



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Green Chemical Engineering: Soft Matter—Letter

## 容易断裂的可降解塑料

杨栩旭<sup>a,b</sup>, Jason Steck<sup>a</sup>, 杨加伟<sup>a</sup>, 王叶成<sup>a</sup>, 锁志刚<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> John A. Paulson School of Engineering and Applied Sciences, Kavli Institute for Bionano Science and Technology, Harvard University, Cambridge, MA 02138, USA

<sup>b</sup> State Key Laboratory of Fluid Power and Mechatronics System, Key Laboratory of Soft Machines and Smart Devices of Zhejiang Province, Department of Engineering Mechanics & Center for X-Mechanics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 30 August 2020

Revised 9 November 2020

Accepted 8 February 2021

Available online 27 April 2021

#### 关键词

可降解塑料

水解反应

pH值

裂纹扩展

### 摘要

可降解塑料可以在特定环境中发生降解反应。上述降解反应动态过程的表征，往往通过测量塑料的质量和力学强度随时间的变化来实现。然而在塑料受到非均质降解的情况下，以上表征方法所得到的结果具有不准确性。本文研究了一种非均质的降解过程：可降解塑料在化学和外力的共同作用下，其中的裂纹发生扩展。在外力作用下，裂纹被打开，裂纹尖端暴露于化学侵蚀作用下，使其扩展速率超过整体均质降解速率。本文以聚乳酸（PLA）降解中的裂纹扩展为研究对象。PLA是一种聚酯类塑料，包含可被水解的酯键。使用剪刀在PLA薄膜上引入初始裂纹，然后搭建装置将其撕裂，并用显微镜记录裂纹的扩展过程。最终发现在加载的能量释放率范围内，裂纹扩展速率对载荷的变化不敏感，但对湿度和pH值具有较高的敏感性。这些发现将有助于可降解塑料的发展，并在医疗行业和环境可持续发展方面具有重要意义。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

可降解塑料随着聚合物工业的兴起而被研制并得以快速发展，其在包装产业[1]、农业[2]和医药行业[3,4]得到广泛应用。它们被用来取代不可降解的塑料以减少环境污染[5]。可降解聚合物在包括臭氧[6]、水[7]、腐蚀性物质[8]、pH值[9]、酶[10]、机械载荷[11]和温度[12]等外界环境激励作用下，逐渐分解成低分子量聚合物链或小分子。塑料在降解的动态过程中必须同时满足一对相互冲突的基本需求，即功能性与可降解性。

降解的动态过程往往通过研究材料质量与力学强度随时间的变化来实现[13]。例如，将胶原材质的缝合线置于37 °C的酶溶液中，以此测量和表征其质量和强度（在一天后分别下降50%和10%）[14]。将聚（四氟乙烯）样品置于加热气流中，使其温度以10 °C·min<sup>-1</sup>的速率升高，以此测量和表征其质量，即在550 °C以下缓慢下降，当温度达到约600 °C时急剧下降[15]。上述表征方法在材料均质降解时保持其有效性，然而当塑料发生非均质降解时，这些表征方法所得的结果却具有误导性。事实上，材料的非均质降解更为普遍。例如，材料在较小的外力作用下，其裂纹型缺陷的扩展速率比整体降解速率

\* Corresponding author.

E-mail address: [suo@seas.harvard.edu](mailto:suo@seas.harvard.edu) (Z. Suo).

几个数量级[16]。上述情况中的裂纹扩展现象通常被称为腐蚀性断裂，其在金属、陶瓷和无机玻璃中已经得到了广泛的研究[17,18]。同时也有大量关于聚合物腐蚀性断裂的研究，也被称为环境应力断裂[19,20]。例如，弹性体中典型的天然橡胶因臭氧而开裂的现象就是一种环境应力断裂[6,21]。对于可降解塑料材料，已有关于其腐蚀断裂的理论和数值模拟研究[22,23]。然而，与可降解聚合物断裂有关的实验测试，直到近期才得以开展，并仅有关于聚酯类弹性体的研究[16]。由于不同的耗散机制，塑料材料具有与弹性体完全不同的断裂性能，可降解塑料的裂纹扩展与弹性体之间的相似性有待进一步研究确认。

聚酯类材料是在所有可降解塑料中应用最为广泛的一种。本文选择聚酯类材料中的聚乳酸（PLA）作为研究材料。首先利用剪刀在PLA薄膜上制造初始裂纹，然后搭建装置将其撕裂，并用显微镜记录裂纹的扩展过程，最终发现在加载的能量释放率范围内，裂纹扩展速率对载荷的变化不敏感，却对湿度和pH值具有较高的敏感性。考虑塑料材料的表面不可避免地包含裂纹型缺陷，且塑料在许多应用场景中需要长期承受载荷，因此可降解塑料中的裂纹因外力与化学作用而发生扩展的现象具有普遍性。本文将总结各种可降解聚合物中裂纹扩展的现象。这些裂纹的扩展将极大地影响材料降解的动态过程。当在患者体内使用可降解塑料时，裂纹的扩展可能会使塑料碎裂成颗粒，从而可能导致医疗并发症，其结

果有时甚至是致命性的。

## 2. 材料与方法

PLA是一种热塑性聚酯，由乳酸缩聚或丙交酯开环聚合制成。PLA及其共聚物具有生物相容性并可被生物体吸收，因此跻身于医疗和商业应用的前沿[24]。PLA链由缩聚的乳酸单元组成，并由酯键连接。即使不受外力，PLA在有水的环境中，其链中的酯键也将与水分子反应形成羧酸和醇端基，使一条长链变成两条具有自由端的聚合物链[图1(a)] [25–27]。这种水解反应可以发生于多条链上的多个酯键位点，从而形成大量接枝于分子网络中的悬挂链与可自由移动的短链。悬挂链和可自由移动的短链不能承受载荷，从而降低了PLA的力学性能。当自由运动的短链从PLA中扩散出来时，其质量将发生损失。

本文假设水解反应的速率在裂纹前端比在其他位置更快。即使只承受一个很小的载荷，PLA的裂纹前端都将发生应力集中。裂纹前端的酯键将与环境中的水分子发生反应，形成两条具有自由端的链，从而使PLA失去承载能力，使裂纹向前扩展[图1(b)]。

本文采用撕裂试验对水解过程中的裂纹扩展进行了研究。首先使用剪刀沿PLA薄膜（ClearBags, Model GC3X5）的中线引入一条长度为10 mm的裂纹，PLA样品的整体尺寸为50 mm × 100 mm × 40 μm。将具有裂纹的

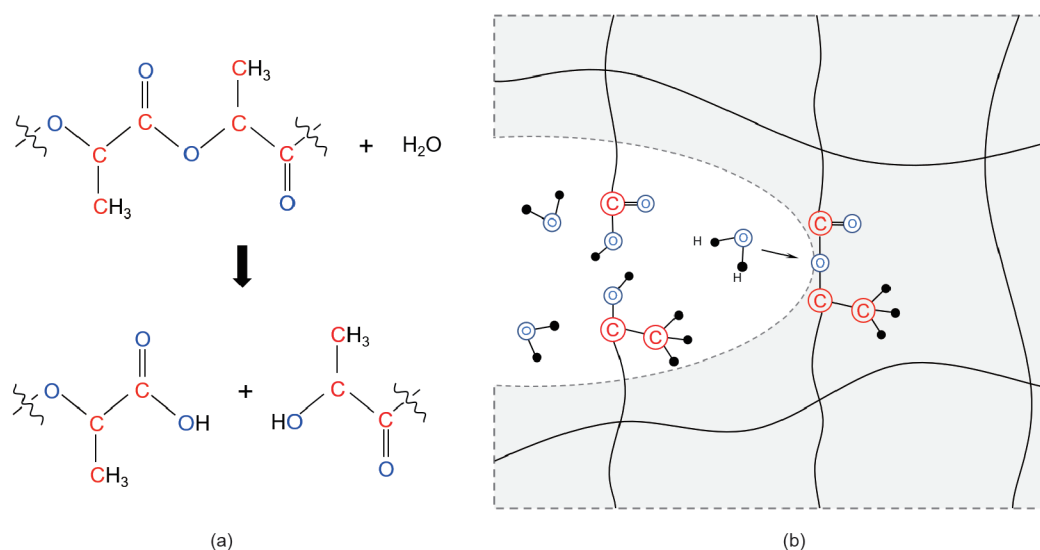


图1. 可降解塑料PLA的水解示意图。(a) PLA聚合物链中的酯键被水解成羧酸和醇端基，形成两条具有自由端的聚合物链；(b) 在PLA的裂纹前端，酯键的水解使裂纹进一步扩展。

PLA薄膜固定在密闭的环境箱中，其中有裂纹的一端通过双面胶带水平固定于环境箱的顶部，另一端通过悬挂重物进行恒力加载[图2(a)]。通过将整个样品置于干燥的空气（氧化钙颗粒控制下的湿度为5%）中，或浸泡于溶液中，控制环境箱中的湿度与pH值（去离子的纯水的pH=7，0.01 mol·L<sup>-1</sup>盐酸溶液的pH=2，0.01 mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钠溶液的pH=12，1 × 10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钠溶液的pH=9）。通过悬挂重物所加载的能量释放率由 $G = W/t$ 计算，其中 $W$ 为悬挂物体产生的重力， $t$ 为PLA薄膜的厚度（在本文的测试中，薄膜厚度保持为40 μm）。通过拉伸机（Instron 3342，100 N压力传感单元）以10 mm·min<sup>-1</sup>的加载速率进行撕裂测试，获得PLA薄膜的断裂韧性为1500 J·m<sup>-2</sup>。在这种高速率的撕裂情况下，聚合物链的断裂完全由外力所致，不受水解作用的影响。为了测试力学和化学共同作用下的裂纹断裂，加载于PLA薄膜上的能量释放率始终低于其断裂韧性，从而使裂纹扩展速率极慢。酯键在此过程中通过水解发生断裂。实验中所采用的环境箱由透明材料组成，通过光学显微镜（Celestron, 5 MP）可以从顶部记录裂纹的扩展情况[图2(b)]，并通过相机每隔特定时间对裂纹进行拍照记录。在一次测试中，将PLA薄膜浸入pH=12的碱性溶液中，其上裂纹在10 min内扩展了4.5 mm [图2(c)]。

### 3. 结果与讨论

本文首先研究外加载荷对裂纹扩展的影响。将PLA薄膜固定在环境箱中，施加不同大小的载荷，并将其浸入氢氧化钠溶液（pH=12）中。在不同载荷作用下，记录裂纹扩展长度与时间的关系[图3(a)]。在各种载荷作用下，裂纹长度随时间而增长，在20 min内生长4~8 mm。在相同的时间内，载荷的增大对裂纹扩展的大小几乎不产生影响。由裂纹扩展长度随时间变化的曲线斜率可以进一步计算裂纹扩展速率为7.59 (± 3.48) × 10<sup>-6</sup> m·s<sup>-1</sup>，其不受外加载荷的影响。本文还测试了不同pH值环境箱中的裂纹扩展速率，发现在特定的pH值环境中，裂纹扩展速率仍然对外加载荷不敏感，但pH值较低的环境中的裂纹扩展速率较pH值较高的环境中的低[图3(b)]。在pH值较低的环境中，裂纹扩展速率的变化幅度接近一个数量级。这个大范围的变化幅度源于极度缓慢的裂纹扩展速率引起的测量误差。在极度缓慢的裂纹扩展情况下，裂纹需要数小时才能传播一个像素点的距离并被检测记录，由此所产生的误差较大。因此在本文的测量中，当pH < 12时，裂纹扩展速率可能对外加载荷具有一定的敏感性，但其因载荷变化所造成的

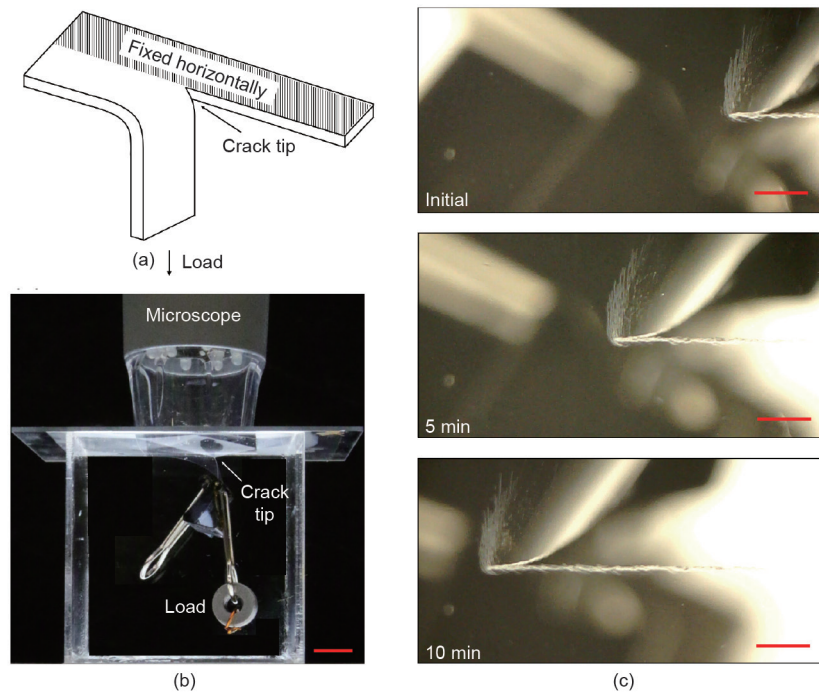


图2. PLA撕裂试验。(a) 撕裂试验示意图；(b) 撕裂试验装置。将PLA薄膜置于保湿的环境箱中，通过悬挂重物施加恒力载荷，然后通过光学显微镜记录裂纹的扩展过程；(c) 在pH=12的碱性溶液中，裂纹在10 min内扩展了4.5 mm，裂纹长度随时间均匀生长。(b) 图的比例尺为1 cm；(c) 图的比例尺为1 mm。



变化幅度小于本文测试的误差幅度。

接下来研究湿度对裂纹扩展的影响。能够与裂纹尖端接触并发生水解反应的水分子数量对降解的动态过程起决定性作用。为了验证上述观点,本文在相对湿度为5%的干燥空气或纯水中进行实验测试(加载的能量释放率为 $1200 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ )。实验结果表明:在干燥空气中,裂纹扩展速率比在纯水中要慢得多。在干燥空气中,经过一周时间,裂纹生长约 $0.2 \text{ mm}$ ;在纯水中,裂纹在2 d中生长约 $0.25 \text{ mm}$ (图4)。裂纹在空气中扩展与时间的关系并不是完全线性的。造成这种非线性原因尚不清楚,但整体数据点与线性关系的偏差在可接受的范围内。将裂纹扩展长度视为与时间呈线性关系,并以线性拟合的斜率记为平均裂纹扩展速率。平均裂纹扩展速率在纯水中为 $1.15 \times 10^{-9} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,在干燥空气中为 $3.38 \times 10^{-10} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。该实验证实了酯键的水解在PLA的降解过程中起主导作用。

PLA的降解动态过程同时也可能取决于外界pH值

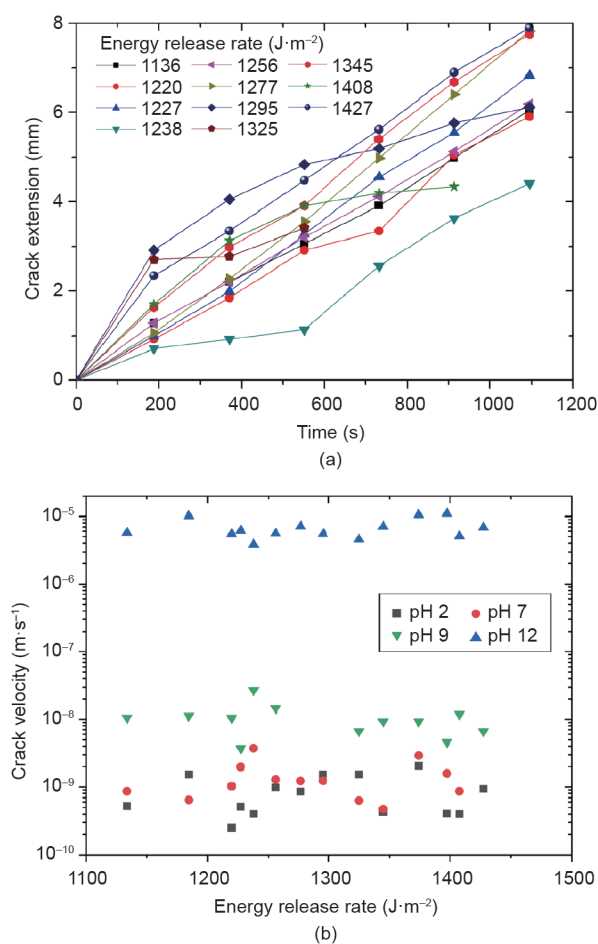


图3. 载荷与pH值对裂纹扩展的影响。(a)将PLA薄膜浸在pH = 12环境中,并施加不同载荷(能量释放率:  $1100\sim 1450 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ),裂纹长度随时间而增长;(b)不同pH值的溶液中裂纹扩展速率与能量释放率的关系。

[28,29]。较高的pH值溶液具有丰富的氢氧根离子,可以作为加速水解反应的催化剂,从而加快裂纹扩展的速率。要验证这一观点,本文在不同的pH值溶液中对PLA薄膜进行实验测试(加载的能量释放率为 $1100\sim 1450 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ),并记录裂纹扩展长度与时间的关系(图5)。裂纹扩展速率随pH值升高而升高,当pH = 2时,裂纹经过6 h扩展了 $0.175 \text{ mm}$ ,而当pH = 12时,裂纹在15 min内扩展了 $7 \text{ mm}$ 。将平均裂纹扩展量除以时间计算获得平均裂纹扩展速率。裂纹扩展速率随着pH值的变化发生几个数量级的变化[图3(b)]。结果显示,在pH = 2的溶液中,裂纹扩展速率为 $4.1 \times 10^{-10} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,而在pH = 12溶液中,裂纹扩展速率为 $6.7 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,两者相差约4个数量级。

对比实验结果可以发现,当PLA受到低于其断裂韧性的载荷时,其中的裂纹扩展速率远超其整体被侵蚀的速率。据已有文献[30]报道,在不受外加载荷的情况下,PLA可以通过表面侵蚀或整体侵蚀而进行降解。在高pH环境中,PLA通过表面侵蚀降解,而在低pH环境中,PLA通过整体侵蚀降解。文献[30]指出,一个高度为 $12.5 \text{ mm}$ 、直径为 $1.4 \text{ mm}$ 的圆柱形PLA样品在pH > 13的环境中浸泡50 h后,整体质量损失了55%。本研究利用上述实验结果来估算高pH环境中的整体侵蚀速率。初始样品的表面积为 $58.06 \text{ mm}^2$ ,体积为 $19.24 \text{ mm}^3$ 。计算获得的质量损失对应的体积损失为 $10.58 \text{ mm}^3$ 。上述体积损失相当于一层厚度为 $0.18 \text{ mm}$ 的PLA被侵蚀。数据表明,侵蚀过程与时间近似呈线性关系。因此,可以估算侵蚀速率约为 $1.01 \times 10^{-9} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。低pH环境中的侵蚀速率可以用自然环境中PLA的表面降解速率来表示[31]。在海洋环境中,PLA的表面降解速率被报道为 $2.38 \times 10^{-13} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [32]。考虑海水

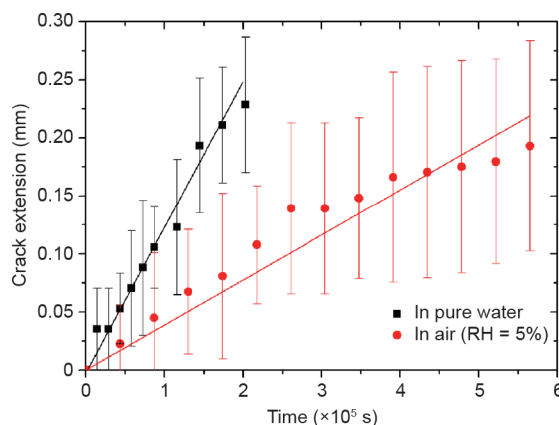


图4. 湿度对裂纹扩展的影响。PLA薄膜在相对湿度为5%的干燥空气或纯水中承受约 $1200 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 的载荷。裂纹扩展量与时间的关系。每个数据点代表10~12个样本的平均值,误差棒代表整体数据的标准差。

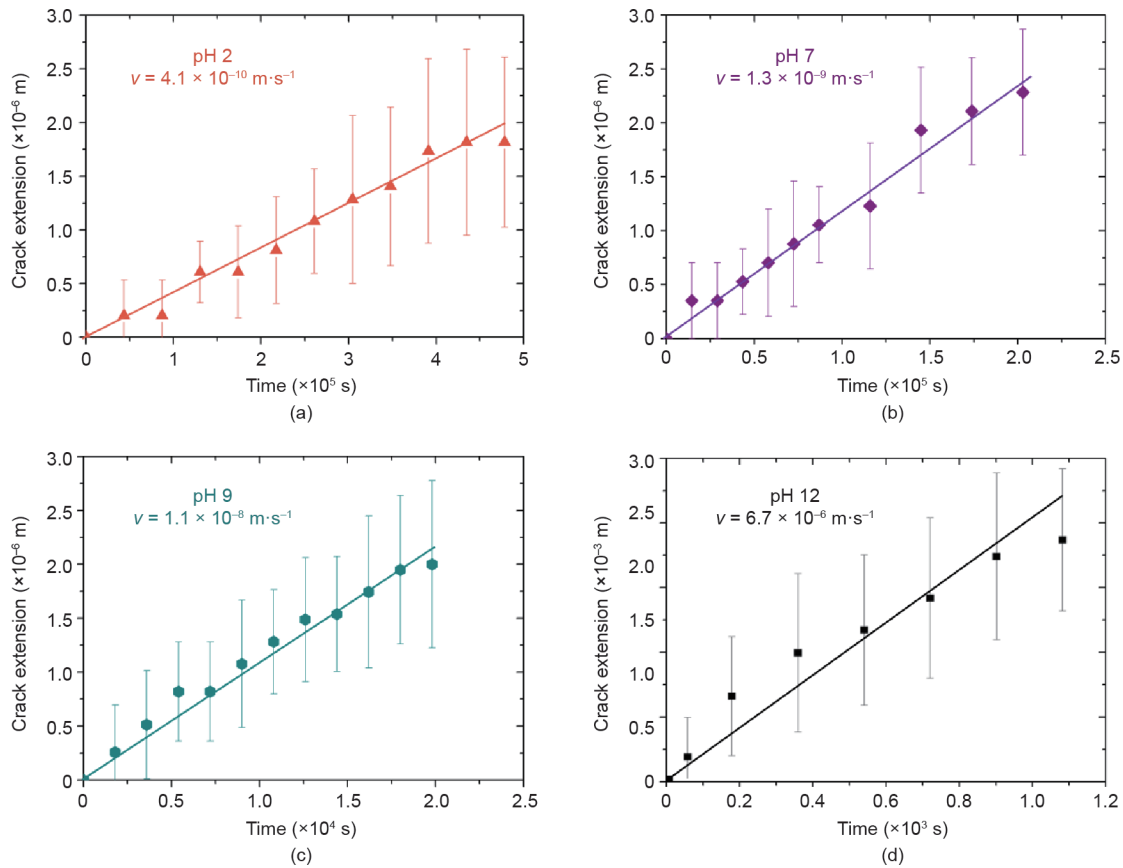


图5. 不同pH值环境中裂纹扩展长度与时间的关系。每个数据点代表10~12个样品的平均值，误差棒代表整体数据的标准差。

的pH值介于7.6~8.4，将上述PLA表面降解速率与本文实验测得的pH = 7和pH = 9时的裂纹扩展速率进行比较。对比发现：在pH = 12的环境中，裂纹扩展速率比pH > 13的环境下估算的整体侵蚀速率快1000倍以上。在pH = 7和pH = 9的环境中，裂纹扩展速率分别比海洋中PLA的表面侵蚀速率快4~5个数量级。考虑到裂纹扩展速率和侵蚀速率之间巨大的差异，可以认为裂纹扩展过程中的非均质降解与块状材料整体降解遵循不同的力学机制。

本文在此提出一种裂纹扩展过程中的非均质降解与块状材料整体降解差异化的可能诱因。当PLA表面的聚合物链被水解后，悬挂链和可自由移动的短链形成的聚合物碎片无法承受外力载荷，但仍不被溶解[29,33]。平滑表面上的聚合物碎片的位置落后于水分扩散到达的区域，因此阻碍水分子扩散到未水解的PLA链段处[图6 (a)]。然而，在外加载荷的作用下，在裂纹前端形成应力集中，破坏聚合物碎片层，从而为水分子到达下面的PLA表面形成通道[图6 (b)]。一旦加载的载荷足以使聚合物碎片层破坏，由裂纹扩展引起的非均质降解速率将显著增加，远远快于块状材料整体降解的速率。进一步增大载荷可以拓宽水分子到达裂纹尖端的路径，改变水解反应的能量势阱，但在

本文测试的载荷范围内，水解反应能量势阱的改变对非均质降解速率的影响可以忽略不计。通过我们的测试，可以观察到虽然PLA薄膜因裂纹扩展而断裂成两条，却仍然以块状材料的形式存在。

本文测量得到的裂纹扩展速率对外加载荷不敏感，但仅限于能量释放率处于 $1100\sim 1450 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 的载荷。对于超出此范围的载荷，可能存在载荷敏感性。例如，在到达载荷不敏感状态之前，已有研究观察到可降解的聚(癸二酸甘油)弹性体存在短暂的裂纹扩展的载荷敏感区[16]。同样地，在有机和无机混合的高分子网络材料中，其裂纹前端的能量耗散区对外界环境有一定的阻隔作用，在该类材料中也能够同时观测到载荷敏感区和不敏感区[34]。PLA在外力加载作用下因水解而发生断裂的微观机制可能涉及聚合物的结晶度、pH值和外加载荷大小等因素，本文对相关的内容不再进行深入探讨。

脂肪族聚酯类材料是目前应用最广泛的环保型塑料[35]，包括PLA、聚己内酯(PCL)、聚羟基丁酸(PHB)和聚乙醇酸(PGA)。所有的聚酯都可以因酯键水解而降解。因此，可以预计其他脂肪族聚酯类材料也会像PLA一样，在外加载荷和水分子的共同作用下发生裂纹扩展。现

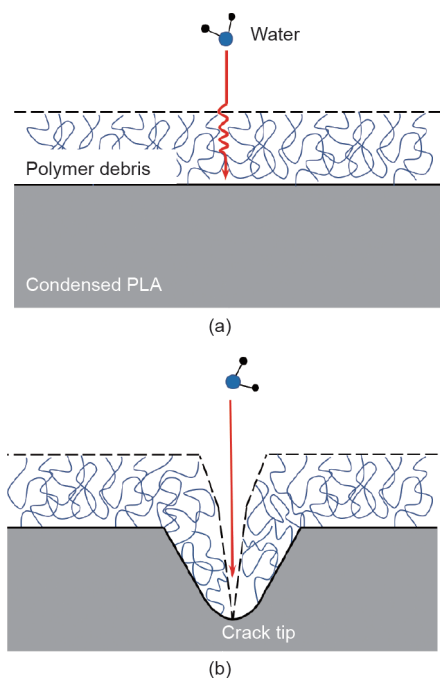


图6. 块状材料整体均匀降解与裂纹扩展过程中的非均匀降解。(a) 一个水分子必须通过聚合物碎片层才能到达未降解的PLA表面；(b) 在裂纹前端，聚合物碎片层被破坏，一个水分子很容易到达下面未降解的PLA表面。

实生活中，在将聚乙烯对苯二甲酸乙二醇酯（PET）纤维材料植入机体后，观察到了与加载方向相关的裂纹现象，表明其发生了应力腐蚀开裂[36]。此外，水解反应型降解在除聚酯类材料外的各种塑料中也被广泛观察到，如多糖中糖苷键的水解[37,38]和聚氨酯中氨酯键的水解[39,40]。与此同时，未被归类为可降解的材料，如聚二甲基硅氧烷，在外加载荷的作用下同样表现出了水解导致的裂纹扩展现象[41]。不同的化学腐蚀机制可以导致降解过程中不同的动态性能。进一步来说，由于裂纹扩展速率与分子间键的断裂相对应，所以可以通过测试亚临界状态下材料裂纹的扩展来表征材料降解过程中的能量状态[41]。

#### 4. 结论

综上所述，本文研究了PLA因水解反应而发生裂纹扩展的现象。通过实验证实了假设：当PLA受到一个大小不至于导致其快速断裂的外加载荷时，PLA中的裂纹扩展速率超过了块状材料均匀降解的速率。裂纹扩展速率对所施加载荷的大小不敏感，但对湿度和pH值具有敏感性。本文还提出了裂纹扩展过程中的非均质降解速率与块状材料整体降解速率之间巨大差异的相关诱因。研究结果表明，其他通过水解反应降解的塑料也会受到裂纹扩展的影响，

其相关现象有待进一步研究。由于水解导致的裂纹扩展将会导致可降解塑料的过早失效与断裂。对于用于包装产业和医药行业的可降解塑料，要求在整个使用期间具有精确的力学性能，但是在其断裂为碎片后，可能导致微型塑料污染以及医疗应用过程中的并发症（如无菌性松动等）。此外，正在开发的一些可回收与自修复的材料虽然不会通过水解反应被降解，但仍可能遭受应力腐蚀，如具有动态的共价二硫键[42]或可降解的硅基醚单体[43]的材料。由于裂纹扩展速率与分子间键的断裂相对应，因此可以通过测试亚临界状态下材料裂纹的扩展来表征材料降解过程中的能量状态。本文以裂纹扩展为研究对象，为研究降解过程提供了一条新的方法。在该研究方法的推动下，我们已经开始开发能够抵抗水解反应引起的裂纹增长的可降解聚合物。总之，这一系列的工作将有助于开发功能基团不限于酯键和降解机制不限于水解反应的可降解聚合物，以促进医学研究应用和环境的可持续性发展。

#### 致谢

本研究在哈佛大学开展，得到了美国国家自然科学基金：材料科学与工程研究中心（National Science Foundation: Materials Research Science and Engineering Centers）（DMR-2011754）的支持。杨栩旭在国家留学基金管理委员会的资助下于哈佛大学进行学术访问。Jason Steck获得美国国家科学基金会研究生研究基金（DGE1745303）的支持。

#### Compliance with ethics guidelines

Xuxu Yang, Jason Steck, Jiawei Yang, Yecheng Wang, and Zhigang Suo declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

#### References

- [1] Siracusa V, Rocculi P, Romani S, Dalla RM. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends Food Sci Technol* 2008;19(12):634–43.
- [2] Kyrikou I, Briassoulis D. Biodegradation of agricultural plastic films: a critical review. *J Polym Environ* 2007;15(2):125–50.
- [3] Sabir MI, Xu X, Li L. A review on biodegradable polymeric materials for bone tissue engineering applications. *J Mater Sci* 2009;44(21):5713–24.
- [4] Chu CC, von Fraunhofer JA, Greisler HP, editors. *Wound closure biomaterials and devices*. Boca Raton: CRC Press; 1996.
- [5] Ren X. Biodegradable plastics: a solution or a challenge? *J Clean Prod* 2003;11(1):27–40.
- [6] Suzuki J. Study on ozone treatment of water-soluble polymers. I. Ozone

- degradation of polyethylene glycol in water. *J Appl Polym Sci* 1976;20 (1):93–103.
- [7] Li S. Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids. *J Biomed Mater Res* 1999;48(3):342–53.
- [8] Raghavan D. Characterization of biodegradable plastics. *Polym Plast Technol Eng* 1995;34(1):41–63.
- [9] Singh BK, Walker A, Morgan JAW, Wright DJ. Effects of soil pH on the biodegradation of chlorpyrifos and isolation of a chlorpyrifos-degrading bacterium. *Appl Environ Microbiol* 2003;69(9):5198–206.
- [10] Bisaria VS, Ghose TK. Biodegradation of cellulosic materials: substrates, microorganisms, enzymes and products. *Enzyme Microb Technol* 1981;3 (2):90–104.
- [11] Guo M, Chu Z, Yao J, Feng W, Wang Y, Wang L, et al. The effects of tensile stress on degradation of biodegradable PLGA membranes: a quantitative study. *Polym Degrad Stab* 2016;124:95–100.
- [12] Atlas RM. Effects of temperature and crude oil composition on petroleum biodegradation. *Appl Microbiol* 1975;30(3):396–403.
- [13] Singh B, Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym Degrad Stab* 2008;93(3):561–84.
- [14] Okada T, Hayashi T, Ikada Y. Degradation of collagen suture in vitro and in vivo. *Biomaterials* 1992;13(7):448–54.
- [15] Genieva SD, Vlaev LT, Atanassov AN. Study of the thermooxidative degradation kinetics of poly (tetrafluoroethene) using iso-conversional calculation procedure. *J Therm Anal Calorim* 2010;99(2):551–61.
- [16] Shi M, Steck J, Yang X, Zhang G, Yin J, Suo Z. Cracks outrun erosion in degradable polymer. *Extreme Mech Lett* 2020;40:100978.
- [17] Wiederhorn SM, Bolz LH. Stress corrosion and static fatigue of glass. *J Am Ceram Soc* 1970;53(10):543–8.
- [18] Speidel MO. Stress corrosion cracking of aluminum alloys. *Metall Trans A Phys Metall Mater Sci* 1975;6(4):631–51.
- [19] Wright DC. Environmental stress cracking of plastics. Shrop Shire: iSmithers Rapra Publishing; 1996.
- [20] Robeson LM. Environmental stress cracking: a review. *Polym Eng Sci* 2013;53 (3):453–67.
- [21] Braden M, Gent AN. The attack of ozone on stretched rubber vulcanizates. I. The rate of cut growth. *J Appl Polym Sci* 1960;3(7):90–9.
- [22] Choi BH, Chudnovsky A, Sehanobish K. Stress corrosion cracking in plastic pipes: observation and modeling. *Int J Fracture* 2007;145(1):81–8.
- [23] Ge H, Le JL, Mantell SC. Numerical modeling of stress corrosion cracking of polymers. *Eng Fract Mech* 2016;160:199–212.
- [24] Masutani K, Kimura Y. PLA synthesis. From the monomer to the polymer. In: Jiménez A, Peltzer M, Ruseckaite R, editors. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2015. p. 1–36.
- [25] Kulkarni RK, Moore EG, Hegyeli AF, Leonard F. Biodegradable poly(lactic acid) polymers. *J Biomed Mater Res* 1971;5(3):169–81.
- [26] Siparsky GL, Voorhees KJ, Miao F. Hydrolysis of polylactic acid (PLA) and polycaprolactone (PCL) in aqueous acetonitrile solutions: autocatalysis. *J Environ Polym Degrad* 1998;6(1):31–41.
- [27] Vert M, Mauduit J, Li S. Biodegradation of PLA/GA polymers: increasing complexity. *Biomaterials* 1994;15(15):1209–13.
- [28] Van Nostrum CF, Veldhuis TFJ, Bos GW, Hennink WE. Hydrolytic degradation of oligo (lactic acid): a kinetic and mechanistic study. *Polymer* 2004;45 (20):6779–87.
- [29] Lazzari S, Codari F, Storti G, Morbidelli M, Moscatelli D. Modeling the pH dependent PLA oligomer degradation kinetics. *Polym Degrad Stab* 2014;110:80–90.
- [30] Von Burkersroda F, Schedl L, Göpferich A. Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion. *Biomaterials* 2002;23(21):4221–31.
- [31] Chamas A, Moon H, Zheng J, Qiu Y, Tabassum T, Jang JH, et al. Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustain Chem Eng* 2020;8 (9):3494–511.
- [32] Pelegrini K, Donazzolo I, Brambilla V, Coulon Grisa AM, Piazza D, Zattera AJ, et al. Degradation of PLA and PLA in composites with triacetin and buriti fiber after 600 days in a simulated marine environment. *J Appl Polym Sci* 2016;133 (15):43290.
- [33] Göpferich A. Polymer bulk erosion. *Macromolecules* 1997;30(9):2598–604.
- [34] Ding Y, Xiao Q, Dauskardt RH. Molecular design of confined organic network hybrids with controlled deformation rate sensitivity and moisture resistance. *Acta Mater* 2018;142:162–71.
- [35] Albertsson AC, Hakkarainen M. Designed to degrade. *Science* 2017;358 (6365):872–3.
- [36] Rahman M. Degradation of polyesters in medical applications. In: Saleh HEDM, editor. *Polyester*. Rijeka: InTech; 2012. p. 99–132.
- [37] Mansfield SD, Meder R. Cellulose hydrolysis—the role of monocomponent cellulases in crystalline cellulose degradation. *Cellulose* 2003;10(2):159–69.
- [38] Warren RA. Microbial hydrolysis of polysaccharides. *Annu Rev Microbiol* 1996;50(1):183–212.
- [39] Schollenberger CS, Stewart FD. Thermoplastic polyurethane hydrolysis stability. *J Elastomers Plast* 1971;3(1):28–56.
- [40] Stokes K, McVenes R, Anderson JM. Polyurethane elastomer biostability. *J Biomater Appl* 1995;9(4):321–54.
- [41] Yang X, Yang J, Chen L, Suo Z. Hydrolytic crack in a rubbery network. *Extreme Mech Lett* 2019;31:100531.
- [42] Canadell J, Goossens H, Klumperman B. Self-healing materials based on disulfide links. *Macromolecules* 2011;44(8):2536–41.
- [43] Shieh P, Zhang W, Husted KEL, Kristufek SL, Xiong B, Lundberg DJ, et al. Cleavable comonomers enable degradable, recyclable thermoset plastics. *Nature* 2020;583(7817):542–7.