

生物基材料研发态势分析*

江洪^{1,2,**} 李晓南^{1,2} 高倩¹ 张宏翔^{3,4}

(1 中国科学院武汉文献情报中心 武汉 430071 2 中国科学院大学经济与管理学院 北京 101408)

(3 中国科学院文献情报中心 北京 100190 4 中国生物工程学会 北京 100101)

摘要 近年来,绿色低碳、环境友好、资源节约的生物基材料(bio-based materials)在生产生活中的应用规模不断扩大。基于 Incopat 专利数据库,梳理近五年世界范围内生物基材料领域的专利,分析其主要技术构成、主题聚类及高价值专利,并综合国内外热点文献,深入剖析生物基塑料、生物基化学纤维、生物基橡胶、生物基涂料、生物基材料助剂、生物基复合材料及其他生物基制品等不同类型生物基材料的研究现状与应用前景。

关键词 生物基材料 生物基塑料 生物基化学纤维 生物基橡胶 生物基涂料

中图分类号 Q81

随着我国“双碳”政策的推行,绿色、环境友好、资源节约的生物基材料在生产生活中的应用规模不断扩大。2023 年 1 月,工信部等六部门联合发布《加快非粮生物基材料创新发展三年行动方案》(以下简称《方案》)。《方案》指出,到 2025 年,非粮生物基材料产业基本形成自主创新能力强、产品体系不断丰富、绿色循环低碳的创新发展生态^[1]。绿色环保、生物可降解性好、生物相容性好、可循环回收、原料成本低的生物基材料已然成为国内外绿色材料研究的热点之一,研究、开发生物基材料以减少碳排放和对化石资源的依赖势在必行。

随着人类社会的进步与科技发展,化石资源被广泛用于化工、材料、军事、医疗以及日常生活,为人们带来诸多便利。然而,与之而来的是各类社会问题与环境问题,如能源危机、温室效应、白色污染等。生物可降解、绿色环保的生物基材料成为当下研究热点之一,为替代高污染、高能耗的传统材料提供了解决思路。

生物基材料(bio-based materials)是指以生物质为原料经由生物制造或化学加工得到的材料。其中,生物质是指通过光合作用而形成的各种有机体,包括所有动物、植物及微生物等生命体衍生得到的材料。一般来说,生物基材料以木材、纤维素、壳聚糖、胶原蛋

白、丝素、天然橡胶、草木纤维等生物质为原料。

从生物基材料应用的物质形态来看,生物基材料包括以生物质为原料或(和)经由生物合成、生物加工、生物炼制过程制备得到的生物醇、有机酸、烷烃、烃等基础生物基化学品和糖工程产品,也包括生物基聚合物、生物基塑料、生物基化学纤维、生物基橡胶、生物基涂料、生物基材料助剂、生物基复合材料及各类生物基材料制得的制品(表 1)^[2]。

作为新型绿色材料的生物基材料具有一系列优点,如生物相容性、原料可再生、零碳排放、良好的化学结构等,从而能够在不同应用领域、不同行业场景、不同工业制品中提供解决方案。生物基材料技术研发可分为上游(纤维素、木质素、多糖类、植物油等生物质原料的提取与分离技术)、中游(1,3-丙二醇、乳酸、乙醇、乙酸、乙烯、丁二酸、丁二醇等生物基单体的化学研究与制备技术)、下游(生物基塑料、生物基橡胶、生物基化学纤维等生物基材料制品的制备技术)。每一个链条环节都面临重重挑战,并且需要尽快“走出实验室”,实现产业化发展。

鉴于此,本文从生物基材料的概念出发,结合生物基材料专利研发态势与国内外生物基材料及其技术相关热点文献梳理,介绍生物基塑料、生物基化学纤维、生物基橡胶、生物基材料助剂等不同类型生物基材料技术发展的研究现状与应用前景。

收稿日期:2023-07-25 修回日期:2023-09-11

* 国家社会科学基金(21CTQ013)资助项目

**通讯作者,电子信箱:jianghong@mail.whlib.ac.cn

表 1 生物基材料分类概览

Table 1 Overview of biobased materials classification		
一级分类	二级分类	三级分类
生物基材料	生物基化学品	—
		聚合物
		生物基聚合物
	塑料	生物聚合物
		天然高分子
		生物基塑料
		生物塑料
		—
	生物基化学纤维	生物基可再生纤维
		生物基合成纤维
		海洋生物基纤维
	生物基橡胶	—
	生物基涂料	—
	生物基材料助剂	生物基增塑剂
		生物基阻燃剂
		生物基胶粘剂
		生物基润滑剂
		生物基清洁剂
		生物基表面活性剂
	生物基复合材料	生物基其他助剂
		淀粉基塑料材料及制品
		木塑材料或塑木材料
		竹塑材料

1 基于专利分析的生物基材料研发态势

1.1 全球生物基材料研发现状

专利能够反映出生物基材料领域中的技术研究动向,记录科学研究与技术研发活动的大量高价值信息。以生物基材料及其相关概念作为检索主题在 incopat 专利数据库中开展检索,设置时间过滤条件为近五年,检索策略为 TIAB = (生物基 * 材料 OR bio-based * material OR 生物基聚合物 OR 生物基塑料 OR 生物基化学纤维 OR 生物基橡胶 OR 生物基涂料 OR 生物基材料助剂 OR 生物基复合材料 OR 生物基化学品 OR 生物基聚合物 OR bio * fabric OR bio * plastic OR bio * elastomer OR bio * coating OR bio * polymers OR bio * plastics OR bio * fiber * OR bio * rubber OR bio * additive OR bio * composite) AND AD = (2019 OR 2020 OR 2021 OR 2022 OR 2023),最终得到相关专利 2 460 件(检索日期为 2023 年 7 月 15 日)。

结果显示,近五年来生物基材料相关的专利申请与公开数量呈波动式上升趋势。其中,中国(804 件)专利申请数量最多,其次为美国(312 件),说明其生物基材料制备与应用研究较为集中。从专利的技术构成数据来看(表 2),目前国内外生物基材料研究主要集中在三个方面:

(1) 生物基材料的制备与改性。例如,专利 CA3174607 开发了一种用于改性生物基和生物可降解聚合物的有机过氧化物制剂,能够与生物基聚合物和/或生物可降解聚合物反应以产生改性的生物基聚合物和/或改性的生物可降解聚合物,从而改善生物基和/或改性的可生物降解聚合物的熔体强度、刚度、韧性、拉伸强度等;专利 CN110437590A 制备了新的生物基材料产品,公开了一种复合纳米材料改性的淀粉基生物降解食品包装膜及其制备方法,采用复合生物基材料提高淀粉与生物基材料的界面相容性,从而改善了膜的拉伸强度及断裂伸长率。

(2) 生物基材料作为其他材料的混合配料研究,其中聚酯材料(C08L67)、淀粉(C08L3)等多糖聚合物、木质素(C08L97)、纤维素(C08L1)等代表性生物基材料的研究较为突出。例如,专利 CA3116964A1 研发了用于薄壁制品的可堆肥木质复合材料,通过木纤维的加入增强了材料抵抗热变形的能力。以淀粉等多糖聚合物作为原料或配料的生物基材料技术快速发展,如淀粉基材料应用于塑料制品(如专利 CN113388165A)、弹性体(如专利 JP2019151853A)、一次性餐具及其包装(如专利 CN111690177A)等产品已有相关专利成果。

(3) 医学领域生物基材料的研发与应用,如医学假体材料制备、医用植入物等生物基医学材料的研制。例如,专利 IN202027011276A 生物复合螺纹医用植入物、专利 US16951109 各向异性生物复合材料等在医疗植入及相关治疗方法、用具中有广泛用途。

1.2 国内外专利技术构成对比

通过对比全球不同地域的专利技术构成,可以探究目前我国和世界其他国家和地区在生物基材料领域的研究差异(图 1)。从国际专利分类号(international patent classification,IPC)数量来看,全球生物基材料专利申请 IPC 数量近五年来呈现增长趋势,说明生物基材料的应用领域更加广泛,分类更加精细。从国内与国际生物基材料技术研发方向的差异来看,近五年我国在 C08L(高分子化合物的组合物)、C08J(加工、配料的一般工艺过程)、C08K(使用无机物或非高分子有机

表 2 近五年专利技术构成情况分析

Table 2 Analysis of patent technology composition in the last 5 years

排名	IPC 分类号(大组)	专利数量	释义
1	C08L67	234	由主链中形成一个羧酸酯键反应得到的聚酯的组合物(有关聚酯-酰胺入 C08L77/12;有关聚酯-酰亚胺入 C08L79/08);此种聚合物衍生物的组合物
2	C08K5	191	使用有机配料
3	C08K3	185	使用无机物质作为混合配料
4	A61L27	157	假体材料或假体被覆材料(假牙入 A61C13/00;假体的形状或结构入 A61F2/00;假牙配制品的应用入 A61K6/80;人工肾脏入 A61M1/14)
5	C08J5	154	含有高分子物质的制品或成形材料的制造(半透膜的制造入 B01D67/00 至 B01D71/00)
6	C08L3	143	淀粉、直链淀粉或支链淀粉或其衍生物或降解产物的组合物
7	C08L23	141	只有一个碳-碳双键的不饱和脂族烃的均聚物或共聚物的组合物,此种聚合物衍生物的组合物
8	C08L97	130	含木质素材料的组合物(多糖的组合物入 C08L1/00 至 C08L5/00)
9	C08L1	124	纤维素、改性纤维素或纤维素衍生物的组合物
10	C08J3	110	高分子物质的处理或配料的工艺过程

物作为配料)、C08G(利用碳-碳不饱和键以外的反应得到的高分子化合物)方面的专利数量显示,我国在这些研究领域具备一定优势。但是在 A61K(医用、牙科用或梳妆用的配制品)、A61L(材料或消毒的一般方法或装置,空气的灭菌、消毒或除臭,绷带、敷料、吸收垫或外科用品的化学方面以及绷带、敷料、吸收垫或外科用品的材料)等领域研究还稍显不足,需要进一步弥补差距。

通过对专利数据开展聚类分析,快速聚焦不同主题下专利研发进展,掌握目前国内外的研究方向和专利布局(图2)。目前国内外专利研发大致集中在生物

基复合材料(597条)、递送系统材料(288条)、生物基塑料(141条)、生物质提取与制备(329条)、生物基植入物材料(156条)等不同领域,说明生物基材料能够与其他材料复合,在宏观上组成具有新性能的材料,其材料相容性较好、发展潜力较大,并且在医疗领域具备较大的应用前景。从不同聚类主题专利上的分布来看,中国目前在生物基塑料方向的研究较为突出,但高价值专利产出较少,高价值专利的产出主要集中在生物基复合材料的研发、生物质的提取与制备两个主题领域,未来可在这两个领域进一步探索研究创新点。



图 1 近五年全球不同地域专利技术构成情况

Fig.1 Composition of patent technologies in different regions of the world in the last 5 years

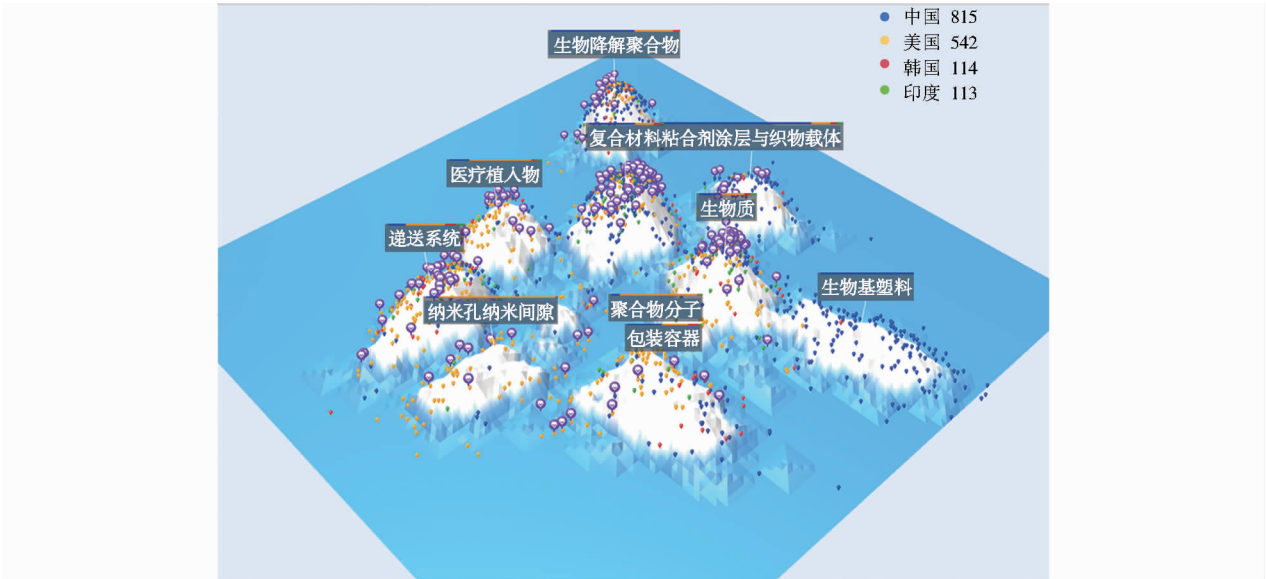


图 2 近五年专利主题聚类沙盘

Fig. 2 Patent theme clustering sand table in the last 5 years

波峰代表技术密集区,波谷代表技术空白点,不同颜色点分别代表中国、美国、韩国、印度在不同聚类主题上的专利分布情况,紫色标志代表不同聚类主题专利中的高价值专利

The peaks represent technology-intensive areas, the troughs represent the technology blank spots, the different color dots represent the distribution of patents in different clustered topics in China, US, Korea and India, and the purple flags represent high-value patents in different clustered topics

1.3 生物及材料领域高价值专利

专利价值可以分为法律价值、技术价值、经济价值三个层面,因此根据专利有效性、权利专利受不同地域保护情况、不同专利的专利家族被引证次数、专利要求数量等指标,结合人工判断与 incopat 平台合享专利价值度分析^[3],可以识别生物基材料领域的高价值专利,从而识别生物基材料领域发展的重要技术。例如,专利 US20210263011A1 提供了一种新型的化学改性纳米孔传感

器及两种单层涂覆纳米孔的方法,在全球被引用 156 次,研发范围涉及四个 IPC 小组,具有较为广泛的应用领域,并已完成技术转让。总体来看,与其他地域相比,目前中国高价值专利产出量仍有不足。在近五年的高价值专利中,纳米材料、生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 及可降解塑料的制造与开发、生物基材料的微生物或化学聚合方法、医用生物基材料的开发等技术为生物基材料领域的重要新兴技术(表 3)。

表 3 部分高价值专利

Table 3 Representative high value patents

专利号	专利名称	申请人	专利申请日
US20210263011A1	固态纳米孔和纳米孔阵列的化学功能化及其应用	Trustees of Boston University	2021-04-27
JP2022066228A	生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯包装体及其制造方法	The Coca Cola Company	2022-02-10
JP2021104040A	重组微生物显示通过发酵途径的通量增加	Lanzatech New Zealand Ltd.	2021-03-31
US20200239830A1	制备真菌生物聚合物的方法	Ecovative Design LLC.	2020-01-27
US20220202687A1	生物基聚合物在化妆品、皮肤病学或药物组合物中的用途	Clariant International Ltd.	2022-03-18
US20220169804A1	生物聚合物的脱乙酰化方法	Galderma Holding Sa	2021-12-13
WO2019155398A1	可生物降解塑料	Csir	2019-02-07
US11525024B2	来自原始木质纤维素生物质的生物基聚合物	Thomas H Epps Iii 等	2019-01-09
US20210205505A1	连续纤维增强生物复合医用植入物	Ossio Ltd.	2021-01-19
CN110330944A	天然木材衍生复合相变储能导电材料及其制备方法	同济大学	2019-07-02

1.4 非粮生物基材料研发现状

虽然我国生物基材料产业发展迅速、产业规模不断扩大、重点产品应用渐广,但目前生物基材料主要还是基于粮食原料。针对《方案》提出的非粮生物基材料产业 2025 发展目标,我国应加快非粮生物基材料的产品研发与技术应用的创新发展。

一方面,基于非粮生物质的乳酸、戊二胺、聚羧基脂肪酸酯等生物基化学品及聚合物品种的应用以及非粮生物质的糖化生产技术需要进行重点攻关。例如,专利 CN115851569A 利用非粮生物质联产乳酸和乙醇的运动发酵单胞菌,以运动发酵单胞菌野生型菌株 ZM4 为出发菌株,通过内源 CRISPR-Cas 基因编辑系统实现编码乳酸脱氢酶外源基因的引入和拷贝数增加,并通过改变启动子强度的方法降低运动发酵单胞菌中乙醇代谢途径基因 *pdc* 的表达强度,得到高效生产乳酸的工程菌株;专利 CN102286446A 提供了一种用于玉米芯废渣转化制备单糖的复合酶,从而提高玉米芯废渣的糖化率至 74.8%。

另一方面,玉米芯废料、水果果皮与废弃物、蔬菜与植物残渣等原料不断用于材料研发与创新。例如,专利 IN202341031404A 使用香蕉废弃物生产生物塑料薄片,以期替代一次性使用塑料;专利 IN202221018053A 使用玉米棒芯、屠宰废弃物、农业废弃物等制得生物基塑料薄膜。

综合以上生物基材料技术研发现状,我国近年来专利数量在全球生物基材料技术研发中占有领先地位,但在部分应用领域以及高价值专利的产出方面仍存在不足,需要进一步发挥优势,加快推进非粮生物基材料的创新发展,建立全球领先的生物基产品创新生态系统。

2 生物基材料热点领域研究进展

综合专利分析结果,从生物基材料的不同类型出发,以木质素、生物基 PET 与塑料制品、生物基纳米纤维与纳米复合材料等专利研发热点为例,总结国内外不同类型生物基材料的研究进展,并以专利技术研究较为集中的医学领域为例,介绍生物基材料在组织工程、递送系统、假体制造等方面的应用潜力与新型制品。

2.1 生物质的提取与制备技术

从生物基材料的生命周期来看,生物基材料研究的基础是从生物质中提取高分子原材料合成所需的化学单体,并通过不同方法研究生物质资源的化学结构,从而提升生物基材料的性能。

以木质素的分离与提取为例,木质素是木质纤维生物质的三大组分之一,从化学组成与结构上看,木质素是由羟基或甲氧基取代的苯丙烷单体经无序聚合形成的三维复杂结构。由于木质素结构的复杂性,且分离提取过程中易发生化学性质变化,因此需要对其进行预处理。常用的木质素预处理和分离方法可以分为物理法(如研磨)、化学法(溶剂溶胶法、磷酸法、离子液体法、酸解法、碱法、氧化法)、生物法(如真菌处理法)等^[4-5]。1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([Emim][CH₃COO])等离子液体能够作为预处理溶剂从木粉中提取木质素,在降低纤维素结晶度的同时沉淀出具有高疏水性的、未经化学改性的木质素,以便实现高附加值利用^[5]。由于离子液体存在生物降解性差、有毒和成本高等缺点,深共晶溶剂(deep eutectic solvents, DES)作为化学和生物应用的潜在绿色溶剂成为又一研究热点。木质素-碳水化合物复合体中的氢键和醚键都可以在 DES 预处理过程中裂解,从而促进木质素的选择性提取。以乳酸和氯化胆碱组成的 DES(氯化胆碱:乳酸=1:10)能够显著去除半纤维素和木质素,脱木素率达到 80% 以上并保存下来结构完好的木质素(β -O-4, β - β 键)^[6]。

木质素具备良好的力学强度、弹性、流变性、较高的碳含量、反应性和化学兼容性,木质素基类材料在建筑领域、材料助剂制备(如分散剂、乳化剂、粘合剂、抗氧化剂等)、液体燃料等领域具有多种应用。Zhang 等^[7]使用苯酚和甲醛处理木质素,制备出酚羟基甲基化的木质素树脂(lignin-based resin, LB),将 LB 和聚酰胺环氧氯丙烷(polyamide epichlorohydrin, PAE)添加至基于大豆粉(soybean flour, SF)的胶粘剂,混合改性后的 SF 胶粘剂在干、湿结合强度等性能上有所提高。木质素还可作为碳源,采用磷酸活化法制备活性炭材料,实验表明磷酸法木质素基活性炭制成电极片后,在 1 A/g 的电流密度下比电容能够达到 165 F/g,具有超级电容器的应用潜质^[8]。

2.2 生物基塑料

塑料被广泛应用于食品包装、医疗、工业制造以及日常生活,然而,随着城市化发展,大量塑料垃圾的产生正危害着全球环境与人类健康。生物基塑料可将生物废料,如各种动物来源的农副产品以及马铃薯皮、甘蔗渣、乳清蛋白、虾壳、蛋壳等食品垃圾转化为塑料制品,既能循环回收生物废料,又可制造出可降解、低污染的生物基塑料,实现经济的绿色循环。橘皮废料中主要含有纤维素、果胶、木质素、半纤维素等,Yaradoddi 等^[9]以废弃橘皮为生物基材料原料的研究表明,橘皮

基塑料的微拉伸强度为 7.38 MPa,机械强度高于典型的淀粉明胶基共混膜,可以在三个月内完成生物降解。Kumar 等^[10]从椰壳废料中提取椰丝纤维,并以 30% 恒定重量分数的椰子纤维和生物环氧基质制备了四种不同类型的生物复合材料样品,其中编号 CRC5.0 样品较其他样品表现出优异的拉伸强度(32.58%)、弯曲强度(35.45%)和表面硬度(23.61%),以及较好的热稳定性。

由于传统塑料在热封性、热稳定性、透气性等方面需要优化,因此许多研究尝试结合生物质资源的自身优势,利用生物基材料对塑料产品进行改性,使新型生物基食品包装材料具备较好的拉伸强度、耐水蒸汽、抗菌等性能。溶液流延法是实现该目标的常用实验方法之一,如 Ji 等^[11]通过使用溶液流延方法制备了一种含有苧麻纤维和木质素的可生物降解壳聚糖基薄膜,通过在壳聚糖基质中添加不同比例 20% 的苧麻纤维使拉伸强度提高了 29.6%,添加 20% 的木质素使抗氧化活性提高了 288%,吸水率降低了 41.2%。实验表明,苧麻纤维增强了薄膜的拉伸强度和热稳定性,木质素增强了薄膜的耐水性、抗氧化性和热稳定性。与聚乙烯(polyethylene,PE)薄膜相比,该薄膜在肉类包装上表现出较好的保鲜能力与降解性能。Papadaki 等^[12]使用相似方法评估了细菌纤维素纳米晶须(bacterial cellulose nanowhisker,BCNW)的添加对乳清蛋白薄膜(whey protein concentrate,WPC)性能的影响,实验结果表明,含 BCNW 的薄膜较 WPC 基膜在水蒸气渗透性、机械性能(拉伸强度、杨氏模量值显著升高,最大值分别为 5.12 MPa 和 5 MPa)等方面都有所提高。

2.3 生物基化学纤维

根据原料来源和加工工艺不同,生物基化学纤维可分为生物基新型纤维素纤维、生物基合成纤维、海洋生物基纤维和生物蛋白纤维^[13]。目前在生物基化学纤维的研究中,静电纺丝是一种新兴技术,可用于生产纤维素纳米纤维或不同的聚合物/纤维素混合物或纤维素与纳米颗粒的混合物,能够实现材料性能的改进。

Santos 等^[14]采用木质纤维素剑麻纤维(S)和回收 PET 三氟乙酸溶液室温静电纺丝制备了超薄和纳米级纤维毡,通过红外光谱、扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)、接触角测量(contact angle measurement,CA)、热重法和动态力学分析(dynamic mechanical analysis,DMA)检查了所得垫子的性能(S/PET 比为 0.1~0.4)。实验表明,在不同的 S/PET 比范围内,纤维毡可从高度疏水(纯 PET,通过接触角测量前进角为 134°)到超亲水性(0°,水滴的瞬时吸收)。

Zhang 等^[15]采用静电纺丝工艺开发了基于银(I)金属有机骨架和聚乳酸(polylactic acid,PLA)无抗生素伤口敷料的纤维复合材料,实验表明该材料可显著加快大鼠感染伤口的愈合速度,在无抗生素细菌杀伤的同时促进组织再生,从而弥补了传统抗生素伤口敷料在局部和慢性伤口感染中的组织细菌生物负荷水平以及微生物耐药性方面的缺点。Azimi^[16]等研究了不同变量因素对静电纺丝过程的影响,包括实验溶液(如聚合物浓度、粘度、溶剂类型与电导率)、工艺条件(如电压、流速等)、环境条件(如温度、湿度等)对纳米纤维的结构形状、直径、疏水性、热性能、机械性能等最终特性的影响,从而可根据不同需求调整性能。

除了纤维素基纳米纤维外,聚乳酸纤维、聚羟基丁酸羟基戊酸酯/聚丙交酯酸(polyhydroxybutyrate hydroxyvalerate/polylactide,PHBV/PLA)、PBS[poly(butylene succinate)]、PEF(polyethylene furanoate)纤维等一系列生物基可降解合成纤维的应用领域正不断扩大,其中以 PHBV/PLA 为代表的混纺生物基面料正走入研究视野^[13]。PHBV/PLA 长丝制成的生物基纺织面料与现有的其他抗菌材料和工艺相比,在没有任何化学试剂的情况下对金黄色葡萄球菌、肺炎克雷伯菌和白色念珠菌表现出广谱抗菌作用,可用于包括纱线、针织和机织面料、袜子、鞋垫、内衣和绷带等抗菌产品的制作^[17]。

海洋生物纤维研究是以壳聚糖纤维、海藻纤维为代表,其中,壳聚糖纤维因原料易得而成为海洋生物纤维研究的热点。Ma 等^[18]利用酸性离子液体甘氨酸盐酸盐(Gly·HCl)溶解壳聚糖,采用湿法纺丝工艺制备的可再生壳聚糖纤维呈白色、有光泽、手感柔软、能够抗菌,同时探究了壳聚糖大分子链上的-NH₂基团在甘氨酸盐酸溶液中发生质子化的制备机理。通过使用单壁碳纳米管(single-walled nanotubes,SWNTs)和葡萄糖酸/壳聚糖(GA-壳聚糖)有机盐水溶液涂覆纺织品,交联的 SWNTs/GA-壳聚糖聚酰胺涂层具有高达 7.4×10^2 S/m 的高导电性和高耐水/有机溶剂性^[19]。

2.4 生物基橡胶

弹性体是具有低模量和高弹性的高分子材料,在释放外部应力后可以迅速恢复其原始状态,在航空航天、建筑和汽车工业等多个领域均有应用,可分为化学交联/交联弹性体(chemically crosslinked elastomers,CCE)和物理交联热塑性弹性体(thermoplastic elastomers,TPE)^[20]。生物基弹性体的研究与开发有助于减少化石资源依赖与污染排放,目前纤维素、淀粉、植物油、秸秆等已被用于制作生物基弹性体,如 Meng

等^[21]使用玉米秸秆髓(corn stalk pith, CSP)和天然橡胶(natural rubber, NR)制备了一种完全生物基弹性体,在相同测试条件下,该弹性体的压缩应力远高于现有的工业缓冲泡沫,可用于替代泡沫。

在生物基弹性体研究中,橡胶是弹性体的重要类型之一。合成橡胶的生物降解率较低,存在回收处理问题,而生物基橡胶具备较好的回收性和可降解性,但目前对于生物基橡胶的研究较少。目前制备生物基合成橡胶的方法主要有两种:一种是由生物质发酵的生物基单体(如乙醇等)进一步转化成传统单体(如乙烯等),再通过传统合成工艺制备出生物基传统橡胶,如生物基乙丙橡胶、生物基异戊橡胶等;另一种是利用现有生物基化学品,如衣康酸、丙二醇、丁二酸等,通过聚合反应制备新型结构的生物基橡胶材料,包括聚酯型生物基合成橡胶、生物基衣康酸酯橡胶、大豆油基弹性体、生物基聚氨酯弹性体等^[22]。生物基传统橡胶制备的关键是获取对应的生物基单体,以生物基顺丁橡胶为例,需要生物基丁二烯单体进行转化,利用葡萄糖生物发酵生产 2,3-丁二醇,再进一步转化为 1,3-丁二烯^[22]。利用生物质发酵的生物基单体来制备生物基合成橡胶,其优点在于性能与传统非生物基弹性体相似,可以直接替代现有工程橡胶,但存在制备成本、生产效率方面的难点。Lei 等^[23]在用于轮胎的生物基衣康酸酯合成橡胶的设计中,利用大规模生物基化学品衣康酸、单醇和共轭二烯等制造低滚动阻力绿色轮胎弹性体。聚酯型生物基合成橡胶可以用作生物基塑料增韧剂对 PLA 进行增韧,热拉伸实验表明,橡胶 PLBSI[具有不同乳酸(lactic acid)含量的聚乳酸(lactate)/丁二醇/癸二酸/衣康酸生物弹性体]比塑料 PLBSI 具有更好的增韧效果,超韧 PLBSI-40/PLA 复合材料(指相对于所有化学量含有 40% 乳酸的共聚酯)的最大断裂伸长率为 324%^[24]。这种制备方法原料易得、发酵工艺成熟、成本较低,但仍需进一步研究其可应用的新材料以及如何提升性能。

2.5 生物基涂料

传统石油化工产品(如烯烃、丙烯酸、环氧、聚氨酯、聚酯等)生产的涂料大部分存在成本高、毒性大、危害环境的缺点。目前,生物相容性较好的生物基材料已被广泛用于生物基涂料的制备或作为填料增强涂料的防腐、阻燃、抗菌等性能,典型材料如壳聚糖、纤维素、植物油等。例如,植物油的主要成分是含有不同脂肪酸的甘油三酸酯,甘油三酸酯中的脂肪酸含有大量的反应官能团(碳碳双键、环氧基、羟基、酯基等),可对其化学结构进行多种改性,如羟基化、环氧化、甘油醇

解、酰胺化、甲酰化、烯基化(丙烯酸化)等,进而合成树脂涂料^[25-26]。在棉籽油中,通过酰胺化和酯化反应合成生物基聚酯酰胺,经芳香族二异氰酸酯处理制备出的热固性聚氨酯涂料表现出良好的机械和化学性能、光泽度和附着力^[27]。

在性能表征方面,易燃的棉织物能够较好地测试生物基涂料的抗阻燃性。Li 等^[25]通过壳聚糖(chitosan, CS)和植酸铵(ammonium phytate, AP)逐层沉积构建全生物基涂料,获得了防火抗菌棉织物。实验结果表明,CS/AP 涂层处理过的棉织物具有较低的总产烟量(total suspended particulate, TSP),更好的抗菌性能以及拉伸强度。针对水性 UV 固化涂料附着力和柔韧性方面的涂料性能的提升,Dai 等^[28]以衣康酸、1,4-丁二醇和甘油为原料,采用熔融缩聚法,成功合成了一系列生物基不饱和聚酯,并基于这些聚酯制备了高附着力(5B)、优柔韧性、高硬度(铅笔硬度 5H)、耐溶剂性(用乙醇和丙酮摩擦测试 250 次后无外观变化)的生物基水性 UV 固化涂料。

工业涂装是挥发性有机物(volatile organic chemical, VOCs)的主要排放源,为减少空气污染,降低火灾风险,保障健康和安全以及降低能耗等,生物基材料在高固体分涂料、水溶性涂料和光固化涂料等环保型涂料中的研究与应用将越来越受到关注。同时,生物基涂料研究也面临着经济成本、性能提升、新型生物基可再生资源的探索与使用等挑战,针对这些问题的研究,也将使生物基涂料更好地进入市场,从源头解决涂装污染问题^[26, 28]。

2.6 生物基材料助剂

为改善生产工艺或提高产品性能,加工过程中常常需要添加各种辅助化学助剂。为替代危害环境与人体健康的石油基产品,需要研究制备低毒可降解的生物基阻燃剂、生物基表面活性剂、生物基润滑剂、生物基增塑剂、生物基胶黏剂、生物基清洁剂等。

聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)加工中常用的增塑剂之一是石油基产品邻苯二甲酸酯,邻苯二甲酸酯产品超过一定浓度会对人体健康产生负面影响^[29]。Jia 等^[30]研发了一种基于蓖麻油的新型生物基含阻燃增塑剂,通过与该增塑剂共混制备出的阻燃 PVC 材料极限氧指数(limit oxygen index, LOI)值从 23.6% 提高到 36.7%, T_d 、 T_{50} 、 T_{p1} 和 T_{p2} 分别达到 289.4℃、318.2℃、293.8℃ 和 444.3℃,具有良好的热稳定性与阻燃性能。Selvaraju^[31]等通过蒸汽热解法将菠萝蜜属植物(artocarpus integer fruit)的加工废料转化为工业上可行且低成本的活性炭,菠萝蜜果皮中含有木质纤维

素(53.6%)与碳(60.8%),可在750℃蒸汽活化温度和60 min 活化时间的条件下实现1 411 mg/g 的碘吸附量,并且推测成本约1.67 美元/kg,具备工业化吸附剂生产的可能性。

阻燃性能是选择和使用材料时的重要因素,尤其是包装、服装、纺织等行业。在生物基阻燃剂的制备方面,含磷量较高的植酸(phytic acid, PA)及其衍生物作为生物基和环保物质能够用于制备棉和羊毛织物的生物基阻燃剂。目前已有研究基于PA 和三乙醇胺(triethanolamine, TEA)针对棉织物制备了膨胀型生物基阻燃剂,利用PA 和硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)制备有机-无机杂化溶胶并通过垫干固化法(pad dry curing, PDC)制成可阻燃的羊毛织物,与纯羊毛相比,这些生物基制品的烟雾密度降低了80%,LOI 含量为32%(PA/TEOS = 0.1/0.6 mol/L),研究还发现PA 能够通过共价键提高羊毛织物的耐洗涤性^[32]。

2.7 生物基复合材料及其他生物基制品

除上述类型生物基材料外,一些新型生物基复合材料在建筑、工业零件、电子元件、生活用品和生物医学中具有广泛而潜在的应用,因此也逐渐受到研究人员的关注。虽然生物基材料本身具有良好的化学结构与粒度,但这些复合材料的生产仍面临不同材料间的相容性、材料混合与改性以及新型加工方法探索的挑战。

生物基纳米复合材料结合了纳米材料的表界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应等特性以及生物基材料可再生、环保、生物相容性好的优点,是目前研究中重要的突破方向之一。木质素、果胶和半纤维素等生物质会影响基体与纤维之间的界面粘合性,以这些成分增强后的生物基复合材料可能存在易开裂、耐水性差、耐久性差的问题,生物基纳米复合材料通过以纳米颗粒作为生物基材料的填料,可以改善光学性能、力学性能、导电性和表面形貌的材料特性,如生物基碳纳米材料、纤维素纳米纤维、蛋壳纳米颗粒等技术^[33]。

在电子元件的生产方面,生物基纳米复合材料具备广阔的应用场景。Fu 等^[34]采用木材纳米技术设计了一种全木质柔性电子电路。在高透明度、柔韧性和强机械性能的木膜基材上(杨氏模量和拉伸强度分别为49.9 GPa 和469.9 MPa),利用由木质素衍生的碳纳米纤维配制生物基导电油墨,并将透明木膜与导电油墨相结合,最终可生产出环保且可持续的木质电子产品,该产品在柔性电路和传感器等方面具有潜在应用。

生物基材料在医疗领域的研究较为集中,如生物基植入物与组织修复、生物基医疗器械、药物递送系

统、组织工程与再生医学、生物基仿生材料与生物传感器等,生物基材料与纳米技术和生物打印技术的融合将进一步促进生物基材料在医疗领域的开发^[16]。Naseri 等^[35]利用冷冻干燥技术制备了基于纤维素纳米纤维(70%~90%)的全生物基三维多孔支架,实验表明,在干燥条件下,37℃压缩模量约为1 MPa,与天然软骨组织相近,并且具有良好的体积孔隙率、分层孔隙结构、纳米级粗糙度和孔壁原纤维结构,以及良好的机械性能和细胞相容性。

在新型医疗器械的制备上,He 等^[36]利用生物基材料制备了由聚-3-羟基丁酸己酸酯[poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), PHBHHx]制成的单丝以及由PHBV 和PLA 共混物制成的多丝。通过大鼠实验验证了这两种纤维作为医用缝合线的可行性,虽然结晶速率较低,但仍具备较高的拉伸强度、弹性和生物相容性等特性,可用于制备特定场景下的新型医用缝合线。

基于生物基材料制备的高性能药物递送系统,具有促进药物加快代谢、缩短血浆半衰期、减少副作用等优点。例如,组蛋白去乙酰化酶抑制剂丙戊酸(valproic acid, VPA)具有抗炎与抗瘤活性,Kühne 等^[37]开发了VPA 负载的生物基纳米材料,该材料具备快速细胞摄取且无毒的特点,并能够诱导组蛋白H3 高乙酰化,可用于炎症、败血症和部分癌症类型的治疗,并能够为靶向治疗和多药治疗提供新的解决方案。

3 结 语

目前,生物基材料在各个领域中的应用十分广泛,具有替代化石基材料的发展潜力,许多研究已经将非粮生物质如农业废料、动物翅膀、蔬菜尾菜或水果果皮等作为生物基材料的制备原料,实现了生物质废料的循环利用及生物基材料的合理开发。在此基础上,还需要突破目前生物基材料研究与应用中的难题,如加快与生物基材料加工配套的热稳定剂、水解稳定剂、增韧增塑剂等助剂的开发及应用,优化糖化及发酵、产物分离提纯和浓缩等工艺技术^[1],从而实现生物基材料的大规模制备与应用。另外,生物基材料应用于组织工程与再生医学、医疗器械、药物递送等医学领域,对促进医疗用品的绿色化发展和医学技术发展具有重要意义。

参考文献

[1] 中华人民共和国中央人民政府. 工业和信息化部等六部门关于印发加快非粮生物基材料创新发展三年行动方案的通知.

- [2023-07-10]. https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2023-01/14/content_5736864.htm.
- Central Government of the People's Republic of China. Notice of the Ministry of Industry and Information Technology and other six departments on printing and distributing the three-year action plan for accelerating the innovation and development of non-food bio-based materials. [2023-07-10]. https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2023-01/14/content_5736864.htm.
- [2] 国家标准化管理委员会. 生物基材料术语、定义和标识: GB/T 39514-2020. [2020-11-19]. <https://openstd.samr.gov.cn/bzgk/gb/newGbInfo?hcno=CCDBB7A3F71D753D297A5CA0272A6222>.
- Standardization Administration of China. Terminology, definition, identification of biobased materials: GB/T 39514-2020. [2020-11-19]. <https://openstd.samr.gov.cn/bzgk/gb/newGbInfo?hcno=CCDBB7A3F71D753D297A5CA0272A6222>.
- [3] 王成, 高倩, 张凌恺, 等. 基于专利分析的生物传感器发展态势研究. 中国生物工程杂志, 2022, 42(9): 124-132.
- Wang C, Gao Q, Zhang L K, et al. Development trend of biosensors based on patent analysis. China Biotechnology, 2022, 42(9): 124-132.
- [4] 路瑶, 魏贤勇, 宗志敏, 等. 木质素的结构研究与应用. 化学进展, 2013, 25(5): 838-858.
- Lu Y, Wei X Y, Zong Z M, et al. Structural investigation and application of lignins. Progress in Chemistry, 2013, 25(5): 838-858.
- [5] Chakar F S, Ragauskas A J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. Industrial Crops and Products, 2004, 20(2): 131-141.
- [6] Shen X J, Wen J L, Mei Q Q, et al. Facile fractionation of lignocelluloses by biomass-derived deep eutectic solvent (DES) pretreatment for cellulose enzymatic hydrolysis and lignin valorization. Green Chemistry, 2019, 21(2): 275-283.
- [7] Zhang X C, Zhu Y D, Yu Y M, et al. Improve performance of soy flour-based adhesive with a lignin-based resin. Polymers, 2017, 9(7): 261.
- [8] 郭奇, 许伟, 刘军利. 磷酸法木质素基活性炭的制备及其电化学性能研究. 林产化学与工业, 2022, 42(2): 31-38.
- Guo Q, Xu W, Liu J L. Preparation and electrochemical performance of lignin-based activated carbon by phosphoric acid activation. Chemistry and Industry of Forest Products, 2022, 42(2): 31-38.
- [9] Yaradoddi J S, Banapurmath N R, Ganachari S V, et al. Bio-based material from fruit waste of orange peel for industrial applications. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 17: 3186-3197.
- [10] Kumar S, Saha A. Utilization of coconut shell biomass residue to develop sustainable biocomposites and characterize the physical, mechanical, thermal, and water absorption properties. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022, DOI: 10.1007/s13399-022-03293-4.
- [11] Ji M C, Li J Y, Li F Y, et al. A biodegradable chitosan-based composite film reinforced by ramie fibre and lignin for food packaging. Carbohydrate Polymers, 2022, 281: 119078.
- [12] Papadaki A, Manikas A C, Papazoglou E, et al. Whey protein films reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers: improving edible film properties via a circular economy approach. Food Chemistry, 2022, 385: 132604.
- [13] 王永生, 李增俊. 生物基化学纤维发展现状与展望. 生物加工过程, 2019, 17(5): 466-473.
- Wang Y S, Li Z J. Development and perspective of bio-based chemical fiber industry. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2019, 17(5): 466-473.
- [14] Santos R P O, Rodrigues B V M, Ramires E C, et al. Bio-based materials from the electrospinning of lignocellulosic sisal fibers and recycled PET. Industrial Crops and Products, 2015, 72: 69-76.
- [15] Zhang S Q, Ye J W, Sun Y, et al. Electrospun fibrous mat based on silver (I) metal-organic frameworks-poly(lactic acid) for bacterial killing and antibiotic-free wound dressing. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124523.
- [16] Azimi B, Maleki H, Zavagna L, et al. Bio-based electrospun fibers for wound healing. Journal of Functional Biomaterials, 2020, 11(3): 67.
- [17] Liu S R, Ma L L, Ding X J, et al. Antimicrobial behavior, low-stress mechanical properties, and comfort of knitted fabrics made from poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/polylactide acid filaments and cotton yarns. Textile Research Journal, 2022, 92(1-2): 284-295.
- [18] Ma B M, Hou X L, He C J. Preparation of chitosan fibers using aqueous ionic liquid as the solvent. Fibers and Polymers, 2015, 16(12): 2704-2708.
- [19] Zhu S, Wang M Y, Qiang Z, et al. Multi-functional and highly conductive textiles with ultra-high durability through 'green' fabrication process. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 127140.
- [20] Tang S, Li J, Wang R G, et al. Current trends in bio-based elastomer materials. SusMat, 2022, 2(1): 2-33.
- [21] Meng Y, Zhang C W, Gong X Y, et al. A bio-based elastomer from cornstalk pith scaffold and natural rubber complexing with ferric ions: preparation and mechanical properties. Polymer, 2022, 244: 124678.
- [22] 吉海军, 乔荷, 王朝, 等. 生物基合成橡胶的研究进展. 材料工程, 2019, 47(12): 1-9.
- Ji H J, Qiao H, Wang Z, et al. Research progress in bio-based synthetic rubber. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(12): 1-9.
- [23] Lei W W, Zhou X X, Russell T P, et al. High performance bio-based elastomers: energy efficient and sustainable materials for

tires. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (34): 13058-13062.

[24] Hu X R, Li Y, Li M Q, et al. Renewable and supertoughened polylactide-based composites: morphology, interfacial compatibilization, and toughening mechanism. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(34): 9195-9204.

[25] Li P, Wang B, Liu Y Y, et al. Fully bio-based coating from chitosan and phytate for fire-safety and antibacterial cotton fabrics. Carbohydrate Polymers, 2020, 237: 116173.

[26] 邹功文, 狄志刚, 胡秀东, 等. 生物基绿色涂料的研究进展. 涂料工业, 2018, 48(4): 74-82.

Zou G W, Di Z G, Hu X D, et al. Research progress in bio-based eco-friendly coatings. Paint & Coatings Industry, 2018, 48 (4): 74-82.

[27] Patil C K, Rajput S D, Marathe R J, et al. Synthesis of bio-based polyurethane coatings from vegetable oil and dicarboxylic acids. Progress in Organic Coatings, 2017, 106: 87-95.

[28] Dai J Y, Ma S Q, Wu Y G, et al. High bio-based content waterborne UV-curable coatings with excellent adhesion and flexibility. Progress in Organic Coatings, 2015, 87: 197-203.

[29] Hosney H, Nadiem B, Ashour I, et al. Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(19/20): 46270.

[30] Jia P Y, Zhang M, Hu L H, et al. Development of a vegetable oil based plasticizer for preparing flame retardant poly (vinyl chloride) materials. RSC Advances, 2015, 5 (93): 76392-76400.

[31] Selvaraju G, Abu Bakar N K. Production of a new industrially viable green-activated carbon from *Artocarpus integer* fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties. Journal of Cleaner Production, 2017, 141: 989-999.

[32] Sykam K, Först M, Sas G, et al. Phytic acid: a bio-based flame retardant for cotton and wool fabrics. Industrial Crops and Products, 2021, 164: 113349.

[33] Jagadeesh P, Puttegowda M, Mavinkere R S, et al. Influence of nanofillers on biodegradable composites: a comprehensive review. Polymer Composites, 2021, 42(11): 5691-5711.

[34] Fu Q L, Chen Y, Sorieul M. Wood-based flexible electronics. ACS Nano, 2020, 14(3): 3528-3538.

[35] Naseri N, Poirier J M, Girandon L, et al. 3-Dimensional porous nanocomposite scaffolds based on cellulose nanofibers for cartilage tissue engineering: tailoring of porosity and mechanical performance. RSC Advances, 2016, 6(8): 5999-6007.

[36] He Y, Hu Z W, Ren M D, et al. Evaluation of PHBHHx and PHBV/PLA fibers used as medical sutures. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2014, 25(2): 561-571.

[37] Kühne M, Lindemann H, Grune C, et al. Biocompatible sulfated valproic acid-coupled polysaccharide-based nanocarriers with HDAC inhibitory activity. Journal of Controlled Release, 2021, 329: 717-730.

Analysis of Bio-based Materials Development and R&D Trend

JIANG Hong^{1,2} LI Xiaonan^{1,2} GAO Qian¹ ZHANG Hongxiang^{3,4}

(1 Wuhan Library, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

(2 School of Economics and Management, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

(3 National Science Library, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(4 Chinese Society of Biotechnology, Beijing 100101, China)

Abstract In recent years, the range of applications for green, low-carbon, environmentally-friendly and resource-saving bio-based materials in production and life has expanded. This paper uses the Incopat patent database to analyze the main technology composition, thematic clustering, and high-value patents in bio-based materials around the world over the past five years, and reviews the hot-spot literature at home and abroad to analyze the research status and prospects for the application of different types of bio-based materials, such as bio-based plastics, bio-based chemical fibers, bio-based rubber, bio-based coatings, bio-based material auxiliaries, bio-based composites and other bio-based products.

Key words Bio-based materials Bio-based plastics Bio-based chemical fibers Bio-based rubber Bio-based coatings