

Д. А. КУЧИНСЬКА

PhD

Київський національний університет технологій та дизайну
ORCID: 0009-0007-5928-6639

Р. М. МОСКАЛЬ

аспірант кафедри хімічної технології та ресурсозбереження
Київський національний університет технологій та дизайну
ORCID: 0009-0006-1004-5917

ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ЕКСТРУДОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ КРОХМАЛЮ З ДОДАВАННЯМ ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ

Метою даної роботи було встановлення закономірностей формування структури та комплексне дослідження фізико-хімічних характеристик біодеградабельних екструдованих матеріалів на основі суміші крохмалю та полівінілового спирту (ПВС). Основний науковий інтерес полягав у вивченні впливу введення лимонної кислоти безпосередньо у полімерну композицію на сумісність компонентів та експлуатаційні властивості отриманих композитів. Робота спрямована на визначення ролі лимонної кислоти як реагенту, що забезпечує хімічне зшивання фаз у процесі термомеханічного впливу.

Експериментальна частина дослідження передбачала розробку та оптимізацію складів полімерних систем на основі нативного крохмалю та ПВС. Для забезпечення необхідної термопластичності розплаву до складу вводили гліцерин як пластифікатор. Модифікацію структури матеріалу здійснювали шляхом додавання до композиції лимонної кислоти у концентраціях 1 % та 2 % за масою. Для ідентифікації структурних трансформацій та верифікації міжмолекулярних взаємодій застосовували метод інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR) у режимі порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ).

Результати досліджень спектрального аналізу підтвердили перебіг процесів хімічної взаємодії в системі, що відобразилося у появі характерних смуг поглинання в області 1730–1750 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням естерних груп. Встановлено, що присутність лимонної кислоти сприяє інтенсивнішому міжланцюговому зшиванню, що призводить до зростання механічної міцності та суттєвого зниження гідрофільності матеріалу. Оцінка сорбційної здатності екструдатів продемонструвала, що зразки з вмістом лимонної кислоти мають значно вищу вологостійкість порівняно з базовими композиціями без кислоти, що є критичним показником для їх практичного впровадження.

Наукова новизна роботи полягає у встановленні прямої кореляції між кількістю введеної лимонної кислоти в процесі екструзії та динамікою формування естерних зв'язків, що визначають кінцеві фізико-хімічні властивості композита. Вперше детально описано характер зміни інтенсивності смуг поглинання гідроксильних та карбонільних груп у системі крохмаль/ПВС залежно від вмісту доданої кислоти в умовах високотемпературного зсуву. Практична значимість результатів полягає у розробці ефективної одностадійної технології виробництва біорозкладних матеріалів, що дозволяє отримувати конкурентоспроможну екологічну продукцію (від пакування до аграрних компонентів) на основі відновлюваної сировини.

Ключові слова: модифікований крохмаль, полівініловий спирт, лимонна кислота, екструзія, полімерні композиції.

D. A. KUCHYNSKA

PhD

Kyiv National University of Technologies and Design
ORCID: 0009-0007-5928-6639

R. M. MOSKAL

Postgraduate Student at the Department of Chemical Technologies
and Resource Saving
Kyiv National University of Technologies and Design
ORCID: 0009-0006-1004-5917

SPECIFIC FEATURES OF THE TECHNOLOGY FOR OBTAINING EXTRUDED POLYMER COMPOSITIONS BASED ON STARCH ADDITION WITH CITRIC ACID

The aim of this study was to establish the patterns of structure formation and to conduct a comprehensive investigation into the physicochemical characteristics of biodegradable extruded materials based on a blend of starch and polyvinyl alcohol (PVA). The primary scientific interest focused on evaluating the effect of adding citric acid directly into the polymer composition on component compatibility and the performance properties of the resulting composites.

The experimental phase involved the development and optimization of polymer systems based on native starch and PVA. To ensure the necessary thermoplasticity of the melt, glycerol was introduced as a plasticizer. Structural modification was achieved by incorporating 1 % and 2 % (by weight) of citric acid into the polymer composition. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) in Attenuated Total Reflectance (ATR) mode was employed to identify structural transformations and verify intermolecular interactions.

Spectral analysis confirmed the occurrence of chemical interactions within the system, evidenced by the appearance of characteristic absorption bands in the 1730–1750 cm^{-1} region, corresponding to the stretching vibrations of ester groups. It was found that the presence of citric acid promotes more intensive interchain cross-linking, leading to increased mechanical strength and a significant reduction in the material's hydrophilicity. Evaluation of the sorption capacity showed that samples containing citric acid possess considerably higher moisture resistance compared to basic formulations without acid, which is a critical parameter for their practical implementation.

The scientific novelty of this work lies in establishing a direct correlation between the amount of citric acid added during the extrusion process and the dynamics of ester bond formation, which determine the final physicochemical properties of the composite. For the first time, the nature of changes in the intensity of hydroxyl and carbonyl group absorption bands in the starch/PVA system was described in detail as a function of the acid content under high-temperature shear conditions.

The practical significance of the results lies in the development of an efficient one-step technology for the production of biodegradable materials, enabling the creation of competitive eco-friendly products (from packaging to agricultural components) based on renewable raw materials.

Key words: *modified starch, polyvinyl alcohol, citric acid, extrusion, polymer compositions, FTIR spectroscopy, biodegradable materials.*

Постановка проблеми

Створення екологічно безпечних та функціонально стабільних полімерних матеріалів є одним із пріоритетних завдань сучасного матеріалознавства, що зумовлено необхідністю заміни синтетичних пластиків біодеградельними аналогами [1]. У цьому контексті розробка композиційних систем на основі природних полісахаридів та синтетичних водорозчинних полімерів відкриває широкі можливості для створення пакувальних матеріалів, сорбентів та систем контрольованого вивільнення активних речовин. Проте використання нативних біополімерів часто обмежене їхньою низькою термопластичністю та чутливістю до вологи, що потребує пошуку ефективних методів хімічної та технологічної модифікації [2].

Сучасні стратегії отримання таких матеріалів базуються на застосуванні методу екструзії, який дозволяє досягти високого ступеня гомогенізації компонентів під дією зсувних напружень та температур безпосередньо в процесі переробки. Одним із найбільш перспективних підходів є створення екструдованих композицій на основі суміші полівінілового спирту (ПВС) та нативного крохмалю з безпосереднім введенням лимонної кислоти як реакційноздатного агента у полімерну композицію. Такий спосіб реалізації хімічної взаємодії *in situ* забезпечує формування додаткових естерних зв'язків між макромолекулами компонентів, що позитивно впливає на механічну міцність, структурну стабільність та гідрофобність кінцевого продукту [3].

Центральною науковою проблемою в даному напрямі є необхідність встановлення чіткої кореляції між кількісним вмістом доданої лимонної кислоти, характером хімічної взаємодії компонентів у розплаві та фізико-хімічними властивостями отриманих екструдатів. Ключовим інструментом для вирішення цього завдання є метод інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR-спектроскопія), який дає змогу ідентифікувати структурні зміни, що відбуваються *in situ* під час термічної переробки, підтвердити проходження реакцій естерифікації між крохмалем, ПВС та лимонною кислотою, а також оцінити характер сформованих міжмолекулярних взаємодій у багатокомпонентній системі [4].

Попередні результати досліджень свідчать, що екструдовані композиції на основі суміші крохмалю та ПВС із додаванням лимонної кислоти демонструють покращені експлуатаційні характеристики порівняно з аналогічними системами без кислотного реагенту, що підтверджується даними спектрального аналізу. Це відкриває значні перспективи для їх впровадження у виробництво біорозкладної тари та технічних виробів з регульованим терміном служби. Однак для повного розуміння потенціалу таких систем необхідна подальша оптимізація параметрів екструзійного процесу, зокрема температурно-швидкісних режимів, та детальне вивчення стабільності сформованих хімічних зв'язків у структурі композита протягом тривалого терміну зберігання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Розробка функціональних композиційних матеріалів на основі модифікованого крохмалю та полівінілового спирту (ПВС) методом екструзії є перспективним напрямом у створенні екологічно безпечних полімерних систем. Враховуючи глобальну тенденцію до переходу на біодеградубельні матеріали, дослідження полісахаридів як відновлюваної сировини для промислового використання набуває особливої актуальності. Крохмаль, як один із найбільш доступних та економічно вигідних біополімерів, характеризується високою біосумісністю та здатністю до повного розкладання в природних умовах, що робить його привабливим компонентом для виробництва пакувальних матеріалів та сорбційних систем [5]. Проте нативний крохмаль має суттєві обмеження, зумовлені високою гідрофільністю та низькою термопластичністю, що ускладнює його переробку традиційними методами високотемпературної екструзії та обмежує механічну стабільність готових виробів [6].

Для усунення зазначених недоліків та розширення функціональних можливостей крохмалевмісних систем ефективним підходом є хімічна модифікація органічними кислотами, зокрема лимонною кислотою. Такий процес дозволяє здійснювати естерифікацію гідроксильних груп крохмалю, що веде до часткової деструкції та підвищення термопластичних властивостей. Модифікація лимонною кислотою не лише покращує сумісність крохмалю з ПВС, а й сприяє формуванню просторово-зшитих структур, які підвищують гідрофобність та механічну міцність екструдованих композицій, забезпечуючи їхню стабільність у процесі експлуатації.

Ключовим методом аналізу отриманих полімерних матриць є інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є (FTIR-спектроскопія), яка дозволяє на молекулярному рівні ідентифікувати результати хімічної взаємодії між компонентами. Застосування FTIR-аналізу дає змогу зафіксувати появу характерних смуг поглинання естерних зв'язків та зміни в інтенсивності коливань гідроксильних груп, що є прямим підтвердженням успішної модифікації та гомогенізації суміші під час екструзійного процесу [7]. Такі спектральні дані є критично важливими для прогнозування фізико-хімічної поведінки матеріалу та його здатності до взаємодії з оточуючим середовищем.

Важливим аспектом використання екструдованих систем є можливість їхнього функціонального наповнення для специфічних галузей застосування, зокрема для створення сорбційних матеріалів або інтелектуальної упаковки. Процес екструзії забезпечує рівномірний розподіл активних агентів у полімерній матриці та дозволяє контролювати морфологію кінцевого продукту шляхом регулювання температурних режимів та швидкості зсуву. Матричні властивості композиції МК/ПВС створюють умови для формування стабільних міжмолекулярних комплексів, що забезпечує довговічність матеріалу та збереження його експлуатаційних характеристик у широкому діапазоні умов [8].

Встановлено, що поєднання природного та синтетичного полімерів дозволяє досягти синергетичного ефекту, де ПВС виступає пластифікатором та структуроутворювачем, а модифікований крохмаль забезпечує біодеградубельність та зниження собівартості. Дослідження показують, що такі композиції мають потенціал у боротьбі з пластиком забрудненням, оскільки продукти їх деградації не є токсичними для навколишнього середовища [9]. Крім того, наявність карбонільних груп, введених за допомогою лимонної кислоти, створює додаткові центри для подальшої функціоналізації матеріалів, що розширює їхнє застосування від агросектору до технічних фільтраційних систем [10].

Перспективним напрямом є оптимізація рецептур екструдованих сумішей для досягнення балансу між швидкістю біорозкладання та механічною витривалістю. Використання сучасних аналітичних методів, зокрема FTIR-спектроскопії у поєднанні з термічним аналізом, дозволяє детально вивчити механізми старіння таких полімерів [11]. Це дає можливість створювати матеріали з програмованим терміном служби, що є вкрай важливим для сталого розвитку галузі полімерних композицій.

Формулювання мети дослідження

Метою дослідження є дослідження структурних особливостей та фізико-хімічних властивостей екструдованих полімерних композицій на основі крохмалю, з додаванням лимонної кислоти та полівінілового спирту, а також верифікація міжмолекулярних взаємодій у системі методом FTIR-спектроскопії для обґрунтування їх загального промислового використання.

Викладення основного матеріалу дослідження

Для верифікації проходження процесів хімічної модифікації крохмалю лимонною кислотою та детального аналізу структурних трансформацій у розроблених екструдованих матеріалах було застосовано метод інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FTIR). Експериментальні дослідження проводилися з використанням ІЧ-спектрометра PerkinElmer Spectrum за методикою порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ, ATR), що дозволило проаналізувати твердотільні зразки екструдатів без руйнування їхньої морфологічної цілісності. Застосування кристала ZnSe забезпечило ефективну взаємодію інфрачервоного випромінювання з поверхневим шаром композита через еванесцентну хвилю, дозволяючи ідентифікувати валентні та деформаційні коливання функціональних груп у діапазоні 400–4000 cm^{-1} з роздільною здатністю 4 cm^{-1} .

Підготовка полімерної композиції

Полімерну композицію готували на основі крохмалю та полівінілового спирту (ПВС), який виконує функцію гідрофільного термопластичного модифікатора та плівкоутворювача. Як реакційноздатний пластифікатор

і зшивальний агент використовували лимонну кислоту (ЛК) у концентраціях 1 та 2 мас. % від загальної маси сухих компонентів.

На першому етапі крохмаль попередньо висушували до вологості не більше 8–10 % для забезпечення стабільної переробки в екструдері. ПВС розчиняли у воді при температурі 85–90 °С до отримання однорідної гумоподібної маси з масовою часткою полімеру 45 %.

Екструзію здійснювали на двох шнековому лабораторному екструдері при параметрах процесу: температура зон екструдера: зона подачі 90–95 °С; зона пластифікації 110–120 °С; зона дозування та головка 140–145 °С, швидкість обертання шнека 40–50 об/хв.

Основним об'єктом порівняльного аналізу виступили суміші крохмалю, лимонної кислоти та полівінілового спирту (ПВС) у співвідношенні 50/50, де варійованою величиною виступала концентрація лимонної кислоти як модифікуючого агента (1 %, 2 %). Аналіз отриманих FTIR-спектрів дозволив встановити характер молекулярних взаємодій між компонентами системи та виявити специфічні зміни в хімічній структурі, зумовлені термомеханічним впливом під час екструзії. Ключовим індикатором успішної модифікації стало виявлення нових смуг поглинання в області 1730–1750 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням карбонільних груп (C=O) в естерних зв'язках. Формування даних зв'язків між карбоксильними групами лимонної кислоти та гідроксильними групами ПВС і крохмалю свідчить про проходження реакцій естерифікації та «зшивання» полімерних ланцюгів, що безпосередньо корелює з концентрацією модифікатора.

Результати досліджень

Дослідження динаміки спектральних змін у діапазоні 3200–3600 cm^{-1} продемонструвало значні трансформації в системі водневих зв'язків. Розмиття та зміщення інтенсивності смуг поглинання гідроксильних груп (–OH) свідчать про формування розгалуженої мережі міжмолекулярних взаємодій між крохмалем та ПВС. Важливо зазначити, що зразки, з 2 % лимонної кислоти, характеризувалися більш вираженими змінами в області 1000–1700 cm^{-1} , де зосереджені коливання зв'язків C–O та C–C, що вказує на вищий ступінь гомогенізації фаз та зміну конформаційного стану полімерних ланцюгів у матриці. Зокрема, у зразках з вищою концентрацією кислоти спостерігалося зменшення інтенсивності піків вільної води, що підтверджує ефективніше заміщення гідрофільних центрів крохмалю під час модифікації.

Порівняльний аналіз отриманих спектрів виявив подібність загальних профілів поглинання, проте варіація інтенсивності характеристичних максимумів дозволяє стверджувати про можливість прецизійного регулювання властивостей екструдованих композицій (рис. 1). Встановлена залежність між концентрацією лимонної кислоти та інтенсивністю естерних піків підтверджує, що обрані умови модифікації забезпечують створення стабільної полімерної матриці. Отримані дані FTIR-спектроскопії слугують фундаментом для подальшого прогнозування механічної витривалості та швидкості біодеградації розроблених матеріалів, обґрунтовуючи їхню конкурентоспроможність у порівнянні з традиційними полімерними композиціями.

Таким чином, розроблена технологія отримання екструдованих композицій на основі суміші крохмалю та полівінілового спирту з додаванням лимонної кислоти забезпечує формування стабільної полімерної матриці

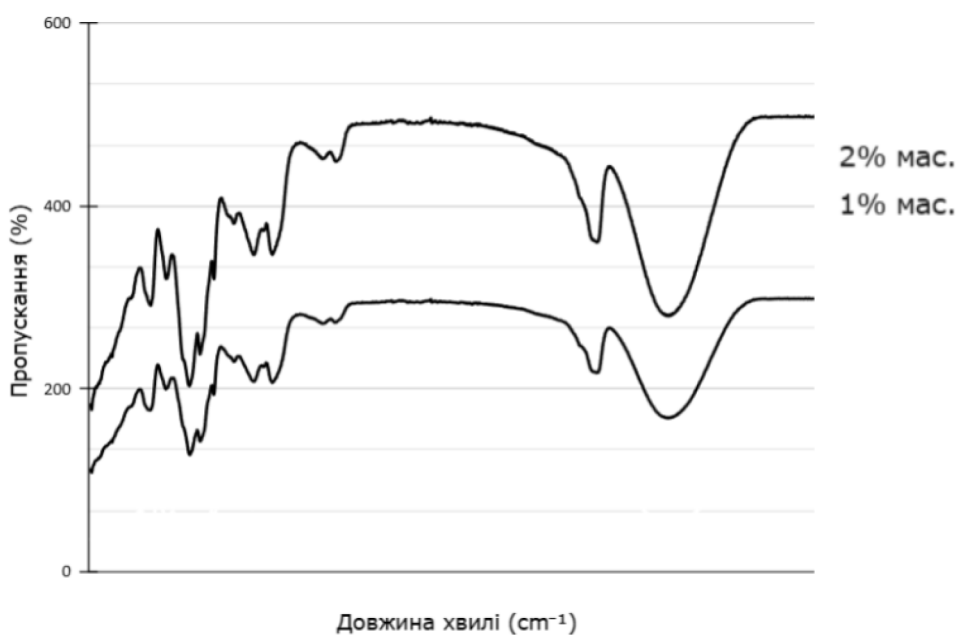


Рис. 1. FTIR – спектри полімерних композицій на основі крохмалю з додаванням лимонної кислоти

з прогнозованими фізико-хімічними властивостями. Результати FTIR-спектроскопії підтвердили, що процес екструзії в поєднанні з введенням лимонної кислоти безпосередньо у композицію сприяє утворенню нових естерних зв'язків та розгалуженій мережі міжмолекулярних взаємодій, що дозволяє повною мірою реалізувати потенціал біополімерної сировини.

Використання методу термомеханічної переробки для систем крохмаль/ПВС/лимонна кислота відкриває широкі перспективи для альтернативного застосування крохмалевмісних матеріалів у промисловості, роблячи їхнє виробництво більш технологічним, одностадійним та ефективним. Отримані дані свідчать про можливість створення надійної сировинної бази для виробництва біодеградабельних виробів, що поєднують у собі експлуатаційну стійкість та високу екологічну безпеку, мінімізуючи антропогенне навантаження на навколишнє середовище.

Висновки

У межах проведеного дослідження було здійснено комплексний аналіз структурних та фізико-хімічних характеристик екструдованих полімерних композицій на основі сумішей крохмалю та полівінілового спирту (ПВС) із прямим введенням лимонної кислоти як функціональної добавки. Основну увагу було приділено вивченню механізмів міжмолекулярної взаємодії та верифікації проходження реакцій хімічного зшивання компонентів безпосередньо в процесі переробки під впливом термомеханічних чинників.

Експериментальні дані, отримані за допомогою методу FTIR-спектроскопії, свідчать про те, що всі досліджені зразки характеризуються наявністю естерних зв'язків, формування яких підтверджується появою специфічних смуг поглинання в області $1730\text{--}1750\text{ см}^{-1}$. Це доводить високу ефективність застосування лимонної кислоти як зшиваючого агента, що сприяє утворенню стабільної тривимірної структури між макромолекулами крохмалю та полівінілового спирту безпосередньо в екструдері. Така структурна організація є ключовим фактором у забезпеченні покращених фізико-механічних властивостей та суттєвому зниженні гідрофільності отриманих композитів.

Екструзія полімерної композиції на основі крохмалю та ПВС із додаванням 2 % лимонної кислоти визначена як ефективний метод одержання біорозкладних матеріалів із керованими реологічними та експлуатаційними властивостями. Оптимальне співвідношення компонентів та параметрів екструзійного процесу забезпечує стабільність переробки та формування матеріалів, перспективних для використання у пакувальній індустрії, медико-технічній сфері та екологічних проектах.

Окрім структурної цілісності, досліджувані системи продемонстрували високий ступінь гомогенізації фаз, що підтверджується аналізом динаміки смуг поглинання гідроксильних груп у діапазоні $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Встановлено, що варіація концентрації доданої кислоти (1 % та 2 %) дозволяє ефективно регулювати інтенсивність міжмолекулярних взаємодій. Це відкриває можливості для створення матеріалів із заданим рівнем експлуатаційної витривалості та контрольованою швидкістю біодеградації.

Таким чином, отримані результати підтверджують значний технологічний потенціал екструдованих композицій на основі сумішей крохмаль/ПВС/лимонна кислота як перспективної сировини для промислового виробництва екологічно безпечних пакувальних матеріалів та технічних виробів. Застосований методологічний підхід довів свою ефективність у прогнозуванні функціональних характеристик полімерних систем. Подальші дослідження будуть спрямовані на детальне вивчення реологічної поведінки розплавів, оптимізацію режимів екструзії та оцінку біодеградабельності композитів у реальних умовах експлуатації.

Список використаної літератури

1. Reddy N., Yang Y. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*. 2010. Vol. 118, Iss. 3. P. 702–711. doi:10.1016/j.foodchem.2009.05.050.
2. Mendoza A. J. The effect of citric acid on the properties of starch-based plastics. *Journal of Student Science and Technology*. 2015. Vol. 8, Iss. 3. P. 41–47. doi:10.13034/jsst.v8i3.67.
3. Shi R. et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol) blends. *Carbohydrate Polymers*. 2008. Vol. 74, Iss. 4. P. 763–770. doi:10.1016/j.carbpol.2008.04.045.
4. Tsou C.-H. et al. Synthesis and characterization of biodegradable starch-based composites. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017. Vol. 101, Iss. 1. 012018. doi:10.1088/1755-1315/101/1/012018.
5. García-Guzmán L. et al. Bio-Based Polymers: A Review on Starch-Based Materials and Their Use in Food Packaging. *Polysaccharides*. 2022. Vol. 3, Iss. 1. P. 136–177. doi:10.3390/polysaccharides3010007.
6. Olsson E. Effects of Citric Acid on Starch-Based Barrier Coatings. *Doctoral dissertation*. Karlstad University Studies, 2013.
7. Andrews B. A. K. Nonformaldehyde Cross-linking of Starch with Polycarboxylic Acids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1996. Vol. 35, Iss. 7. P. 2395–2398. doi:10.1021/ie950470f.
8. Coma V. et al. Edible antimicrobial films based on chitosan and methylcellulose with organic acid additives. *Carbohydrate Polymers*. 2002. Vol. 51, Iss. 1. P. 1–9. doi:10.1016/S0144-8617(02)00191-1
9. Zhou J., Tong J., Su X., Ren L. Hydrophobic starch-based biodegradable films modified by citric acid. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016. Vol. 91. P. 1186–1193. doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.06.082

10. Jiugao Y., Ning W., Xiaofei M. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch. *Starch/Stärke*. 2005. Vol. 57, Iss. 10. P. 494–504. doi:10.1002/star.200500423
11. Wang N., Yu J., Han C. Preparation and characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. *Polymers and Polymer Composites*. 2007. Vol. 15, Iss. 7. P. 545–552. doi:10.1177/096739110701500704

References

1. Reddy N., Yang Y. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*. 2010. Vol. 118, Iss. 3. P. 702–711. doi:10.1016/j.foodchem.2009.05.050
2. Mendoza A. J. The effect of citric acid on the properties of starch-based plastics. *Journal of Student Science and Technology*. 2015. Vol. 8, Iss. 3. P. 41–47. doi:10.13034/jsst.v8i3.67
3. Shi R. et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol) blends. *Carbohydrate Polymers*. 2008. Vol. 74, Iss. 4. P. 763–770. doi:10.1016/j.carbpol.2008.04.045
4. Tsou C.-H. et al. Synthesis and characterization of biodegradable starch-based composites. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017. Vol. 101, Iss. 1. 012018. doi:10.1088/1755-1315/101/1/012018
5. García-Guzmán L. et al. Bio-Based Polymers: A Review on Starch-Based Materials and Their Use in Food Packaging. *Polysaccharides*. 2022. Vol. 3, Iss. 1. P. 136–177. doi:10.3390/polysaccharides3010007
6. Olsson E. Effects of Citric Acid on Starch-Based Barrier Coatings. Doctoral dissertation. Karlstad University Studies, 2013.
7. Andrews B. A. K. Nonformaldehyde Cross-linking of Starch with Polycarboxylic Acids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1996. Vol. 35, Iss. 7. P. 2395–2398. doi:10.1021/ie950470f
8. Coma V. et al. Edible antimicrobial films based on chitosan and methylcellulose with organic acid additives. *Carbohydrate Polymers*. 2002. Vol. 51, Iss. 1. P. 1–9. doi:10.1016/S0144-8617(02)00191-1
9. Zhou J., Tong J., Su X., Ren L. Hydrophobic starch-based biodegradable films modified by citric acid. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016. Vol. 91. P. 1186–1193. doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.06.082
10. Jiugao Y., Ning W., Xiaofei M. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch. *Starch/Stärke*. 2005. Vol. 57, Iss. 10. P. 494–504. doi:10.1002/star.200500423
11. Wang N., Yu J., Han C. Preparation and characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. *Polymers and Polymer Composites*. 2007. Vol. 15, Iss. 7. P. 545–552. doi:10.1177/096739110701500704

Дата першого надходження статті до видання: 09.01.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 13.02.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті: 30.04.2026