

Review Penuaan Hidrolitik pada Poliester Alifatik Biodegradabel: Mekanisme, Perubahan Struktur, dan Prediksi Umur Pakai Berbasis Arrhenius

Desi Budi Ariani, Via Siti Masluhah*

Teknik Kimia Polimer, Politeknik STMI Jakarta, Jakarta

*Koresponden email: viasitimasluhah@stmi.ac.id

Diterima: 10 Agustus 2026

Disetujui: 16 Agustus 2026

Abstract

Biodegradable aliphatic polyesters, including polylactic acid (PLA), poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA), poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), and poly(ϵ -caprolactone) (PCL), are increasingly used in packaging and biomedical applications because of their biodegradability and biocompatibility. This review discusses Arrhenius-based lifetime prediction for biodegradable aliphatic polyesters subjected to hydrolytic ageing. Relevant studies were analyzed to examine hydrolytic degradation mechanisms, structural evolution, characterization techniques, end-of-life criteria, and the application of Arrhenius-based lifetime prediction for biodegradable aliphatic polyesters. The review highlights the sequential relationship between water diffusion, ester hydrolysis, chain scission, molecular weight reduction, crystallinity evolution, chemical structure changes, and deterioration of mechanical properties. Furthermore, it compares the degradation parameters commonly used during hydrolytic ageing, including molecular weight, crystallinity, chemical structure, tensile properties, and molecular weight. It also discusses their respective parameter roles as degradation indicators, end-of-life criteria, or kinetic parameters in Arrhenius-based lifetime prediction. This review provides an integrated perspective linking degradation mechanisms, structural evolution, and mechanical failure to support more reliable lifetime prediction of biodegradable aliphatic polyesters using the Arrhenius approach.

Keywords: *biodegradable aliphatic polyesters, hydrolytic degradation, arrhenius model, accelerated ageing, lifetime prediction*

Abstrak

Poliester alifatik biodegradable, meliputi *polylactic acid* (PLA), *poly(lactic-co-glycolic acid)* (PLGA), *poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)* (PHBV), dan *poly(ϵ -caprolactone)* (PCL), semakin banyak digunakan pada bidang kemasan dan biomedis karena memiliki sifat biodegradabel dan biokompatibel. Review ini membahas prediksi umur pakai poliester alifatik biodegradable berbasis model Arrhenius pada kondisi penuaan hidrolitik. Berbagai literatur dianalisis untuk mengkaji mekanisme degradasi hidrolitik, evolusi struktur material, teknik karakterisasi, kriteria akhir masa pakai, dan penerapan model Arrhenius dalam prediksi umur pakai untuk poliester alifatik biodegradable. Hasil telaah menunjukkan adanya hubungan berurutan antara difusi air, hidrolisis ikatan ester, chain scission, penurunan berat molekul, perubahan kristalinitas, perubahan struktur kimia, dan penurunan sifat mekanik. Selain itu, review ini membandingkan berbagai parameter yang digunakan selama degradasi hidrolitik, seperti berat molekul, kristalinitas, struktur kimia, sifat tarik, dan berat molekul. Review ini juga membahas peran parameter sebagai indikator degradasi, kriteria akhir masa pakai, dan parameter kinetika dalam prediksi umur pakai berbasis Arrhenius. Review ini memberikan perspektif terpadu yang menghubungkan mekanisme degradasi, evolusi struktur material, dan kegagalan mekanik sebagai dasar untuk meningkatkan keandalan prediksi umur pakai poliester alifatik biodegradable berbasis model Arrhenius.

Kata Kunci: *poliester alifatik biodegradable, degradasi hidrolitik, model arrhenius, accelerated ageing, prediksi umur pakai*

1. Pendahuluan

Poliester alifatik biodegradable adalah kelompok polimer yang banyak digunakan pada aplikasi dengan masa pakai terbatas, terutama di bidang kemasan pangan dan medis [1], [2]. Kelompok material tersebut banyak digunakan karena sifatnya yang biokompatibel dan dapat mengalami degradasi setelah menyelesaikan fungsinya. Karakteristik utama kelompok poliester ini adalah keberadaan ikatan ester pada rantai utama yang rentan terhadap reaksi hidrolisis sehingga menyebabkan penurunan berat molekul secara

bertahap sebelum akhirnya diikuti oleh penurunan sifat mekanik [3], [4], [5]. Meskipun memiliki kemampuan terdegradasi, umur pakai poliester biodegradable harus tetap dapat diprediksi sesuai dengan kebutuhan aplikasinya. Pada aplikasi kemasan, material diharapkan mampu mempertahankan sifat mekanik selama masa pakainya, sedangkan pada aplikasi biomedis, degradasi harus berlangsung secara terkendali agar material tetap mampu menjalankan fungsinya sebelum terdegradasi. Oleh karena itu, prediksi umur pakai (*lifetime prediction*) menjadi salah satu aspek penting dalam pengembangan dan pemilihan poliester biodegradable. Prediksi tersebut bertujuan untuk memperkirakan waktu ketika material tidak lagi mampu memenuhi fungsi yang dipersyaratkan pada kondisi penggunaan. Prediksi tersebut dapat menjadi dasar dalam perancangan material, penentuan masa pakai, dan evaluasi kinerja pada berbagai aplikasi.

Berbagai pendekatan telah dikembangkan untuk memprediksi umur pakai polimer *biodegradable*, namun *accelerated ageing* yang dikombinasikan dengan model Arrhenius adalah metode yang paling banyak digunakan karena mampu mempercepat proses degradasi dan mengekstrapolasi umur pakai pada kondisi penggunaan sebenarnya. Dalam pendekatan ini, terlebih dahulu ditetapkan suatu kriteria akhir umur pakai (*end-of-life criterion*), yaitu parameter yang merepresentasikan batas ketika material tidak lagi memenuhi fungsi yang dipersyaratkan. Parameter tersebut dapat berupa retensi sifat mekanik, berat molekul kritis, dan lain-lain, bergantung pada jenis material dan aplikasi yang ditinjau [6], [7], [8]. Selanjutnya, waktu yang dibutuhkan hingga parameter tersebut mencapai nilai ambang pada berbagai temperatur digunakan untuk menyusun plot Arrhenius dan memprediksi umur pakai pada temperatur penggunaan [4], [9], [10].

Beberapa review sebelumnya telah membahas mekanisme degradasi dan prediksi umur pakai polimer biodegradable secara umum, termasuk degradasi hidrolitik, enzimatik, fotodegradasi, dan degradasi lingkungan [4]. Namun, belum banyak review yang secara khusus mengevaluasi penerapan model Arrhenius pada poliester alifatik biodegradable yang mengalami degradasi hidrolitik, terutama dalam menghubungkan mekanisme degradasi, perubahan struktur material, dan penentuan kriteria akhir umur pakai untuk memprediksi umur pakai selama penuaan hidrolitik. Selain itu, penggunaan parameter kegagalan yang berbeda-beda, seperti retensi sifat mekanik maupun berat molekul, menyebabkan hasil prediksi umur dari berbagai penelitian sulit dibandingkan secara langsung.

Berdasarkan kondisi tersebut, review ini bertujuan untuk menyajikan analisis mengenai prediksi umur pakai poliester alifatik biodegradable berbasis model Arrhenius dengan batasan pada degradasi hidrolitik. Review ini membahas hubungan antara mekanisme degradasi hidrolitik, perubahan struktur material yang meliputi penurunan berat molekul, perubahan kristalinitas, dan perubahan struktur kimia, dan dampaknya terhadap sifat mekanik sebagai kriteria akhir umur pakai. Berbeda dengan review sebelumnya yang membahas berbagai mekanisme degradasi secara umum, artikel ini berfokus pada penerapan model Arrhenius selama penuaan hidrolitik (*hydrolytic ageing*) dan menyajikan kerangka konseptual yang menghubungkan degradasi hidrolitik, degradasi struktur polimer, dan kegagalan mekanik untuk mendukung prediksi umur pakai poliester alifatik biodegradable berbasis Arrhenius.

2. Metode Penelitian

Review ini disusun melalui penelusuran literatur terhadap artikel ilmiah peer-reviewed yang dipublikasikan pada berbagai basis data jurnal. Review ini secara khusus difokuskan pada prediksi umur pakai poliester alifatik biodegradable berbasis model Arrhenius pada kondisi penuaan hidrolitik (*hydrolytic ageing*). Penelusuran literatur dilakukan menggunakan kombinasi beberapa kata kunci, yaitu "*biodegradable aliphatic polyester*", "*polylactic acid (PLA)*", "*poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA)*", "*poly(ϵ -caprolactone) (PCL)*", "*poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)*", "*hydrolytic degradation*", "*hydrolytic ageing*", "*accelerated ageing*", "*Arrhenius model*", "*Arrhenius equation*", "*lifetime prediction*", "*service life prediction*", "*molecular weight*", "*chain scission*", "*mechanical properties*", dan "*end-of-life criterion*".

Artikel yang dipilih dalam review ini adalah artikel yang membahas poliester alifatik biodegradable dan mengevaluasi proses degradasi pada kondisi penuaan hidrolitik (*hydrolytic ageing*). Selain itu, artikel harus menerapkan model Arrhenius atau analisis kinetika berbasis Arrhenius untuk memprediksi umur pakai material. Studi yang dipilih juga melaporkan mekanisme degradasi yang didukung oleh karakterisasi struktur maupun sifat mekanik dan berat molekul, seperti *Size Exclusion Chromatography/Gel Permeation Chromatography* (SEC/GPC), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), *X-ray Diffraction* (XRD), dan *tensile testing*. Selain itu, artikel yang disertakan menyajikan data kuantitatif mengenai kinetika degradasi, energi aktivasi, kriteria akhir umur pakai (*end-of-life criterion*), dan hasil prediksi umur pakai. Artikel yang hanya membahas degradasi enzimatik, foto-

oksidasi, pengomposan (*composting*), penguburan dalam tanah (*soil burial*), atau metode prediksi umur pakai yang tidak menggunakan model Arrhenius tidak dimasukkan dalam kajian ini.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Degradasi Hidrolitik sebagai Mekanisme Utama Degradasi Poliester Alifatik Biodegradable

Degradasi hidrolitik adalah mekanisme degradasi utama pada sebagian besar poliester alifatik biodegradable, seperti *polylactic acid* (PLA), *poly(glycolic acid)* (PGA), *poly(lactic-co-glycolic acid)* (PLGA), *polycaprolactone* (PCL), dan *polyhydroxyalkanoates* (PHA) [11]. Hal ini disebabkan oleh keberadaan ikatan ester pada rantai utama polimer yang dapat mengalami hidrolisis ketika terpapar air atau lingkungan berair. Berbeda dengan degradasi fotooksidatif maupun degradasi enzimatik, degradasi hidrolitik diawali dengan penyerapan dan difusi molekul air ke dalam matriks polimer. Molekul air kemudian menghidrolisis ikatan ester sehingga terjadi pemutusan rantai polimer (*chain scission*), yang menyebabkan penurunan berat molekul [3], [12]. Penurunan berat molekul selanjutnya diikuti oleh perubahan kristalinitas, penurunan sifat mekanik, dan pada tahap lanjut menyebabkan erosi material serta kehilangan massa [5], [12]. Pada poliester yang mengalami *bulk degradation*, proses degradasi secara umum meliputi penyerapan dan difusi air ke dalam matriks polimer, hidrolisis ikatan ester, autokatalisis akibat terbentuknya gugus karboksilat, dan pelepasan produk degradasi yang larut air [12]. Laju degradasi dipengaruhi oleh berbagai faktor, antara lain berat molekul awal, derajat kristalinitas, suhu, pH lingkungan, dan ketebalan spesimen, sehingga menentukan umur pakai material [4], [5].

Tahap pertama degradasi hidrolitik adalah penetrasi molekul air ke dalam matriks polimer melalui proses difusi. Ketika material berada pada lingkungan lembap atau terendam air, molekul air berdifusi dari permukaan menuju bagian dalam polimer mengikuti gradien konsentrasi [13], [14]. Pada poliester alifatik biodegradable seperti PLA, difusi air terutama berlangsung melalui daerah amorf karena lebih mudah ditembus dibandingkan dengan daerah kristalin [15]. Oleh karena itu, morfologi polimer, khususnya derajat kristalinitas, berperan penting dalam menentukan laju penyerapan air dan degradasi material. Porfyrus dkk. menunjukkan bahwa degradasi PLA mengikuti mekanisme *diffusion-reaction*, yaitu molekul air tidak hanya berdifusi ke dalam matriks, tetapi juga secara simultan menghidrolisis ikatan ester sehingga menghasilkan oligomer dengan berat molekul rendah [14]. Produk degradasi tersebut memiliki konsentrasi gugus hidroksil dan karboksilat yang lebih tinggi, sehingga meningkatkan afinitas material terhadap air. Selain itu, gugus karboksilat yang terbentuk dapat mengatalisis reaksi hidrolisis berikutnya (*autocatalytic hydrolysis*), menyebabkan laju degradasi meningkat seiring waktu. Laju difusi air dalam polimer selama degradasi hidrolitik dipengaruhi oleh karakteristik fisikokimia material, seperti morfologi, derajat kristalinitas, dan berat molekul, yang memengaruhi permeabilitas air dan mobilitas rantai polimer [13].

Pada tahap awal penyerapan air, PLA menunjukkan perilaku difusi Fick (*Fickian diffusion*). Hubungan antara penyerapan air dan akar kuadrat waktu bersifat linier hingga mencapai kondisi jenuh, yang merupakan karakteristik difusi Fick. Namun, pada temperatur yang lebih tinggi, perilaku tersebut mulai menyimpang akibat terjadinya degradasi hidrolitik. Deroiné dkk. menunjukkan bahwa PLA yang direndam dalam air suling pada suhu 25°C dan 30°C mengikuti perilaku Fickian, sedangkan pada 40°C dan 50°C terjadi penyimpangan setelah tercapai kondisi jenuh. Fenomena tersebut dikaitkan dengan terbentuknya retakan, jalur difusi baru, dan gugus karboksilat hasil hidrolisis yang meningkatkan afinitas material terhadap air [6]. Setelah molekul air berdifusi ke dalam matriks polimer, terjadi reaksi hidrolisis pada ikatan ester penyusun rantai utama poliester alifatik biodegradable. Reaksi ini memutus ikatan ester melalui penambahan molekul air sehingga menghasilkan gugus hidroksil (–OH) dan gugus karboksilat (–COOH), yang menyebabkan pemutusan rantai polimer (*chain scission*) dan penurunan berat molekul. Pada tahap awal degradasi hidrolitik, penurunan berat molekul terjadi akibat *chain scission*, sedangkan perubahan makroskopik seperti terbentuknya rongga dan penurunan sifat mekanik yang nyata muncul pada tahap degradasi yang lebih lanjut. Urutan mekanisme degradasi ini ditunjukkan melalui kombinasi hasil analisis SEC, pengukuran penyerapan air (gravimetri), *Scanning Electron Microscope* (SEM), dan pengujian mekanik selama penuaan hidrolitik [6], [7], [14].

Jika waktu yang dibutuhkan air untuk menjenuhkan polimer lebih singkat daripada waktu yang dibutuhkan untuk pemutusan rantai, maka terjadi *bulk degradation* [16]. Pada sebagian besar poliester biodegradable, degradasi berlangsung melalui mekanisme *bulk degradation*, yaitu kondisi ketika laju difusi air lebih tinggi dibandingkan laju reaksi hidrolisis [13]. Akibatnya, seluruh volume material telah terpenetrasi oleh air sebelum terjadi pemutusan rantai secara signifikan, sehingga hidrolisis berlangsung hampir merata di seluruh bagian material [17]. Pada tahap awal, berat molekul menurun secara homogen tanpa disertai kehilangan massa yang berarti karena produk degradasi masih tertahan di dalam matriks. Kehilangan massa baru terjadi setelah terbentuknya oligomer. Berbeda dengan *bulk degradation*, *surface*

degradation terjadi ketika laju reaksi hidrolisis lebih tinggi dibandingkan dengan laju difusi air ke dalam material. Akibatnya, degradasi berlangsung secara bertahap dari permukaan menuju bagian dalam material. Sebaliknya, poliester alifatik biodegradable, seperti PLA, PLGA, dan PCL, umumnya mengalami *bulk degradation* karena air mampu berdifusi ke seluruh volume material lebih cepat daripada berlangsungnya reaksi hidrolisis [13]. Pemahaman mengenai mekanisme difusi air, hidrolisis, dan pola degradasi tersebut menjadi landasan untuk menginterpretasikan perubahan berat molekul, perubahan struktur material, dan penurunan sifat mekanik yang pada banyak penelitian digunakan sebagai *end-of-life criterion* dalam prediksi umur pakai.

3.2. Evolusi Struktur Selama Degradasi Hidrolitik

Degradasi hidrolitik tidak secara langsung menyebabkan kegagalan pada polimer biodegradable. Sebaliknya, penetrasi molekul air ke dalam matriks polimer memicu reaksi hidrolisis yang menyebabkan pemutusan rantai polimer (*chain scission*) secara bertahap. Proses ini mengakibatkan perubahan struktur internal material, seperti penurunan berat molekul, perubahan kristalinitas, dan perubahan struktur kimia, yang kemudian diikuti oleh penurunan sifat mekanik hingga material tidak lagi mampu menjalankan fungsinya. Oleh karena itu, evaluasi perubahan struktur menjadi tahapan penting dalam memahami mekanisme degradasi sekaligus sebagai dasar dalam prediksi umur pakai polimer biodegradable. Perubahan struktur tersebut umumnya dikarakterisasi menggunakan *Size Exclusion Chromatography* (SEC) atau *Gel Permeation Chromatography* (GPC) untuk mengevaluasi perubahan berat molekul, *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) dan *X-ray Diffraction* (XRD) untuk menganalisis perubahan kristalinitas, dan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk mengidentifikasi perubahan gugus fungsi selama degradasi. Kombinasi teknik karakterisasi tersebut memberikan informasi yang saling melengkapi tentang degradasi polimer dan banyak digunakan untuk menghubungkan perubahan struktur dengan penurunan sifat material dalam studi prediksi umur pakai [4], [9], [18].

3.2.1. Perubahan Berat Molekul

Salah satu indikator awal terjadinya degradasi hidrolitik pada poliester alifatik biodegradable adalah penurunan berat molekul polimer. Selama proses hidrolisis, molekul air memutus ikatan ester pada rantai utama (*polymer backbone*) melalui mekanisme *random chain scission*. Proses *chain scission* menghasilkan rantai polimer yang lebih pendek dan menyebabkan penurunan nilai *number-average molecular weight* (M_n) dan *weight-average molecular weight* (M_w) [6]. Penurunan berat molekul diamati sejak tahap awal penuaan hidrolitik, sedangkan perubahan massa dan dimensi spesimen masih relatif kecil. Perubahan berat molekul umumnya dianalisis menggunakan SEC/GPC. Saat ini SEC/GPC menjadi metode yang paling banyak digunakan untuk mengevaluasi perkembangan *chain scission* selama degradasi hidrolitik poliester biodegradable.

Pada PLA, Porfyrus dkk. melaporkan bahwa *hygrothermal ageing* pada suhu 70°C dan kelembapan relatif 80% menyebabkan penurunan M_n dan M_w yang berlangsung bersamaan dengan peningkatan konsentrasi gugus karboksilat terminal [14]. Hasil yang serupa dilaporkan oleh Deroiné dkk. pada PLA yang mengalami penuaan hidrolitik dalam air suling pada temperatur 25°C, 30°C, 40°C, dan 50°C. Berdasarkan analisis SEC, nilai M_n menurun setelah proses perendaman, dengan penurunan yang relatif kecil pada 25°C dan 30°C, namun menjadi jauh lebih signifikan pada 40°C dan 50°C. Selain itu, rata-rata jumlah *random chain scission* dihitung berdasarkan data SEC dan menunjukkan peningkatan pada temperatur 40°C dan 50°C yang berlangsung bersamaan dengan meningkatnya konsentrasi gugus karboksilat terminal [6]. Hasil tersebut mengkonfirmasi bahwa degradasi hidrolitik PLA pada temperatur yang lebih tinggi berlangsung melalui mekanisme autokatalitik [19].

Fenomena serupa juga ditemukan pada PHBV. Deroiné dkk. melakukan *accelerated ageing* PHBV dalam air suling (*distilled water*) pada temperatur 25°C, 30°C, 40°C, dan 50°C. Hasil analisis SEC menunjukkan bahwa nilai M_w menurun selama perendaman, dengan penurunan yang semakin besar seiring meningkatnya temperatur. Setelah satu tahun perendaman, nilai M_w menurun sekitar 30% pada 25°C, 40% pada 30°C, 70% pada 40°C, dan 85% pada 50°C. Analisis hubungan antara M_w dan *strain at break* menunjukkan adanya nilai ambang sekitar 110.000 g/mol. Di bawah nilai ambang tersebut, degradasi PHBV berlangsung lebih cepat sehingga material mulai kehilangan performa mekaniknya [7]. Berdasarkan hasil tersebut, *strain at break* dipilih sebagai *end-of-life criterion* dalam pemodelan umur pakai berbasis Arrhenius. Sedangkan perubahan berat molekul digunakan untuk menjelaskan mekanisme degradasi hidrolitik yang mendasari penurunan sifat mekanik.

Perubahan berat molekul sebagai indikator awal degradasi juga diamati pada PCL. Rangel dkk. mengevaluasi degradasi hidrolitik *medical-grade* PCL dengan merendam spesimen dalam *phosphate-buffered saline* (PBS) pada suhu fisiologis 37°C selama 72 minggu. Perubahan berat molekul dianalisis

menggunakan GPC, yang digunakan untuk menentukan nilai M_n , M_w , dan *polydispersity* (PDI). Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai M_n menurun secara bertahap selama perendaman, disertai peningkatan derajat kristalinitas akibat degradasi yang lebih dahulu terjadi pada daerah amorf. Berdasarkan hubungan linier antara $\ln(M_{n0}/M_n)$ dan waktu, diasumsikan bahwa degradasi mengikuti kinetika orde satu dan menghitung waktu yang diperlukan hingga M_n mencapai 50% dari nilai awal (*half-time molecular weight reduction*) [8]. Parameter *half-time* tersebut digunakan untuk membandingkan laju degradasi PCL pada berbagai kondisi permukaan, bukan untuk melakukan prediksi umur pakai.

3.2.2. Perubahan Kristalinitas

Selain menyebabkan penurunan berat molekul, degradasi hidrolitik juga mengubah struktur kristalin poliester alifatik biodegradable [12]. Pada tahap awal degradasi, molekul air lebih mudah berdifusi ke daerah amorf dibandingkan daerah kristalin sehingga hidrolisis berlangsung lebih cepat pada fase amorf [20], [21]. Akibatnya, fraksi amorf berkurang secara bertahap, sedangkan rantai polimer yang telah mengalami pemutusan memiliki mobilitas yang lebih tinggi untuk mengalami reorganisasi dan membentuk kristal baru [22]. Fenomena ini menyebabkan derajat kristalinitas sering meningkat pada tahap awal degradasi hidrolitik, meskipun besarnya peningkatan bergantung pada jenis polimer dan kondisi degradasinya. Perubahan kristalinitas umumnya dikarakterisasi menggunakan DSC dan XRD. Kedua teknik ini saling melengkapi dalam mengevaluasi evolusi struktur selama degradasi hidrolitik.

Deroiné dkk. mengevaluasi perubahan kristalinitas PLA selama penuaan hidrolitik di dalam *distilled water* pada 25°C, 30°C, 40°C, dan 50°C dan membandingkannya dengan *seawater* pada 25°C dan 40°C menggunakan analisis DSC. Hasil DSC menunjukkan bahwa derajat kristalinitas PLA cenderung meningkat pada suhu 25°C dan 30°C selama proses penuaan. Dilaporkan juga bahwa hidrolisis berlangsung lebih dahulu pada daerah amorf sehingga menghasilkan rantai polimer yang lebih pendek dengan mobilitas lebih tinggi untuk mengalami reorganisasi menjadi struktur kristalin (*chemi-crystallization*). Namun, pada waktu penuaan yang lebih lama, lamela kristalin juga dapat mengalami hidrolisis sehingga peningkatan kristalinitas tidak selalu berlanjut, sebagaimana diamati pada spesimen pada suhu 40°C [6]. Selain perubahan sifat mekanik dan penurunan berat molekul, Deroiné dkk. menjelaskan bahwa mikrostruktur PHBV memengaruhi laju degradasi hidrolitik. PHBV yang digunakan dalam penelitian tersebut memiliki derajat kristalinitas yang tinggi (lebih dari 60%), sehingga hidrolisis berlangsung terutama pada daerah amorf. Bentuk kurva penurunan berat molekul dapat dikaitkan dengan serangan air yang terjadi terlebih dahulu pada daerah amorf, kemudian diikuti oleh serangan air yang berlangsung jauh lebih lambat pada daerah kristalin [7].

Perubahan kristalinitas selama degradasi hidrolitik juga diamati pada PCL. Rangel dkk. mengevaluasi degradasi PCL dalam PBS menggunakan DSC. Hasil penelitian menunjukkan bahwa derajat kristalinitas meningkat secara bertahap selama proses degradasi, terutama setelah terjadi penurunan berat molekul. Penurunan berat molekul diawali oleh degradasi pada daerah amorf yang kemudian berkembang ke bagian dalam material melalui mekanisme bulk degradation. Hilangnya fraksi amorf menyebabkan proporsi fase kristalin meningkat, sehingga derajat kristalinitas bertambah. Selain itu, peningkatan kristalinitas tersebut berkorelasi dengan peningkatan Young's modulus pada tahap lanjut degradasi, yang menunjukkan bahwa perubahan struktur kristalin turut memengaruhi sifat mekanik material [8].

3.2.3. Perubahan Struktur Kimia

Perubahan struktur kimia adalah salah satu indikator bahwa reaksi hidrolisis telah berlangsung pada poliester alifatik biodegradable. Selama degradasi hidrolitik, pemutusan ikatan ester menghasilkan gugus hidroksil (–OH) dan gugus karboksilat (–COOH) pada ujung rantai polimer sebagai akibat dari *chain scission* [23]. Perubahan gugus fungsi dari poliester ini umumnya dipantau menggunakan FTIR dan *Raman spectroscopy* [24]. FTIR umumnya digunakan bersama karakterisasi berat molekul dan sifat termal untuk menghubungkan perubahan struktur kimia dengan perkembangan degradasi hidrolitik. Pita serapan FTIR yang paling sering diamati selama degradasi hidrolitik dapat dilihat pada Tabel 1. Peningkatan intensitas pita O–H merupakan salah satu indikator degradasi hidrolitik karena menunjukkan terbentuknya gugus hidroksil akibat hidrolisis ikatan ester. Sementara itu, pita C=O, C–O, dan C–O–C digunakan untuk memantau perubahan gugus ester selama proses degradasi. Berbeda dengan berat molekul dan kristalinitas, FTIR secara langsung mencerminkan perubahan ikatan kimia akibat hidrolisis. Oleh karena itu, FTIR sering dikombinasikan dengan SEC/GPC dan DSC/XRD untuk memberikan gambaran yang lebih komprehensif mengenai perubahan struktur selama degradasi hidrolitik.

Tabel 1. Pita serapan FTIR yang umum dianalisa pada degradasi hidrolitik poliester alifatik biodegradable

Gugus fungsi	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Interpretasi
Regangan O-H	3300 – 3700	Peningkatan intensitas pita O-H akibat hidrolisis ikatan ester [24]
Regangan C=O	1745 – 1760	Vibrasi regangan karbonil (C=O) pada gugus ester [25]
Regangan C-O	1300 – 1150	Vibrasi regangan ikatan C-O pada gugus ester [25], [26]
Regangan C-O-C	1080 – 1180	Regangan asimetris ikatan C-O-C pada gugus ester [26], [27]

3.3. Parameter Evaluasi Degradasi dan Kriteria Akhir Masa Pakai (End-of-Life Criterion)

Laycock dkk. menjelaskan bahwa prediksi umur pakai tidak hanya memerlukan informasi mengenai laju degradasi, tetapi juga penentuan tingkat degradasi yang dianggap sebagai akhir masa pakai (*end-of-life*) [4]. Tingkat degradasi tersebut bergantung pada fungsi material sehingga tidak bersifat universal. Parameter yang digunakan sebagai *end-of-life criterion* harus disesuaikan dengan persyaratan aplikasi. Sebagai contoh, bagaimana mempertahankan kekuatan mekanik pada material kemasan atau mempertahankan fungsi penyangga pada scaffold biomedis. Apabila laju perubahan parameter tersebut telah diketahui, maka umur pakai material pada prinsipnya dapat diprediksi. Parameter yang digunakan dalam studi degradasi hidrolitik tidak selalu berperan sebagai *end-of-life criterion*. Sebagian parameter digunakan sebagai indikator degradasi untuk menjelaskan perubahan struktur material, sedangkan sebagian lainnya digunakan sebagai parameter kegagalan (*failure criterion*) atau parameter kinetika yang menjadi dasar pemodelan umur pakai.

Pemilihan parameter evaluasi bergantung pada tujuan penelitian, karakteristik material, dan aplikasi akhirnya. **Tabel 2** merangkum berbagai parameter kuantitatif yang telah digunakan dalam penelitian degradasi hidrolitik poliester alifatik biodegradable. Parameter tersebut meliputi parameter mekanik, parameter molekuler, parameter termal, dan parameter kimia yang masing-masing memiliki fungsi berbeda, yaitu sebagai *end-of-life criterion*, indikator degradasi, atau parameter kinetika degradasi.

Tabel 2. Parameter yang digunakan dalam evaluasi degradasi hidrolitik pada poliester alifatik biodegradable

Material	Kondisi penuaan hidrolitik	Parameter kuantitatif yang dievaluasi untuk degradasi hidrolitik	Nilai acuan/Ambang batas	Peran parameter	Ref.
PHBV	distilled water 25–50°C	Strain at break (ϵ_b)	20% atau 30% loss	End-of-life criterion	[7]
PHBV	distilled water 25–50°C	weight-average molecular weight (M_w)	$M_w \approx 110\,000$ g/mol sebagai titik perubahan mekanik	Indikator degradasi	[7]
PCL	PBS, 37°C	Number average M_w (M_n), derajat kristalinitas (X_c), tensile behaviour	$M_n = 50\% M_{n,initial}$ (<i>half-life</i>)	Parameter kinetika degradasi	[8]
PLA	distilled water, (25–50°C) & seawater	M_n , M_w , kristalinitas (χ), tensile behaviour	-	Indikator degradasi & evaluasi <i>accelerated ageing</i>	[6]
PLA	hygrothermal ageing	Viscosity-average molecular weight (M_v), COOH concentration, fraksi masa kristalinitas (χ_c)	-	Indikator degradasi	[14]
PLGA	PBS, 25°C & 37°C	M_w , mass loss, <i>polydispersity index</i> ($PDI=M_w/M_n$), pH	$M_w \approx 5.000$ – 15.000 g/mol (ambang kegagalan membran)	Indikator degradasi & ambang kegagalan membran	[28]

Berdasarkan **Tabel 2**, dapat dilihat bahwa tidak semua parameter yang dievaluasi selama degradasi hidrolitik digunakan secara langsung sebagai *end-of-life criterion*. Pada penelitian Deroiné dkk. parameter mekanik dapat digunakan sebagai parameter kegagalan karena secara langsung mencerminkan kemampuan material mempertahankan fungsinya [7]. Sebaliknya, parameter struktur seperti berat molekul, kristalinitas, konsentrasi gugus karboksilat, dan distribusi berat molekul lebih banyak digunakan sebagai indikator degradasi untuk memantau perkembangan degradasi hidrolitik dan menjelaskan mekanisme perubahan struktur material. Parameter molekuler juga dimanfaatkan sebagai parameter kinetika degradasi apabila memiliki hubungan kuantitatif dengan laju hidrolisis [8], [29].

3.4. Prediksi Umur Pakai Berbasis Persamaan Arrhenius

Model Arrhenius adalah pendekatan yang banyak digunakan dalam *accelerated ageing* ketika suhu menjadi faktor utama yang mempercepat degradasi material. Model ini mengasumsikan bahwa selama proses penuaan hanya terdapat satu mekanisme degradasi yang dominan dan mekanisme tersebut tidak berubah meskipun suhu dinaikkan [30]. Dalam kondisi tersebut, peningkatan suhu meningkatkan laju degradasi sehingga hubungan antara konstanta laju reaksi (k) dan suhu (T) mengikuti persamaan Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Atau} \quad \ln k(T) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Dengan k adalah konstanta laju degradasi, A adalah faktor pra-eksponensial, E_a adalah energi aktivasi, R adalah konstanta gas universal, dan T adalah suhu absolut. Karena laju degradasi berbanding lurus dengan kebalikan waktu yang diperlukan hingga suatu parameter mencapai nilai kegagalan (*end-of-life criterion*), maka hubungan antara logaritma waktu kegagalan ($\log t$) terhadap kebalikan suhu absolut ($1/T$) membentuk hubungan linier dengan kemiringan sebesar E_a/R . Oleh karena itu, data hasil *accelerated ageing* pada suhu tinggi dapat diekstrapolasi untuk memperkirakan umur pakai material pada suhu penggunaan yang lebih rendah.

Prediksi umur pakai dapat dilakukan menggunakan konsep *time shift factor* (TSF) sebagai bagian dari pendekatan *time-temperature superposition* (TTS). Pendekatan ini mengasumsikan bahwa kenaikan suhu mempercepat laju degradasi tanpa mengubah bentuk dasar kurva perubahan sifat material. Dengan demikian, kurva degradasi pada berbagai suhu dapat digeser sepanjang sumbu waktu menggunakan *shift factor* sehingga membentuk satu *master curve*. Nilai *shift factor* tersebut kemudian dianalisis menggunakan hubungan Arrhenius untuk memperoleh energi aktivasi degradasi dan digunakan dalam prediksi umur pakai. Persamaan TSF dapat dilihat sebagai berikut ($T_1 < T_2$).

$$TSF = \frac{t_1}{t_2} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)} = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

Setelah parameter yang digunakan sebagai *end-of-life criterion* atau indikator degradasi ditentukan, perubahan parameter tersebut dipantau pada beberapa suhu *accelerated ageing*. Selanjutnya, hubungan antara suhu dan laju degradasi atau *shift factor* dimodelkan menggunakan persamaan Arrhenius untuk memperoleh energi aktivasi (E_a), sehingga umur pakai pada suhu penggunaan dapat diekstrapolasi. Pendekatan ini merupakan salah satu metode yang paling banyak digunakan dalam *accelerated ageing* selama mekanisme degradasi tetap sama pada seluruh temperatur pengujian.

Salah satu contoh penggunaan parameter mekanik sebagai *end-of-life criterion* ditunjukkan oleh Deroiné dkk. pada penelitian PHBV yang mengalami *accelerated hydrolytic ageing* dalam distilled water pada suhu 25°C, 30°C, 40°C, dan 50°C. Dalam penelitian tersebut, *strain at break* digunakan sebagai indikator penuaan akibat degradasi hidrolitik. Penurunan *strain at break* sebesar 20% dan 30% dari nilai awal kemudian dipilih sebagai kriteria akhir masa pakai (*end-of-use criterion*) untuk analisis prediksi umur. Kurva perubahan *strain at break* yang telah dinormalisasi diplot terhadap logaritma waktu pada setiap temperatur. Karena seluruh kurva menunjukkan bentuk yang serupa, kurva-kurva tersebut digeser secara horizontal menggunakan pendekatan TTS hingga membentuk *master curve*. Nilai *shift factor* yang diperoleh selanjutnya diplot mengikuti hubungan Arrhenius sehingga diperoleh energi aktivasi degradasi sebesar sekitar 93 kJ/mol [7]. Berdasarkan hubungan tersebut, dilakukan ekstrapolasi umur pakai PHBV pada suhu penggunaan yang lebih rendah.

Tidak semua parameter yang disajikan pada **Tabel 2** digunakan secara langsung untuk pemodelan Arrhenius dalam prediksi umur pakai. Sebagian parameter, seperti berat molekul, kristalinitas, dan perubahan gugus fungsi, digunakan untuk memahami mekanisme degradasi dan menentukan parameter yang paling sesuai sebagai indikator degradasi atau *end-of-life criterion*. Setelah parameter tersebut ditetapkan, hubungan antara laju degradasi dan suhu dapat dianalisis menggunakan persamaan Arrhenius selama mekanisme degradasi tidak berubah pada seluruh suhu pengujian. Sebagai contoh, Codari dkk. mengembangkan model kinetika hidrolisis oligomer PLA pada kondisi asam (pH 2) dan suhu 40–120°C. Konsentrasi masing-masing oligomer dipantau menggunakan HPLC, kemudian digunakan untuk mengestimasi konstanta hidrolisis *ester terminal* (k_a) dan *ester backbone* (k_b) pada berbagai suhu. Hasil analisis menunjukkan bahwa kedua konstanta tersebut mengikuti hubungan Arrhenius dengan energi aktivasi masing-masing sebesar 73 dan 58 kJ/mol [29]. Temuan ini menunjukkan bahwa laju hidrolisis ikatan ester pada oligomer PLA bergantung pada suhu dan mengikuti model kinetika Arrhenius.

Berbeda dengan Codari dkk. yang memodelkan kinetika hidrolisis pada tingkat molekuler, Deroiné dkk. mengevaluasi kelayakan penerapan pendekatan Arrhenius untuk prediksi umur pakai PLA selama perendaman dalam *distilled water* dan *seawater*. Penelitian tersebut menyatakan bahwa pendekatan Arrhenius hanya dapat diterapkan apabila *natural ageing* dan *accelerated ageing* menghasilkan perubahan mikrostruktur yang sama dan degradasi dikendalikan oleh satu mekanisme dengan energi aktivasi yang konstan. Namun, hasil pengujian menunjukkan bahwa pada suhu yang lebih tinggi terjadi perubahan mikrostruktur dan degradasi yang semakin heterogen [6]. Oleh karena itu, prediksi umur pakai menggunakan pendekatan Arrhenius pada sistem tersebut perlu dilakukan secara hati-hati karena asumsi dasar model tidak selalu terpenuhi.

4. Kesimpulan

Prediksi umur pakai tidak dapat dilakukan hanya berdasarkan satu parameter, tetapi memerlukan pemahaman mengenai keterkaitan antara mekanisme degradasi, evolusi struktur material, dan perubahan sifat mekanik. Review mengkaji bahwa parameter yang digunakan dalam evaluasi degradasi hidrolitik memiliki fungsi yang berbeda dalam prediksi umur pakai. Parameter mekanik umumnya digunakan sebagai *end-of-life criterion* karena secara langsung mencerminkan kemampuan material mempertahankan fungsinya. Sebaliknya, parameter struktur, seperti berat molekul, kristalinitas, distribusi berat molekul, dan perubahan gugus fungsi, lebih banyak dimanfaatkan untuk menjelaskan mekanisme degradasi dan mendukung interpretasi perubahan sifat material.

Secara keseluruhan, prediksi umur pakai poliester alifatik biodegradable tidak hanya bergantung pada penerapan model matematis, tetapi juga pada pemilihan *end-of-life criterion* yang sesuai dan pemahaman terhadap mekanisme degradasi yang mendasarinya. Secara keseluruhan, prediksi umur pakai poliester alifatik biodegradable berbasis Arrhenius memerlukan integrasi antara pemahaman mekanisme degradasi hidrolitik, karakterisasi evolusi struktur material, dan evaluasi sifat mekanik. Dengan demikian, keandalan prediksi umur pakai berbasis Arrhenius tidak hanya bergantung pada model matematis yang digunakan, tetapi juga pada mekanisme degradasi dan perubahan struktur material.

5. Ucapan Terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Politeknik STMI Jakarta atas dukungan akademik dan fasilitas yang diberikan selama proses penyusunan artikel review ini.

6. Singkatan

PLA	polylactic acid
PLGA	poly(lactic-co-glycolic acid)
PCL	poly(ϵ -caprolactone)
PHBV	poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)
SEC	Size Exclusion Chromatography
GPC	Gel Permeation Chromatography
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
DSC	Differential Scanning Calorimetry
XRD	X-ray Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscope
M_n	number-average molecular weight
M_w	weight-average molecular weight
TSF	<i>time shift factor</i>
TTS	<i>time-temperature superposition</i>
k	konstanta laju degradasi
A	faktor pra-eksponensial
E_a	energi aktivasi
R	konstanta gas universal
T	Suhu

7. Referensi

- [1] I. Manavitehrani, A. Fathi, H. Badr, S. Daly, A. Negahi Shirazi, and F. Dehghani, "Biomedical Applications of Biodegradable Polyesters," *Polymers*, vol. 8, no. 1, 2016, doi: 10.3390/polym8010020.

- [2] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, and V. Alvarez, "Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging," *Express Polym. Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 791–808, 2014, doi: 10.3144/expresspolymlett.2014.82.
- [3] C. T. Roberts and M. A. Grunlan, "Biodegradable Polyesters: Approaches to Increase Degradation Rates for Biomedical Applications," *ACS Macro Lett.*, vol. 14, no. 8, pp. 1221–1240, Aug. 2025, doi: 10.1021/acsmacrolett.5c00417.
- [4] B. Laycock *et al.*, "Lifetime prediction of biodegradable polymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 71, pp. 144–189, 2017.
- [5] L. N. Woodard and M. A. Grunlan, "Hydrolytic Degradation and Erosion of Polyester Biomaterials," *ACS Macro Lett.*, vol. 7, no. 8, pp. 976–982, Aug. 2018, doi: 10.1021/acsmacrolett.8b00424.
- [6] M. Deroiné *et al.*, "Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 108, pp. 319–329, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.020.
- [7] M. Deroiné *et al.*, "Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in distilled water," *Polymer Testing*, vol. 39, pp. 70–78, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.polymertesting.2014.07.018.
- [8] A. Rangel, T. N. Nguyen, C. Egles, and V. Migonney, "Different real-time degradation scenarios of functionalized poly(ϵ -caprolactone) for biomedical applications," *J of Applied Polymer Sci*, vol. 138, no. 17, p. 50479, May 2021, doi: 10.1002/app.50479.
- [9] A. Plota and A. Masek, "Lifetime prediction methods for degradable polymeric materials—A short review," *Materials*, vol. 13, no. 20, p. 4507, 2020.
- [10] M. Reit, J. Zarges, and H. Heim, "Correlation between the activation energy of PLA respectively PLA /starch composites and mechanical properties with regard to differ accelerated aging conditions," *Biopolymers*, vol. 115, no. 3, p. e23571, May 2024, doi: 10.1002/bip.23571.
- [11] A. Bher, P. C. Mayekar, R. A. Auras, and C. E. Schvezov, "Biodegradation of Biodegradable Polymers in Mesophilic Aerobic Environments," *IJMS*, vol. 23, no. 20, p. 12165, Oct. 2022, doi: 10.3390/ijms232012165.
- [12] H. Antheunis, J.-C. Van Der Meer, M. De Geus, W. Kingma, and C. E. Koning, "Improved Mathematical Model for the Hydrolytic Degradation of Aliphatic Polyesters," *Macromolecules*, vol. 42, no. 7, pp. 2462–2471, Apr. 2009, doi: 10.1021/ma802222m.
- [13] R. P. Brannigan and A. P. Dove, "Synthesis, properties and biomedical applications of hydrolytically degradable materials based on aliphatic polyesters and polycarbonates," *Biomater. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 9–21, 2017, doi: 10.1039/C6BM00584E.
- [14] A. Porfyrus *et al.*, "Accelerated ageing and hydrolytic stabilization of poly(lactic acid) (PLA) under humidity and temperature conditioning," *Polymer Testing*, vol. 68, pp. 315–332, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.04.018.
- [15] Y. Huang, F. Ge, Y. Zhou, L. Jiang, and Y. Dan, "Hydrolytic behavior of poly(lactic acid) films with different architecture modified by poly(dodecafluorheptyl methacrylate)," *European Polymer Journal*, vol. 59, pp. 189–199, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.040.
- [16] Q. Zhang, M. Heuchel, A. F. Thüneman, and R. Machatschek, "The role of diffusion in the hydrolytic degradation of poly(lactic-co-glycolic acid): A molecular perspective," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 232, p. 111119, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.111119.
- [17] A. Gijpferich, "Mechanisms of polymer degradation and erosion," vol. 17, no. 2, 1996.
- [18] S. Baidurah, "Methods of Analyses for Biodegradable Polymers: A Review," *Polymers*, vol. 14, no. 22, p. 4928, Nov. 2022, doi: 10.3390/polym14224928.
- [19] S. Teixeira, K. M. Eblagon, F. Miranda, M. F. R. Pereira, and J. L. Figueiredo, "Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications," *C*, vol. 7, no. 2, p. 42, Apr. 2021, doi: 10.3390/c7020042.
- [20] Q. Zhou and M. Xanthos, "Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 8, pp. 1450–1459, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.014.
- [21] Y. Dong, S. Liao, M. Ngiam, C. K. Chan, and S. Ramakrishna, "Degradation Behaviors of Electrospun Resorbable Polyester Nanofibers," *Tissue Engineering Part B: Reviews*, vol. 15, no. 3, pp. 333–351, Sep. 2009, doi: 10.1089/ten.teb.2008.0619.
- [22] X. Han and J. Pan, "A model for simultaneous crystallisation and biodegradation of biodegradable polymers," *Biomaterials*, vol. 30, no. 3, pp. 423–430, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.10.001.

- [23] A. Leonés, L. Peponi, M. Lieblich, R. Benavente, and S. Fiori, "In Vitro Degradation of Plasticized PLA Electrospun Fiber Mats: Morphological, Thermal and Crystalline Evolution," *Polymers*, vol. 12, no. 12, p. 2975, Dec. 2020, doi: 10.3390/polym12122975.
- [24] H. Y. Tan, E. Widjaja, F. Boey, and S. C. J. Loo, "Spectroscopy techniques for analyzing the hydrolysis of PLGA and PLLA," *J Biomed Mater Res*, vol. 91B, no. 1, pp. 433–440, Oct. 2009, doi: 10.1002/jbm.b.31419.
- [25] L. P. D. Melo, G. V. Salmoria, E. A. Fancello, and C. R. D. M. Roesler, "Effect of Injection Molding Melt Temperatures on PLGA Craniofacial Plate Properties during *In Vitro* Degradation," *International Journal of Biomaterials*, vol. 2017, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1155/2017/1256537.
- [26] C. Moliner, E. Finocchio, E. Arato, G. Ramis, and A. Lagazzo, "Influence of the Degradation Medium on Water Uptake, Morphology, and Chemical Structure of Poly(Lactic Acid)-Sisal Bio-Composites," *Materials*, vol. 13, no. 18, p. 3974, Sep. 2020, doi: 10.3390/ma13183974.
- [27] M. Alotaibi, J. Shah, A. Sadani, and C. F. Barry, "Effect of Continuous Mixer Design and Parameters on the Degradation of Polylactic Acid," *Polymers*, vol. 17, no. 11, p. 1568, Jun. 2025, doi: 10.3390/polym17111568.
- [28] A. C. R. Grayson, M. J. Cima, and R. Langer, "Size and temperature effects on poly(lactic-co-glycolic acid) degradation and microreservoir device performance," *Biomaterials*, vol. 26, no. 14, pp. 2137–2145, May 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.06.033.
- [29] F. Codari, S. Lazzari, M. Soos, G. Storti, M. Morbidelli, and D. Moscatelli, "Kinetics of the hydrolytic degradation of poly(lactic acid)," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 11, pp. 2460–2466, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.026.
- [30] O. Starkova, A. I. Gagani, C. W. Karl, I. B. C. M. Rocha, J. Burlakovs, and A. E. Krauklis, "Modelling of Environmental Ageing of Polymers and Polymer Composites—Durability Prediction Methods," *Polymers*, vol. 14, no. 5, p. 907, Feb. 2022, doi: 10.3390/polym14050907.