

可生物降解的化妆品包装材料研究进展

曾昕

(重庆市药品技术审评认证中心, 重庆 401120)

摘要: **目的** 综述可生物降解的包装材料在化妆品应用方面的研究进展, 为生物降解材料的广泛使用提供参考。**方法** 通过对国内外聚乳酸、聚羟基链烷酸酯、纤维素、壳聚糖等可生物降解包装材料在化妆品中的研究与应用, 分析各种材料的性能特点, 提出可生物降解的包装材料在化妆品应用方面的未来展望。**结果** 不同类型的化妆品应根据产品特性选择适宜的可生物降解的包装材料, 可生物降解包装材料在化妆品中的应用有待进一步研究和推广。**结论** 可生物降解材料应用于化妆品包装是未来发展趋势之一, 应用纳米技术对材料性能提升具有重要意义。

关键词: 化妆品; 包装材料; 可生物降解材料

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)19-0129-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.19.018

Research Progress of Biodegradable Cosmetic Packaging Materials

ZENG Xin

(Chongqing Technical Center for Drug Evaluation and Certification, Chongqing 401120, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the research progress of biodegradable materials in cosmetic packaging and to provide reference for further expanding the application field of biodegradable materials. Through the research and application of biodegradable packaging materials such as polylactic acid, polyhydroxyalkanoate, cellulose and chitosan in cosmetics at home and abroad, the performance characteristics of various materials were analyzed, and the future prospect of biodegradable packaging materials in cosmetics application was put forward. Suitable biodegradable packaging materials should be chosen for different types of cosmetics according to the characteristics of products. The application of biodegradable packaging materials in cosmetics should be further studied and promoted. The application of biodegradable materials in cosmetic packaging is one of the future development trends, and the application of nanotechnology is of great significance to the improvement of material properties.

KEY WORDS: cosmetics; packaging materials; biodegradable materials

近年来, 社会及政府倡导可持续发展和绿色环保的理念已深入人心。去年中国禁止进口发达国家的洋垃圾政策执行之后, 极大刺激了各个发达国家对于塑料垃圾处理方法的探索, 也从侧面揭露我国垃圾处理的现状, 对民众起到广泛的教育作用, 使人们对塑料垃圾造成的环境危害有更加深刻的认识。正是在此大背景下, 可生物降解材料逐渐走进人们生产生活的各

个方面。

化妆品包装使用材料通常为玻璃、金属和塑料。塑料材料由于价格低廉, 便于加工, 适合大规模生产等特点已经成为化妆品包装的主要材质, 目前塑料包装占据化妆品市场份额已超过 70%。每年塑料制品在全世界范围内产生的包装垃圾总量高达 0.6 亿 t, 不仅浪费了宝贵的石油资源, 产生的废弃物也给环境带

收稿日期: 2019-11-28

作者简介: 曾昕 (1986—), 女, 工程师, 主要研究方向为药品化妆品审评注册。

来巨大的压力。为了改善塑料制品的加工使用性能,化妆品包装在生产过程中会加入稳定剂、抗静电剂、塑化剂等添加剂,这些添加剂在某些条件下可能会对化妆品造成污染,进而危害使用者的健康。随着材料科学的进步,可生物降解材料逐渐引起人们的重视,因其具有可生物降解的特性,所以在很多领域得到了应用。为了响应世界对环境保护的号召,可生物降解化妆品包装材料的研究已经引起科研人员的高度重视,推广安全可生物降解的化妆品包装材料已成为化妆品包装行业未来的发展方向之一。

1 概述

可生物降解化妆品包装材料目前已经可用于唇膏、口红等化妆品的刚性包装。由于化妆品本身的特殊性,不仅需要其具有独特的外观,还需要满足其特殊功能的包装。化妆品原料内在的不稳定性与食品接近^[1],因此,化妆品包装在保持化妆品性质的同时,还需要提供更为有效的阻隔性能。一方面化妆品包装需要完全隔绝光、空气,避免产品氧化,隔绝细菌和其他微生物进入产品中,另一方面还应避免化妆品中的有效成分在贮存过程中被包装材料吸附或与其发生反应,影响化妆品的安全质量^[2-4]。化妆品包装具有较高的生物安全性要求,在化妆品包装的添加物中,某些有害物质可能被化妆品溶出,从而造成化妆品被污染^[5]。目前化妆品可生物降解包装的研究内容主要包括以下几个方面:包装内物质向化妆品中的迁移参数研究;包装中各种添加剂的参数和添加比例对包装性能的影响;增塑剂对包装塑料延展性和耐久性的调节作用研究;纳米颗粒对塑料材料的阻隔性能的影响等方面的研究。

2 研究进展

2.1 聚乳酸

聚乳酸(PLA)材料已经被广泛应用于食品包装及一次性餐具制造^[6]。PLA材料具有良好的可加工性和生物相容性,是目前主要使用的化妆品可生物降解包装材料。PLA材料具有良好的刚性和机械抗性,是有作为刚性化妆品包装的良好材料,但是PLA制品的高脆性可能会影响其实际应用,因此有学者将PLA与其他聚酯混合,如聚己二酸丁二醇酯-共-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)的共混^[7-9],发现可以显著降低产品的脆性,增加包装的弹性。将PLA与聚碳酸酯(PC)共混后发现,通过在共混物质中添加纤维素,可以进一步改善弹性模量^[10]。增塑剂的使用也是提高PLA材料包装延展性和韧性的策略,在软包装配方中至关重要。增塑剂可以降低PLA玻璃化转变温度,从而实现较低的屈服应力和较高的室温断裂伸

长率,以提高膜片材料的柔韧性。文献[11—14]报道了乙酰柠檬酸三丁酯,三乙酸和低聚醚,低聚乳酸酯和低聚己二酸酯是可用于PLA材料的高效增塑剂。由于化妆品通常为液体或糊状,对PLA材质包装的阻隔性能要求高,可以使用无机添加剂来改善包装材料的阻隔性能。研究表明^[15-17]层状硅酸盐的少量使用能够显著改善PLA包装的整体阻隔性能。Jorda-Beneyto等^[18-19]的研究中使用了2种有机改性的黏土,以生产疏水改性的蒙脱土,从而在生物聚合物和纳米黏土材料之间获得了更好的相容性。

纳米技术对于PLA材料的改进也是目前研究的热点之一。将纳米CaCO₃、纳米BaSO₄和纳米TiO₂加入PLA材料中可以改善聚合物材料的力学性能,也可以起到成核剂的作用,以提高聚合物的结晶^[20]。虽然纳米材料目前还不能达到应用于食品包装中的要求,但是这些纳米复合材料已经通过欧洲FP7 BioBeauty项目,可用于化妆品领域的测试。在该项目中,以PLA纳米黏土复合材料作为研究对象,明确了可能从该复合材料中迁移到化妆品中的物质所产生的皮肤毒性,评估了使用这些复合材料用于化妆品包装应用可能产生的潜在危害。该研究表明,此纳米复合材料可以安全用于化妆品包装,并满足相关法规要求^[21]。

化妆品中使用的溶剂往往是油脂或水,PLA材质的化妆品包装在水和油脂条件下耐久性可能会受到其水解倾向的影响,因此PLA材料的水解动力学也是另外一个研究热点^[22]。Zhang等^[23]比较了非离子型纳米晶体纤维素(NCC)PLA纳米复合材料和聚乙二醇(PEG)PLA纳米复合材料的水解降解行为。研究结果表明,亲水性PEG的存在明显加速了PLA的水解降解,这与材料中的PEG快速溶解有关,导致水分子易于进入复合材料,并引发PLA的快速水解断链。NCC的热稳定性差,与纯PLA相比,纳米复合材料的热降解温度略有下降。

2.2 聚羟基链烷酸酯

聚羟基链烷酸酯(PHAs)因为在不同环境中具有高度的可生物降解性而受到关注。实际上,PHA的加工应用非常广泛,包括包装、模塑制品、纸张涂料、非织造织物、粘合剂、薄膜和性能添加剂等^[24]。PHA聚合物在自然环境中由细菌产生,可以加工制成各种有用的产品,其高效的生物降解性特别适用于制作一次性包装。PHA材料的化妆品包装具有与低密度聚乙烯相当的低水蒸气渗透性^[25]。PHA可用作几种传统化工聚合物的替代品,因其具有相似的化学和物理特性^[26]。虽然PLA的生产规模较大,且价格比PHA便宜,但PHA的一些特性更适用于化妆品包装的应用,其生物相容性非常高,同时生产过程中温室气体排放较低^[27]。PHA具有优异的生物降解性,

许多需要氧和厌氧的微生物可在土壤、水等环境中降解 PHA。这些性质使得基于 PHA 的材料非常有希望用于针对环境问题和生物相容性问题为基础的应用中。由于文献中关于 PHA 用作包装时的耐久性和保质期方面的研究工作并不多^[28], 因此对这些材料的研究仍在进行中, PHA 可能是未来化妆品的理想包装。

2.3 纤维素

纤维素及其衍生物是用于包装生产中最常用的多糖, 也是地球上最丰富的天然聚合物。由通过 β -1,4 糖苷键连接在一起的葡萄糖单元组成, 这使得纤维素链能够形成强的链间氢键。原料纤维素是高度亲水的, 对水分的阻隔性差^[29], 仅多层材料或复合材料可作为包装使用^[30], 因此不适合易腐烂物品的包装。纤维素相对较低的热降解性使纤维素结晶结构容易成为脆性材料^[31], 因此, 基于纤维素的包装仅适用于不吸湿的干燥化妆品的存放。近期研究发现, 将天然纤维素中提取的纳米纤维素作为增强组分, 即使很低的用量也可以使复合材料的性能发生巨大的改变, 其不但可以提高复合材料的力学和阻隔性能, 还具有可生物降解的特点^[32-33]。当纳米纤维素应用于化妆品包装时应该考虑其安全问题, 必须评估纳米纤维素的潜在毒性作用, 学者从不同角度评估了纤维素纳米材料的生物安全性, 证实其不会产生细胞毒性或基因毒性^[34-36], 但是在实现商业化之前仍需要进一步研究以确保安全性。

2.4 淀粉

淀粉材料是由直链淀粉和支链淀粉组成的多糖, 主要来源于谷物、木薯和马铃薯。为了便于加工, 淀粉先通过塑化与其他材料混合或采用多种方法进行化学改性^[37]。市场上可获得的淀粉基材料由淀粉和其他聚合物的混合物组成, 例如聚乙烯醇或聚己内酯。这些淀粉基的热塑性材料已经进行广泛的工业应用, 可以满足化妆品包装的挤出应用、注塑成形、吹塑成形、薄膜吹塑和发泡等条件^[38]。由于该材料对水或水蒸气的耐受性非常有限, 研究者在使用小麦淀粉制备的薄膜中观察到水依然可以溶胀混合物的淀粉部分^[39], 因此基于淀粉的容器或薄膜仅适用于不吸湿的干燥化妆品包装。

2.5 壳聚糖

壳聚糖由于其抗微生物活性而具有作为化妆品可生物降解包装材料的潜质^[40-41]。壳聚糖是衍生自几丁质脱乙酰化的阳离子多糖, 来源于甲壳类动物外壳或真菌菌丝。壳聚糖具有无毒, 生物降解性好, 成膜能力强以及良好的抗真菌和抗氧化性能, 此外研究也证实壳聚糖膜对氧具有良好的阻隔性^[42]。壳聚糖可以作为 PLA 膜上的涂层使用, 以生产同时具有生物降解性和抗氧化功能的柔性包装^[43]。壳聚糖作为天然

生物聚合物中抗微生物涂料的存在, 不仅可以改善皮肤细胞的活力和促进再生^[44-45], 还有可能将一些常规的卫生产品转化为更高级的产品。此外, 化妆品的高附加值也使得壳聚糖包装产品的应用成为可能。

3 应用中面临的问题及发展趋势

由于可生物降解材料的自身性能不足, 导致单一材料所构成的化妆品包装的性能往往不能满足实际需求, 因此多种材料形成的复合可生物降解材料将会成为未来化妆品包装材料的重要组成。运用纳米技术以及开发纳米复合材料增强可生物降解材料的机械强度、韧性和其他功能是重要的改进方案。包装材料可能造成的危害性也需要进行充分的认识, 特别是新材料的应用更应该引起重视。化妆品包装材料贮存不当及生产过程中操作不当, 可能将细菌及其他微生物带入产品, 化妆品包装材料生产中的违规添加物, 可能被化妆品溶出, 从而造成化妆品污染, 化妆品中的一些成分可能被包装材料吸附或发生反应, 影响化妆品的安全质量。

4 结语

化妆品包装本身很难进行有效的回收利用, 因此可生物降解材料用于化妆品包装是一个有效的解决方案, 纳米技术的应用对包装材料性能的提升具有重要意义。新型可生物降解材料已经开发出来并且部分用于制造化妆品包装, 与其他材料比较而言具有良好的应用前景。消费者的环保意识以及环保政策对于支持可生物降解化妆品包装的发展非常重要。

参考文献:

- [1] SAID P, PRADHAN R, SHARMA N, et al. Protective Coatings for Shelf Life Extension of Fruits and Vegetables[J]. *Journal of Bioresource Engineering and Technology*, 2014, 1(1): 1—6.
- [2] 黄鹏, 付奇, 乔志杰, 等. 对化妆品安全与包装材料关系的思考[J]. *香料香精化妆品*, 2014(1): 49—51.
HUANG Peng, FU Qi, QIAO Zhi-jie, et al. Consideration on the Relationship between Cosmetic Safety and Packaging Material[J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2014, 2014(1): 49—51.
- [3] 曹进, 宋钰, 黄湘鹭, 等. 化妆品包装材料的安全性检测[J]. *日用化学品科学*, 2011, 34(11): 35—37.
CAO Jin, SONG Yu, HUANG Xiang-lu, et al. Safety Inspection on Cosmetic Packaging Material[J]. *Detergent & Cosmetics*, 2011, 34(11): 35—37.
- [4] 张建玲. 化妆品包装现状与绿色包装的策略分析[J]. *科技与企业*, 2014(4): 231—232.
ZHANG Jian-ling. Cosmetic Packaging Status and

- Green Packaging Strategy Analysis[J]. *Journal of Technology and Enterprise*, 2014(4): 231—232.
- [5] 赵欣欣, 杨柳, 兰玉坤, 等. 化妆品塑料包装材料溶出物检查[J]. *中国药业*, 2014, 23(6): 35—36.
ZHAO Xin-xin, YANG Liu, LAN Yu-kun, et al. Detection of Dissolved Substances of Plastic Packaging Materials for Cosmetics[J]. *China Pharmaceuticals*, 2014, 23(6): 35—36.
- [6] 梁敏, 王羽, 宋树鑫. 生物可生物降解高分子材料在食品包装中的应用[J]. *塑料工业*, 2015, 43(10): 1—5.
LIANG Min, WANG Yu, SONG Shu-xin. Application of Biodegradable Materials in Food Packaging[J]. *China Plastics Industry*, 2015, 43(10): 1—5.
- [7] COLTELLI M B, BRONCO S, CHNIEA C. The Effect of Free Radical Reactions on Structure and Properties of Poly(Lactic Acid) (PLA) Based Blends[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(3): 332—341.
- [8] FARSETTI S, CIONI B, LAZZERI A. Physico-mechanical Properties of Biodegradable Rubber Toughened Polymers[J]. *Macromolecular Symposia*, 2011, 301(1): 82—89.
- [9] COLTELLI MB, TONCELLI C, CIARDELLI F, et al. Compatible Blends of Biorelated Polyesters Through Catalytic Transesterification in the Melt[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2011, 96(5): 982—990.
- [10] GIGANTE V, ALIOTTA L, PHUONG V T, et al. Effects of Waviness on Fiber-length Distribution and Interfacial Shear Strength of Natural Fibers Reinforced Composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 152(9): 129—138.
- [11] COLTELLI MB, MAGGIORE ID, BERTOLDO M, et al. Poly(Lactic Acid) Properties as A Consequence of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Blending and Acetyl Tributyl Citrate Plasticization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(2): 1250—1262.
- [12] FEHRI S, CINELLI P, COLTELLI MB, et al. Thermal Properties of Plasticized Poly (Lactic Acid) (PLA) Containing Nucleating Agent[J]. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2016, 7(2): 85—88.
- [13] FEHRI MK, MUGONI C, CINELLI P, et al. Composition Dependence of the Synergistic Effect of Nucleating Agent and Plasticizer in Poly(Lactic Acid): A Mixture Design Study[J]. *Express Polymer Letters*, 2016, 10(4): 274—288.
- [14] MALLEGGNI N, PHUONG TV, COLTELLI MB, et al. Poly(lactic acid) (PLA) Based Tear Resistant and Biodegradable Flexible Films by Blown Film Extrusion[J]. *Materials*, 2018, 11(1): 148—157.
- [15] SINHA R S, BOUSMINA M. Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites: in Greening the 21st Century Materials World[J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50(8): 962—1079.
- [16] CASTIELLO S, COLTELLI MB, CONZATTI L, et al. Comparative Study about Preparation of Poly(Lactide)/Organophilic Montmorillonites Nanocomposites through Melt Blending or Ring Opening Polymerization Methods[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(S1): 413—428.
- [17] SCATTO M, SALMINI E, CASTIELLO S, et al. Plasticized and Nanofilled Poly(Lactic Acid)-Based Cast Films: Effect of Plasticizer and Organoclay on Processability and Final Properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(16): 4947—4956.
- [18] JORDA BENEYTO M, ORTUÑO N, DEVIS A, et al. Use of Nanoclay Platelets in Food Packaging Materials: Technical and Cytotoxicity Approach[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2014, 31(3): 354—363.
- [19] MAISANABA S, PRIETO A I, PICHARDO S, et al. Cytotoxicity and Mutagenicity Assessment of Organomodified Clays Potentially Used in Food Packaging[J]. *Toxicol In Vitro*, 2015, 29(6): 1222—1230.
- [20] ALIOTTA L, CINELLI P, COLTELLI MB, et al. Effect of Nucleating Agents on Crystallinity and Properties of Poly (Lactic Acid) (PLA)[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 93(13): 822—832.
- [21] CINELLI P, COLTELLI M B, SIGNORI F, et al. Cosmetic Packaging to Save the Environment: Future Perspectives[J]. *Cosmetics*, 2019, 6(2): 2—14.
- [22] IÑIGUEZ FRANCO F, AURAS R, RUBINO M, et al. Effect of Nanoparticles on the Hydrolytic Degradation of PLA-Nanocomposites by Water-Ethanol Solutions[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 146(15): 287—297.
- [23] ZHANG P, HE Y Y, GAO D, et al. Hydrolytic and Thermal Degradation of Polyethylene Glycol Compatibilized Poly(Lactic Acid)-Nanocrystalline Cellulose Bionanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(2): 46933—46938.
- [24] BUGNICOURT E, CINELLI P, LAZZERI A, et al. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of Synthesis, Characteristics, Processing and Potential Applications in Packaging[J]. *Express Polymer Letters*, 2014, 8(11): 791—808.
- [25] JABEEN N, MAJID I, NAYIK G A. Bioplastics and Food Packaging: a Review[J]. *Cogent Food And Agriculture*, 2015, 1(1): 111—119.
- [26] SINGH R. Facts, Growth, and Opportunities in Industrial Biotechnology[J]. *Organic Process Research & Development* 2011, 15(1): 175—179.
- [27] CHEN G Q, WU Q. The Application of Polyhydroxyalkanoates as Tissue Engineering Materials[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(33): 6565—6578.
- [28] YU J, CHEN L X. The Greenhouse Gas Emissions and Fossil Energy Requirement of Bioplastics from Cradle to Gate of a Biomass Refinery[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18): 6961—6966.

- [29] MLALILA N, HILONGA A, SWAI H, et al. Antimicrobial Packaging Based on Starch, Poly(3-Hydroxybutyrate) and Poly(Lactic-Co-Glycolide) Materials and Application Challenges[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 74(12): 1—11.
- [30] GENNADIOS A, HANNA M A, KURTH L B. Application of Edible Coatings on Meats, Poultry and Seafoods: A Review[J]. LWT-Food Science and Technology, 1997, 30(4): 337—350.
- [31] CYRAS V P, COMMISSO M S, MAURI A N, et al. Biodegradable Double-Layer Films Based on Biological Resources: Polyhydroxybutyrate and Cellulose[J]. Journal of Applied Polymer Science 2007, 106(2): 749—756.
- [32] AVÉROUS L, FRINGANT C, MORO L. Plasticized Starch-Cellulose Interactions in Polysaccharide Composites[J]. Polymer, 2001, 42(15): 6565—6572.
- [33] 郗冰玉, 唐亚丽, 卢立新, 等. 纳米纤维素在可降解包装材料中的应用[J]. 包装工程, 2017, 38(1): 19—25.
- QIE Bing-yu, TANG Ya-li, LU Li-xin, et al. Application of Nano-cellulose in Degradable Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(1): 19—25.
- [34] 刘仁, 鲁鹏, 吴敏, 等. 纳米纤维素在气体阻隔包装材料中的应用进展[J]. 包装工程, 2019, 40(7): 51—59.
- LIU Ren, LU Peng, WU Min, et al. Application Progress of Nano-cellulose in Gas Barrier Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(7): 51—59.
- [35] YANAMALA N, FARCAS M T, HATFIELD M K, et al. In Vivo Evaluation of the Pulmonary Toxicity of Cellulose Nanocrystals: A Renewable and Sustainable Nanomaterial of the Future[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(7): 1691—1698.
- [36] HUANG J Y, LI X, ZHOU W. Safety Assessment of Nanocomposite for Food Packaging Application[J]. Trends in Food Science & Technology, 2015, 45(11): 187—199.
- [37] SHATKIN J A, KIM B. Cellulose Nanomaterials: Life Cycle Risk Assessment, and Environmental Health and Safety Roadmap[J]. Environmental Science: Nano, 2015, 2(9): 477—499.
- [38] DEMIRGOZ D, ELVIRA C, MANO JF, et al. Chemical Modification of Starch Based Biodegradable Polymeric Blends: Effects on Water Uptake, Degradation Behaviour and Mechanical Properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70(2): 161—170.
- [39] MENSITIERI G, DI M E, BUONOCORE G G, et al. Processing and Shelf Life Issues of Selected Food Packaging Materials and Structures from Renewable Resources[J]. Trends In Food Science And Technology, 2011, 22(2): 72—80.
- [40] COLTELLI M B, DANTI S, TROMBI L, et al. Preparation of Innovative Skin Compatible Films to Release Polysaccharides for Biobased Beauty Masks[J]. Cosmetics, 2018, 5: 70.
- [41] CHUNHUA W, LIPING W, ZHONGXIANG F, et al. The Effect of the Molecular Architecture on the Antioxidant Properties of Chitosan Gallate[J]. Marine Drugs, 2016, 14(5): 95—113.
- [42] 董林红, 蔡昌兰, 刘亚. 壳聚糖在生物医学和药物应用方面的研究进展[J]. 药物生物技术, 2019, 2(3): 178—181.
- DONG Lin-hong, CAI Cang-lan, LIU Ya. Research Progress of Chitosan in the Biomedicine and Pharmaceutical Applications[J]. Pharmaceutical Biotechnology, 2019, 2(3): 178—181.
- [43] VERLEE A, MINCKE S, STEVENS CV. Recent Developments in Antibacterial and Antifungal Chitosan and Its Derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 164(12): 268—283.
- [44] CINELLI P, COLTELLI M, MALLEGNI N, et al. A Degradability and Sustainability of Nanocomposites Based on Polylactic Acid and Chitin Nano Fibrils[J]. Chemical Engineering Transactions, 2017, 60(11): 115—120.
- [45] ZHENG L Y, ZHU J F. Study on Antimicrobial Activity of Chitosan with Different Molecular Weights[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 54(4): 527—530.
- [46] MORGANTI P, FUSCO A, PAOLETTI I, et al. Anti-inflammatory, Immunomodulatory, and Tissue Repair Activity on Human Keratinocytes by Green Innovative Nanocomposites[J]. Materials, 2017, 10(7): 843—848.