60 ℃,其形状记忆过程主要分为4个步骤:(1) 经过交联的聚己内酯被加热到其结晶熔融温度以上时,分子迁移率增加,聚合物产生热黏弹性;(2) 此时对聚己内酯施加外力,导致聚己内酯分子链的熵降低,交联会限制熵降低的程度,防止了分子链之间的过度滑移;(3) 在保持外力的作用下立即冷却结晶,聚己内酯分子链失去热黏弹性,分子运动减弱,应力冻结后停留在形变后的状态;(4) 当温度再次加热到热转变温度以上时,结晶部分融化,被冻结的应力释放,部分能量会被分子链之间的摩擦所消耗,其余储存在分子链内的弹性势能促使聚己内酯材料恢复到原始形状,如此完成了一次形状记忆循环。

经过交联的PCL具有形状记忆特性,而聚己内酯的交联方式也有多种,这些交联方式主要分为物理交联(辐射交联)和化学交联。朱光明等[8]研究了不同相对分子质量的PCL的辐照特性,PCL的相对分子质量越大,辐射交联所需的凝胶化剂量越低。Yang[9,10]采用丙烯酸酯对聚己内酯进行了封端处理,再用表面硫醇修饰二氧化硅纳米颗粒,由紫外光照射引发硫醇烯反应,从而获得可生物降解的形状记忆网络。该材料具有99%的回复速率和97%的形状固定性,并且具备相对较高的拉伸强度,满足生物医学领域的应用要求。Tian等[11]将$W_{18}O_{49}$纳米线物理参杂到交联的PCL丙烯酸酯基质当中,以实现形状

记忆聚己内酯对激光的响应。当用98 mW/cm^{2}激光照射时，预拉伸的PCL/$W_{18}O_{49}$膜由于上层与下层之间厚度上的温度梯度和单轴取向而显示出面外弯曲变形。可以通过调整辐照时间，薄膜厚度以及预拉伸应变的参数来调整薄膜的弯曲速率和幅度。Formela等[12]制备了天然橡胶/聚己内酯(NR/PCL)生物基共混物，采用常用的有机过氧化物：过氧化二异丙苯和过氧化二(叔丁基过氧异丙基)苯为交联剂，在170 ℃进行自由基引发交联反应，证明NR/PCL的比率和过氧化物的类型对交联NR/PCL共混物的交联效率、力学性能及热性能有着显著影响。Gu等[13]开发了纤维素纳米纤维增强PCL/对苯二甲酸酯(PBA-T)热响应材料，纤维增强复合材料具有可观的力学性能和界面结合能力，利用其形状记忆效应、攀爬植物仿生模型和3D打印技术，设计了4D打印的热相应自变形材料，这种4D打印的软夹可以用于生物医学设备、机器人、智能制动器等领域。

1.3 聚三亚甲基碳酸酯

聚三亚甲基碳酸酯是由三亚甲基碳酸酯(TMC)开环聚合而得到，是一种生物相容性高、可吸收且可生物降解的生物医用材料。其玻璃化转变温度为－20 ℃，熔融温度为45~47 ℃，PTMC在降解过程中不产生酸性产物，避免了局部pH降低所引起的材料自动加速降解。PTMC在使用过程中对湿度和温度要求较为苛刻，可采用与丙交酯、乙交酯、ε-己内酯等进行共聚的方法进行改性[14]，其共聚产物不仅可生物降解，而且还具备优秀的形状记忆功能。

1.3.1 TMC与交酯类共聚：三亚甲基碳酸酯与乙交酯和丙交酯经过本体开环共聚可以得到聚乳酸-三亚甲基碳酸酯(PLA-TMC)嵌段共聚物。聚合过程中，交酯的活性比三亚甲基碳酸酯高，所以共聚物中存在长链的交酯[15]，长链的交酯和PLA与TMC排列整齐的分子链会发生部分结晶，而PLA与TMC无规程度大的结构不易发生结晶故可作为材料的非结晶相。PLA-TMC的玻璃化转变温度、熔融温度及结晶度都会随着TMC的加入而降低[16]。当PLA-TMC的温度加热到PLA-TMC的玻璃化转变温度以上时，对其施加外力使材料发生形变，非结晶的分子链被拉伸舒展，保持应力不变的情况下自然冷却至T_g以下，这些被拉伸而排布均匀的分子链被冻结进入玻璃态，当温度再次升温到T_g时，分子链趋向于恢复到能量低的无规缠绕的线团状，因此被冻结的分子链释放应力，恢复到原有的形状。

Hu等[17]介绍了聚乳酸-碳酸三甲酯和天然壳聚糖的聚合，减少了纯聚乳酸在降解时产生的较多酸性副产物。合成时采用溶剂/非溶剂技术开发了具有粒径为355~500 μm的聚乳酸-碳酸三甲酯和聚乳酸-碳酸三甲酯/壳聚糖微球的3D支架。聚乳酸-15%碳酸三亚甲基酯壳聚糖微球支架具有形状记忆效应，在300 s内加热到37 ℃时可以迅速恢复到初始形状；这种微球支架的压缩模量为120.36~195.32 MPa；降解过程需16周，这与松质骨骼的愈合周期相匹配。Bao等[18]通过静电纺丝制备了具有形状记忆性能的生物可降解聚(D,L-丙交酯-*co*-三亚甲基碳酸酯)(PDLLA-*co*-TMC或PLMC)纤维支架，纤维状PLMC的T_g可以控制调节在19.2~44.2 ℃，其形状恢复率(R_r)＞95%，形状固定率(R_f)＞98%，经过生物测定结果的证实，纤维状的PLMC支架通过支持成骨细胞黏附和增殖而具有细胞相容性。Han等[19]合成了不同组成的聚(D,L-丙交酯-碳酸三甲酯)(DLLA-TMC或PDLLTC)共聚物，当DLLA与TMC比例为75:25时，该共聚物被证明在人体温度下具有良好的形状固定率和形状恢复率。基于该材料制作的自变形小直径血管支架，支架黏附有内部电纺排列的明胶/透明质酸纳米纤维，更有助于内皮细胞在内层的增殖和黏附，因此具有可裁剪形状记忆特性的PDLLTC是SMPs开发及小直径血管支架构建的一种有前景的材料。

1.3.2 TMC与聚己内酯共聚：三亚甲基碳酸酯和己内酯经过开环反应可以得到聚三亚甲基碳酸酯-己内酯(PTMC-PCL)共聚物，反应式如Fig.2所示，这种共聚物的玻璃化转变温度及熔点随着TMC组分的增加而降低[20]，TMC与CL既可以形成无规共聚物，也可以通过调整加料顺序形成嵌段共聚物。PTMC-PCL体系中，PTMC分子链会阻碍PCL的结晶，且该共聚物会出现相分离的微观结构现象，但是当嵌段的TMC摩尔量比较低时，交联PTMC网络的交联密度不足以破坏嵌段PCL的结晶状态，所以会发生自组装的驱动结晶，这是交联PCL-PTMC嵌段分子链的结晶[21]。当材料升高温度到T_m以上时，交联的

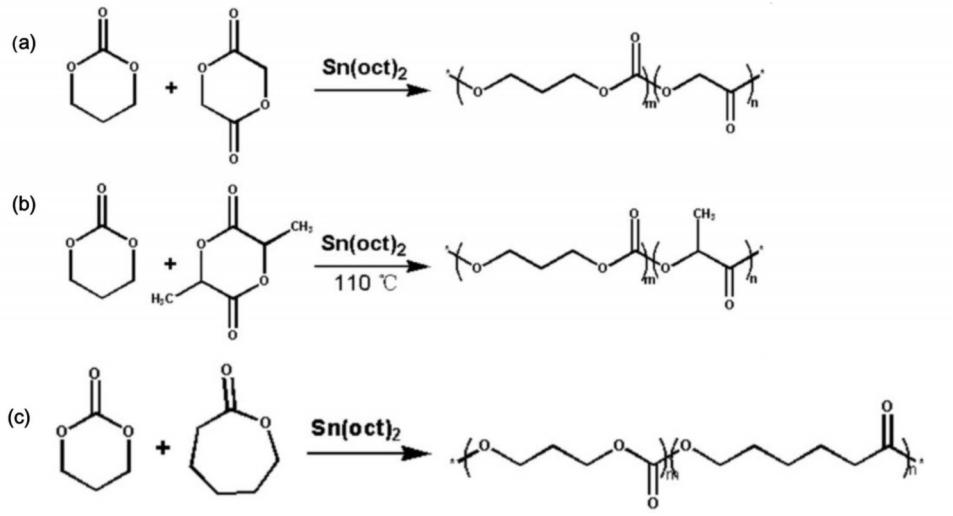


Fig. 2　(a) Copolymerization of TMC and GA; (b) copolymerization of TMC and LLA; (c) copolymerization of TMC and CL

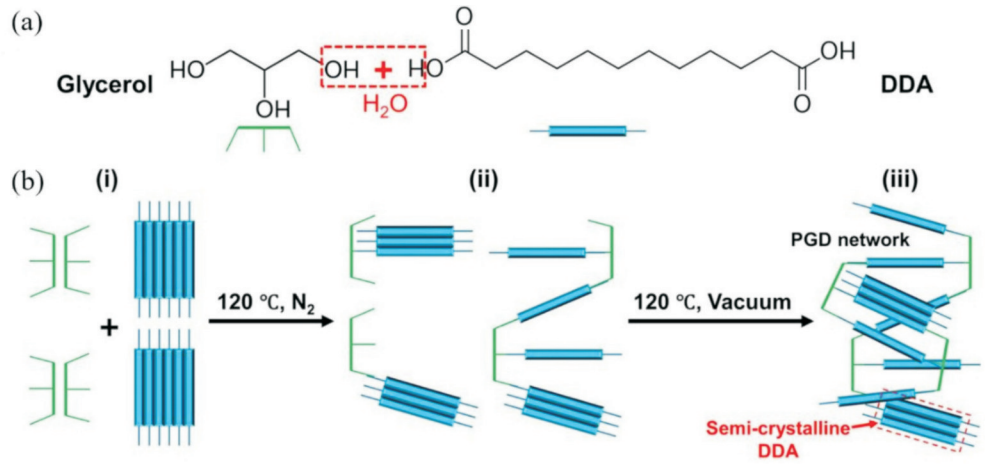


Fig. 3　Schematics of (a) esterification reaction and (b) condensation polymerization of glycerol and dodecanedioic acid (DDA): (i) raw materials; (ii) prepolymer; (iii) chemically interconnected PGD network domains and DDA domains[22]

PTMC-PCL 呈现高弹态，对其施加外力，分子链被应力拉伸并整齐规则排列，当保持外力不变，温度降低到 T_m 以下时，整齐的 PTMC-PCL 链冷却发生结晶，当温度再次升高至 T_m 以上时，结晶融化应力释放，材料恢复成初始形状。

1.4　聚十二烷二酸甘油酯

聚十二烷二酸甘油酯由十二烷二酸与甘油缩合聚合得到，T_m 为 32 ℃，经过化学反应且交联的 PGD 网络作为非结晶相，而接枝但未交联的十二烷二酸(DDA)分子整齐排列作为结晶相，构成了半结晶的聚十二烷二酸甘油酯，如 Fig.3 所示[22]。一旦加热，DDA 组成的晶体部分就会熔化，样品能够在外力下发生形变，由于 DDA 区域的再结晶，形变能够在较低温度下固定，一旦样品温度加热到转变温度以上，DDA 区域会再次融化，从而使 PGD 网络恢复至永久形状。

PGD 具有良好的生物相容性、非线性弹性特性和与软组织相匹配的力学性能，并且在体外具有良好的降解速率，适用于微创手术的各种软组织再生应用、心血管工程等，在临床动物模型中它具有快速组织覆盖和无意外炎症反应的倾向，因此是心血管修复应用的先例。Solorio 等[23]研究了固化条件对 PGD 的非线性弹性、形状记忆和生物相容性的影响，固化和交联程度的增加导致 PGD 的初始刚度和非线

性应变硬化。在60%应变的形状固定下，体温环境1 min内实现了100%的形状恢复；PGD聚合物更高的固化度对细胞相容性或非溶血特性没有不利影响，这表明该材料有望用于血液接触装置。

在医用领域中需要个性化设计材料外形，因此通常采用增材制造技术。Zhang等[24]报道了聚(十二烷酸甘油酯)丙烯酸酯(PGDA)的新型形状记忆聚合物的4D打印成型技术，PGDA是在甘油未参与反应的羟基处接入丙烯酰基，丙烯酰基团可以在光照下打开双键，促进交联反应，使样品固化成交联度更高的热固性材料。在设计好结构后，受紫外光和热进行增材制造成型，PGDA固化6 h后，其形状固定率接近100%，形状恢复率接近98%。Akman等[25,26]描述PGD丙烯酸化的紫外光固化聚合物，通过控制PGD的丙烯酰化百分比可以调节PGDA的热、力学和化学性质，这种可以用于3D打印的光固化PGD保留了体温下的形状记忆转变行为，有望成为新型的微创手术软组织结构的修复材料。

1.5 聚(ω-十五酸内酯)

聚(ω-十五酸内酯)是一类新型的生物可降解聚酯，其单体是ω-十五酸内酯，也称为环十五烷酸内酯，T_g为－27 ℃，结构上与聚己内酯相似。ω-十五酸内酯经过开环反应和分子交联后才会具有形状记忆效应。酶催化ω-十五酸内酯开环反应是得到高分子量(M_n=1.5×10^5)PPDL最有效的方法[27]，N-杂环烯烃与简单路易斯酸共催化剂也可以催化其均聚或与其他单体共聚，Czifrák等[28]报道了PPDL聚合物的合成及其与聚氨酯(PU)的结合，建立了以二月硅酸二丁基锡为催化剂，二醇为引发剂的ω-十五酸内酯开环反应的最佳条件。Wang等[29]采用硫醇反应作为交联方式，设计制备了ε-己内酯和ω-十五酸内酯的均聚物和无规共聚物，通过改变单体的摩尔比可以调节预聚物的熔融温度，经过硫醇交联后，聚合物网络在无应力和应力条件下均表现出双向可逆形状记忆效应。Razzaq等[30]采用无机纳米粒子作为其交联点形成复合材料，他们报道了以磁铁矿纳米颗粒(MNP)为网点的聚(ω-十五酸内酯)的磁致形状记忆性能。这种磁铁纳米颗粒在纳米尺度上形成多功能共价网点，聚合物的交联密度也随MNP含量的增加而增大，MNP的存在也显著提高了混合纳米复合材料的强度，使其获得了高达5.1 MPa的弹性模量。

Wischke和Yang等[31,32]采用乳液法制备了PPDL-PCL嵌段共聚的颗粒，尺寸约为30 μm，在这个颗粒中，PCL的熔点为49 ℃，可作为形状转换调节的温度点，PPDL的熔点为83 ℃，其良好的结晶性和较高的熔点可作为该SMP的物理交联固定相，当温度升高到70 ℃，在适当负载下将颗粒编程为椭球形，PPDL和PCL发生相分离现象，如Fig.4所示。

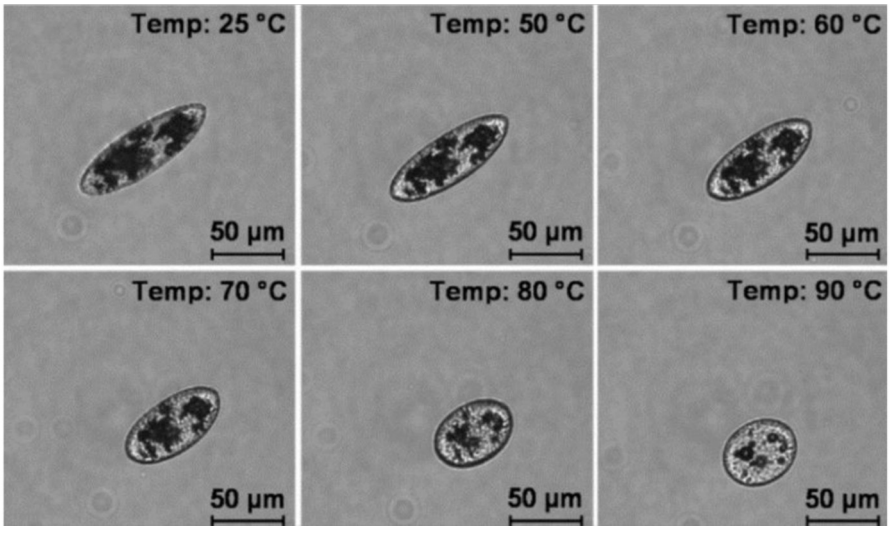


Fig. 4 Representative microscopic pictures of a SMP microparticle from PPDL-PCL multiblock copolymer after programming and at different temperatures during the shape recovery experiment[32]

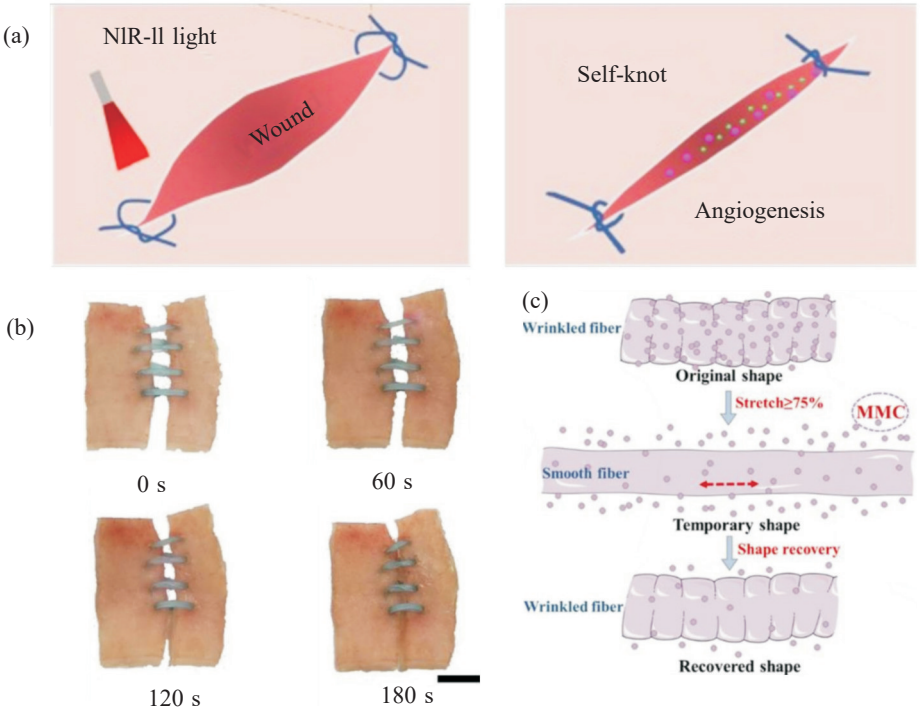


Fig. 5 (a) PT received near infrared two-region light response during wound suture; (b) pig skin wound model with CUP/PT composite[33,34]; (c) variation of drug release rate of folded fibers in different shapes[35]

2　生物降解性形状记忆聚合物的应用

2.1　药物缓释

在生物体内进行形状记忆转变的刺激响应需要不损伤机体为前提,因此光响应、接近于体温的热响应、磁响应、pH响应是比较合适的选择。吴雪清和黄鹏团队[33,34]以铜硅钙石($CaCuSi_4O_{10}$)纳米片(CUP NSs)为光热转换剂和聚(D,L-乳酸-*co*-碳酸三甲酯)(PT)混合制备形状记忆材料,合成出了一种具有生物活性且可降解的近红外二区光响应形状记忆复合材料,所制备的CUP/PT复合材料在低功率近红外激光照射(1064 nm,0.4 W/cm^2)下具有优异的形状记忆性能,同时由于生物活性Cu^{2+}和SiO_4^{4-}离子的持续释放,复合材料在体内和体外都表现出了强烈的血管刺激,所以该材料特别适用于伤口愈合。Wang等[35]使用增塑剂降低聚乳酸的转变温度,使其转变温度接近体温,并采用静电纺丝技术制备具有褶皱结构的纤维,还将药物负载于纤维膜中,当纤维膜处于转变温度以上被拉伸时,由于褶皱舒展,药物释放速率增加,当纤维膜恢复褶皱形状时,药物释放速率降低。

2.2　血管支架

随着现代医学的发展,外科手术从复杂的开放术式向微创的腔内术式过度。常见的微创方法是将形状记忆支架置入或通过血管送入人体的某个器官组织,通过材料自身的形状变化,改善堵塞,促进伤口或缺陷的愈合。

Ramaraju等[36]将PGD制成猪肺动脉贴片,并研究出了较好的贴片制造工艺,贴片的曲率比肺动脉更宽,为了更好的与动脉壁向贴合,如Fig.6(a)示,植入的贴片可以承受高达3 MPa的破坏应力和6 MPa的拉伸应力,该植入贴片的接触应力在(120±0.2) kPa,实验也证实,PGD在动物体内3个月后可以快速降解,同时还具有支持细胞生长的能力。PGDA是在PGD的结构中引入丙烯酰基,便于在3D打印增材制造过程中通过光固化固定材料形状。PGDA支架采用光交联并热固化6 h后在玻璃管上扭转缠绕,被编程为临时且紧凑的形状便于输送至硅胶管压缩区域,当增加温度至恢复切换温度后,血管支架展开,通过释放其储存的能量而恢复到永久形状,由于受到硅胶管壁的约束,恢复期间支架的残余应力施加到硅胶管壁,使得管径扩大,在支架植入手术中,对血管壁施加的力有助于防止血管再狭窄[24],形状

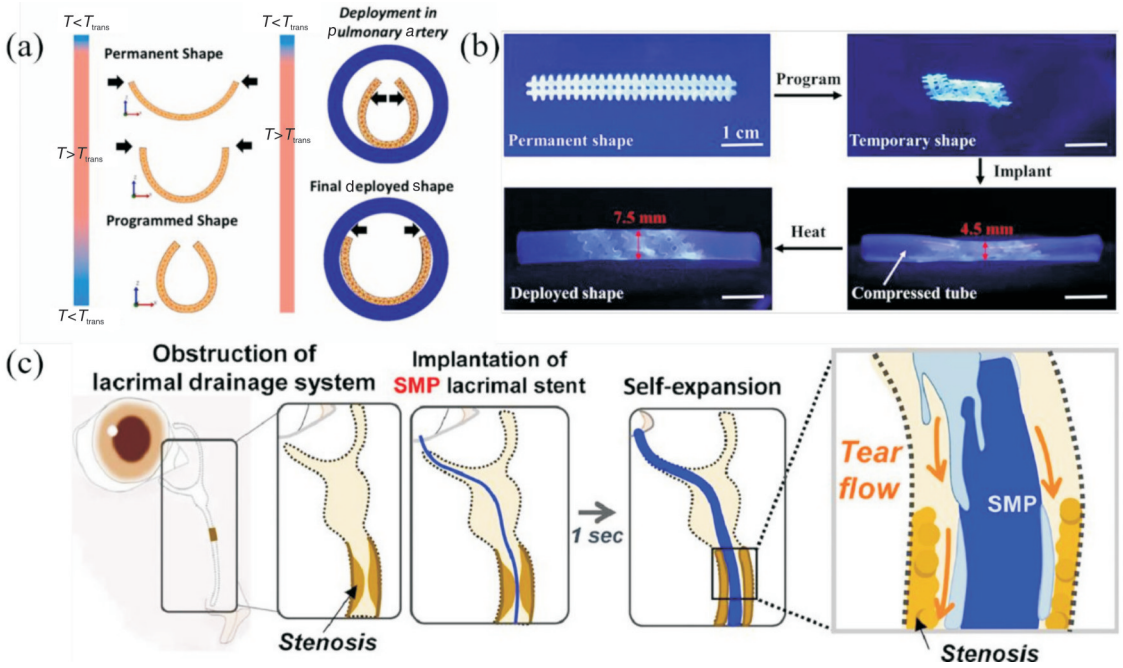


Fig. 6 (a) Shape memory changes of the cardiovascular repair patch[36]; (b) in vitro testing of vascular stents[24]; (c) expansion diagram of nasolacrimal duct stent[37]

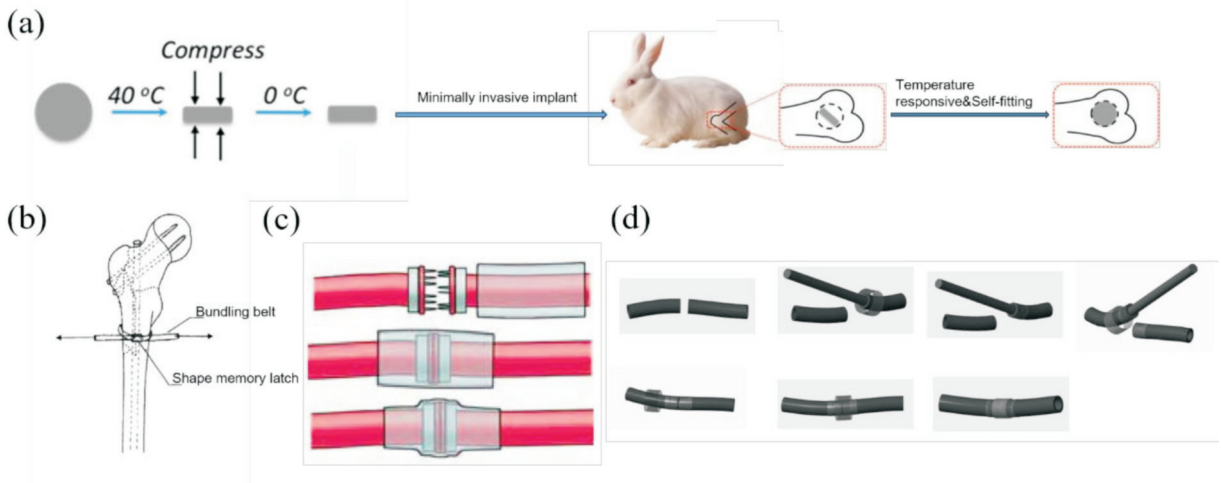


Fig. 7 (a) Schematic of self-fitting SMP foam as bone scaffold for bone regeneration[38]; (b) binding straps and shape memory clasp fixed bone tissue[41]; (c) schematic diagram of fully biodegradable shape memory sleeve-needle ring system anastomosis[42]; (d) schematic diagram of end-to-end vascular anastomosis using absorbable shape memory cannula[43]

记忆示意如Fig.6(b)所示。Park等[37]开发了聚己内酯基自膨胀弹性生物支架，该支架展开过程可以打开堵塞的泪管，在局部加热时，周围会自行膨胀以打开堵塞通道，从而允许泪液排出，这种材料支持鼻上皮细胞生长，可以作为鼻泪管支架的使用材料，如Fig.6(c)所示。

这种通过血管进入人体器官组织的方法具有疗效精准、创伤小的优势，除了上述在心血管、鼻泪管处的使用外，生物可降解形状记忆聚合物已经在腔内支架、气管支架、输尿管支架等方面进行使用。

2.3 骨支架内固定

生物可降解的SMP所制备的骨组织支架在骨折的外固定、内固定或者骨及软骨连接等多方面都有重要的研究意义。

Xie等[38]采用PCL作为形状记忆泡沫支架基底，对兔股骨损伤进行实验，它可以方便地植入到形状

紧凑的骨缺损中,并在形状恢复过程中自我匹配骨缺损的边界。形状记忆变化过程如Fig.7(a)所示。Pfau等[39]采用PCL为原料的自适性支架,在兔颅骨缺损的体内进行研究,将压缩过的无菌支架置于兔子的双侧颅骨缺损处,然后在55 ℃的盐水中保持30~60 s,支架恢复到原来的形状和尺寸,促进了与骨组织的良好接触。Hu等[40]制备了多层PCL纤维膜,用于骨软骨缺损修复,多相支架在骨层和软骨层之间增加了一个中间层,这样可以更好地连接骨和软骨层,满足骨软骨修复支架的要求。

SMP除作为支架使用外,还可以制备成套管形状,在固定器件中发挥作用。许硕贵等[41]发明了PCL捆绑带及形状记忆锁扣,如Fig.7(b)所示,捆绑带通过环绕固定骨折部位,形状记忆锁扣可以在相应的温度下产生热缩将捆绑带锁定,这些医疗器械植入生物体后可以被生物体降解吸收,避免取出时造成的创伤。张穹等[42]设计了可完全降解的形状记忆套管-针环系统,它在温水中可以记忆性回缩,通过套管的记忆效应使两针环牢固结合不分离,如Fig.7(c)所示,可作为较完美的无线血管吻合系统。罗延泽等[43]采用放射性交联PCL作为断裂血管修复的套管材料,将套管(直径5 mm、长度4 mm)套于近端断裂血管外,用少量50 ℃的生理盐水加温,形状记忆套管回缩至直径形状(原直径1.2~1.6 mm),套管会贴近血管外壁,具有一定的韧性,可以为血管壁提供支撑力,如Fig.7(d)所示。

3　结语

生物降解性形状记忆聚合物是现代医学领域及高技术智能领域的理想材料,比如腔内设备、口腔颌面、骨科、手术器械的发展都趋向于应用可调控的形状记忆材料,其制备的产品适合细胞的黏附增殖和物质交换,还能够根据具体情况进行个性化制定。近年来,研究者通过对材料分子结构的设计,添加功能有机、无机基团,控制材料的响应形式及热响应温度,使其在应用中具有更适宜的作用,对材料永久形状和临时形变的设计可以使其功能更加具体化。但可应用的医疗产品及专利还较少,未来还应注重将这种具有优异效应的材料结合生物医学科学开展更多的应用研究,因此将生物可降解性形状记忆聚合物生产应用于人类社会还有待发展。

参考文献:

[1] Delaey J, Dubruel P, Vlierberghe S V. Shape-memory polymers for biomedical applications[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 1616-3028.

[2] Jang L K, Fletcher G K, Monroe M B B. Biodegradable shape memory polymer foams with appropriate thermal properties for hemostatic applications[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2020, 108: 1269-1438.

[3] 王煜雯, 龙云瑞, 邢倩, 等. 聚乳酸形状记忆材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(8): 165-173.
Wang Y W, Long Y R, Xing Q, *et al*. Progress of polylactide-based shape memory materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(8): 165-173.

[4] Zhang Q, Zhang K, Hu G. Smart three-dimensional lightweight structure triggered from a thin composite sheet via 3D printing technique[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 22431.

[5] Mehrpouya M, Azizi A Janbaz S, *et al.* Investigation on the functionality of thermo- responsive origami structures[J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 22:1438-1656.

[6] Liu Y, Zhang W, Zhang F, *et al*. Microstructural design for enhanced shape memory behavior of 4D printed composites based on carbon nanotube/polylactic acid filament[J]. Composites Science and Technology, 2019, 181:107692.

[7] Raghunath S, Kumar S, Samal S K, *et al*. PLA/ESO/MWCNT nanocomposite: a study on mechanical, thermal and electroactive shape memory properties[J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25: 126.

[8] 朱光明, 梁国正, 狄西岩, 等. γ辐照对聚己内酯性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2003, 21(2): 102-105.
Zhu G M, Liang G Z, Di X Y, *et al*. The effects of γ-radiation on properties of polycaprolactone[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2003, 21(2): 102-105.

[9] Yang P, Zhu G, Xu S, *et al.* A novel shape memory poly(ε-caprolactone) network via UV-triggered thiol-ene reaction[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2017, 55: 692-701.

[10] Yang P, Zhu G, Shen X, *et al*. Poly(epsilon-caprolactone)-based shape memory polymers crosslinked by polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. RSC Advances, 2016, 93: 6.

[11] Tian G M, Zhu G M, Xu S G, *et al.* Photodirected 2D-to-3D morphing structures of shape memory polycaprolactone/$W_{18}O_{49}$ nanowires composite film[J]. Science China Materials, 2021, 64: 1495-1506.

[12] Formela K, Marć M, Wang S, *et al*. Interrelationship between

total volatile organic compounds emissions, structure and properties of natural rubber/polycaprolactone bio-blends cross-linked with peroxides[J]. Polymer Testing, 2017, 60: 405-412.

[13] Gu T F, Bi H J, Sun H, *et al.* Design and development of 4D-printed cellulose nanofibers reinforced shape memory polymer composites: application for self-deforming plant bionic soft grippers[J]. Additive Manufacturing, 2023, 70: 103544.

[14] 杨立群, 张金哲, 张巍,等. 聚三亚甲基碳酸酯的改性研究[J]. 高分子通报, 2016, 11(16): 23-38.
Yang L Q, Zhang J Z, Zhang W. *et al*. Recent progress in performance modification of poly(trimethylene carbonate) [J]. Polymer Bulletin, 2016, 11(16): 23-38.

[15] Agarwal S, Puchner M, Greiner A, *et al*. Synthesis and microstructural characterisation of copolymers of L-lactide and trimethylene carbonate prepared using the SmI2/Sm initiator system[J]. Polymer International, 2005, 54: 1422-1428.

[16] Ruckenstein E, Yuan Y. Molten ring-open copolymerization of L-lactide and cyclic trimethylene carbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67: 1263-1469.

[17] Hu X L, He J, Yong X, *et al*. Biodegradable poly (lactic acid-co-trimethylene carbonate)/chitosan microsphere scaffold with shape-memory effect for bone tissue engineering[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2020, 195: 111218.

[18] Bao M, Lou X, Zhou Q, *et al.* Electrospun biomimetic fibrous scaffold from shape memory polymer of PDLLA-co-TMC for bone tissue engineering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6: 2611.

[19] Han L, Wang Y, Wu L, *et al.* Effects of chemical composition on the shape memory property of Poly(DL-lactide-*co*-trimethylene carbonate) as self-morphing small-diameter vascular scaffolds [J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2023, 9: 520-530.

[20] Schappacher M, Fabre T, Mingotaud A F, *et al*. Study of a (trimethylenecarbonate-co-ε-caprolactone) polymer—part 1: preparation of a new nerve guide through controlled random copolymerization using rare earth catalysts[J]. Biomaterials, 2001, 22: 2849-2855.

[21] Toshikj N, Robin J J, Ramonda M, *et al*. Photo-cross-linked poly (trimethylene carbonate)/poly(ε-caprolactone) triblock copolymers with controlled architectures: from phase-separated structures to shape-memory materials[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 4966-4976.

[22] Zhang C D, Heng K, Su S M, *et al.* Chemically interconnected thermotropic polymers for transparency-tunable and impact-resistant windows[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 5393-5400.

[23] Solorio L D, Bocks M L, Hollister S J. Tailoring the physicochemical and shape memory properties of the biodegradable polymer poly(glycerol dodecanoate) via curing conditions[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2017, 105A: 1618-1623.

[24] Zhang C, Cai D P, Liao P, *et al.* 4D Printing of shape-memory polymeric scaffolds for adaptive biomedical implantation[J]. Acta Biomaterialia, 2021, 122: 101-110.

[25] Akman R, Ramaraju H, Verga A. Multimodal 3D printing of biodegradable shape memory elastomer resins for patient specific soft tissue repair[J]. Applied Materials Today, 2022, 29: 201666.

[26] Akman R, Ramaraju H, Hollister S J. Development of photocrosslinked poly(glycerol dodecanedioate), a biodegradable shape memory polymer for 3D printed tissue engineering applications[J]. Advanced Engineering Materials, 2021, 23: 2100219.

[27] Panlawan P, Luangthongkam P, Wiemann L O, *et al.* Lipase-catalyzed interfacial polymerization of ω-pentadecalactone in aqueous biphasic medium: a mechanistic study[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2013, 88: 69-76.

[28] Czifrák K, Lakatos C, Kordován M R, *et al*. Block copolymers of poly(ω-pentadecalactone) in segmented polyurethanes: novel biodegradable shape memory polyurethanes[J]. Polymers, 2020, 12: 1928.

[29] Wang K, Jia Y G, Zhu X X . Two-way reversible shape memory polymers made of cross-linked cocrystallizable random copolymers with tunable actuation temperatures[J]. Macromolecules, 2017, 50: 8570-8579.

[30] Razzaq M Y, Behl M, NChel U, *et al*. Magnetically controlled shape-memory effects of hybrid nanocomposites from oligo(*ω*-pentadecalactone) and covalently integrated magnetite nanoparticles[J]. Polymer, 2014, 55: 5953-5960.

[31] Wischke C, Schossig M, Lendlein A. Shape-memory effect of micro-/nanoparticles from thermoplastic multiblock copolymers [J]. Small, 2014, 10: 83-87.

[32] Wischke C, Lendlein A. Method for preparation, programming, and characterization of miniaturized particulate shape-memory polymer matrices[J]. Langmuir, 2014, 30: 2820-2827.

[33] Yang C, Zheng R, Younis M R, *et al*. NIR-II light-responsive biodegradable shape memory composites based on cuprorivaite nanosheets for enhanced tissue reconstruction[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129437.

[34] Dong C, Yang C, Younis M R, *et al.* Bioactive NIR-II light-responsive shape memory composite based on cuprorivaite nanosheets for endometrial regeneration[J]. Advanced Science, 2022, 9: 2198-3844.

[35] Wang L, Ma J, Guo T, *et al*. Control of surface wrinkles on shape memory PLA/PPDO micro- nanofibers and their applications in drug release and anti-scarring[J]. Advanced Fiber Materials, 2023, 5: 632-649.

[36] Ramaraju H, Massarell D, Wong C, *et al.* Percutaneous delivery and degradation of a shape memory elastomer poly (glycerol dodecanedioate) in porcine pulmonary arteries[J]. Biomaterials, 2023, 293: 121950.

[37] Park J Y, Lee J B, Shin W B, *et al.* Nasolacrimal stent with shape memory as an advanced alternative to silicone products[J]. Acta Biomaterialia, 2020, 101: 273-284.

[38] Xie R, Hu J, Hoffmann O, *et al*. Self- fitting shape memory polymer foam inducing bone regeneration: a rabbit femoral defect study[J]. Biochimica et Biophysica Acta General Subjects, 2018, 1863: 936-945.

[39] Pfau M, Beltran F, Woodard L, *et al*. Evaluation of a self-fitting, shape memory polymer scaffold in a rabbit calvarial defect model [J]. Acta Biomaterialia, 2021, 136: 233-242.

[40] Hu Y C, Yin X F, Ding H X. Multilayer functional bionic fabricated polycaprolactone based fibrous membranes for osteochondral integrated repair[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2023, 225: 113279.

[41] 许硕贵, 朱光明, 张春才. 一种生物可吸收捆绑带及其形状记忆锁扣: 中国,100355469[P]. 2007-12-19.

[42] 张穹, 许硕贵. 新型可降解吻合夹吻合血管的生物力学特点[J]. 中国组织工程研究, 2014, 18(52): 8487-8490.
Zhang Q, Xu S G. Biodynamic properties of vascular anastomosis using a new- type degradable anastomosis clip[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2014, 18(52): 8487-8490.

[43] 罗廷泽, 邱超, 夏琰, 等. 可吸收形状记忆套管用于大鼠腹主动脉无缝线吻合的实验研究[J]. 医学研究杂志, 2019, 48(2): 22-28.
Luo Y Z, Qiu C, Xia Y, *et al.* Experimental study on absorbable shape memory sleeves used for anastomosis of rat abdominal aorta[J]. Journal of Medical Research, 2019, 48(2): 22-28.

Progress in Research of Biodegradable Shape Memory Polymers

Xinyi Guo, Guangming Zhu

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China*)

ABSTRACT: Shape memory polymers (SMPS) can change shape under specific stimuli and are a class of intelligent materials with broad application prospects. Biodegradable SMP can be broken down in human body, and this material meets the stringent requirements for biomedical applications and is ideal for minimally invasive surgery and trigger biomedical devices, some of which have been intensively studied and have a wide range of uses. The latest research progress and shape memory mechanism of several important shape memory polymers, polylactic acid (PLA), poly(ε-caprolactone) (PCL), poly(trimethylene carbonate) (PTMC), poly(glycerol-dodecane-dioate) (PGD), poly (ω- pentadecalactone)(PPDL) were reviewed and their application potentials were introduced.

Keywords: biodegradable polymer; shape memory polymer; shape memory mechanism