

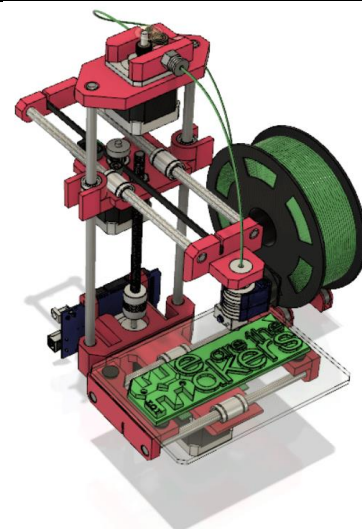
We are the makers: Chimia PLA-ului

Autor: Thomas Jörg, Johannes-Kepler-Gymnasium Weil der Stadt

1. Titlu	Chimia PLA-ului, un material comun în tipărirea 3D
2. Grup țintă	16 - 18 ani
3. Durată	Minim 5 săptămâni – 2 lecții/săptămână de câte 45 min: în total circa 6-8 ore.
4. Cunoștințe anterioare	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Monomer/Polimer: acidul lactic ca material regenerabil ▪ Principiile reacțiilor de condensare: esterificarea în cataliză acidă ▪ Principiile reacției de hidroliză: depolimerizare catalizată cu hidroxid ▪ Cum se construiește un lanț poliesteric de PLA utilizând cataliza clorură de staniu (II) ▪ Principiile stereochemiei acidului lactic: D- și L în proiecții Fisher ▪ Proprietățile termoplastice ale PLA-ului și influența stereochemiei ▪ Proprietățile PLA-ului utile în tipărirea 3D ▪ Reciclarea: ciclul materiilor prime ale PLA-ului
5. Rezultatele învățării	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Înțelegerea de bază a polimerilor termoplastici, modelul structură – proprietăți ▪ Formarea de polimeri prin conectarea chimică a monomerilor ▪ Influența stereochemiei asupra proprietăților (ex. temperatura de topire): ▪ Structura amorfă vs structura semicristalină ▪ Chimia plasticului biocompatibil și regenerabil: provocări ale ingineriei
6. Metodologie	În cadrul acestui scenariu elevii vor învăța despre PLA, ca material regenerabil și reciclabil folosit în tipărirea 3D. Obiectivele de învățare se referă la modul în care aceste proprietăți pot fi obținute, din punct de vedere chimic.
7. Locație / Mediu	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Un set de modele moleculare (pentru lecțiile de stereochemie) ▪ Un videoproiector pentru tutoriale și prezentarea rezultatelor studenților; ▪ Foi de lucru pentru stereochemie, esterificare și formarea polimerilor ▪ Fiecare elev va realiza un jurnal de laborator

8. Instrumente / Materiale / Resurse

Circa 3-4 imprimante 3D într-un laborator: elevii trebuie să-și tipărească singuri materialele necesare experimentelor chimice.



Reactivi:

- Izopropanol
- Clorură de staniu (II)
- Indicator universal
- Soluție NaOH 0,01M
- Acid acetic (100%) sau mai bine acid anhidridă acetică
- etanol (poate fi metilat)
- Acid sulfuric concentrat (în cazul în care se folosește, anhidră: semiconc.)
- Acid lactic (D-acid lactic sau L-acid lactic, enantiomeric pur)
- Peleți de hidroxid de kaliu
- Hidroxid de aluminiu
- Filament PLA natural (necolorat) pentru imprimantele 3D

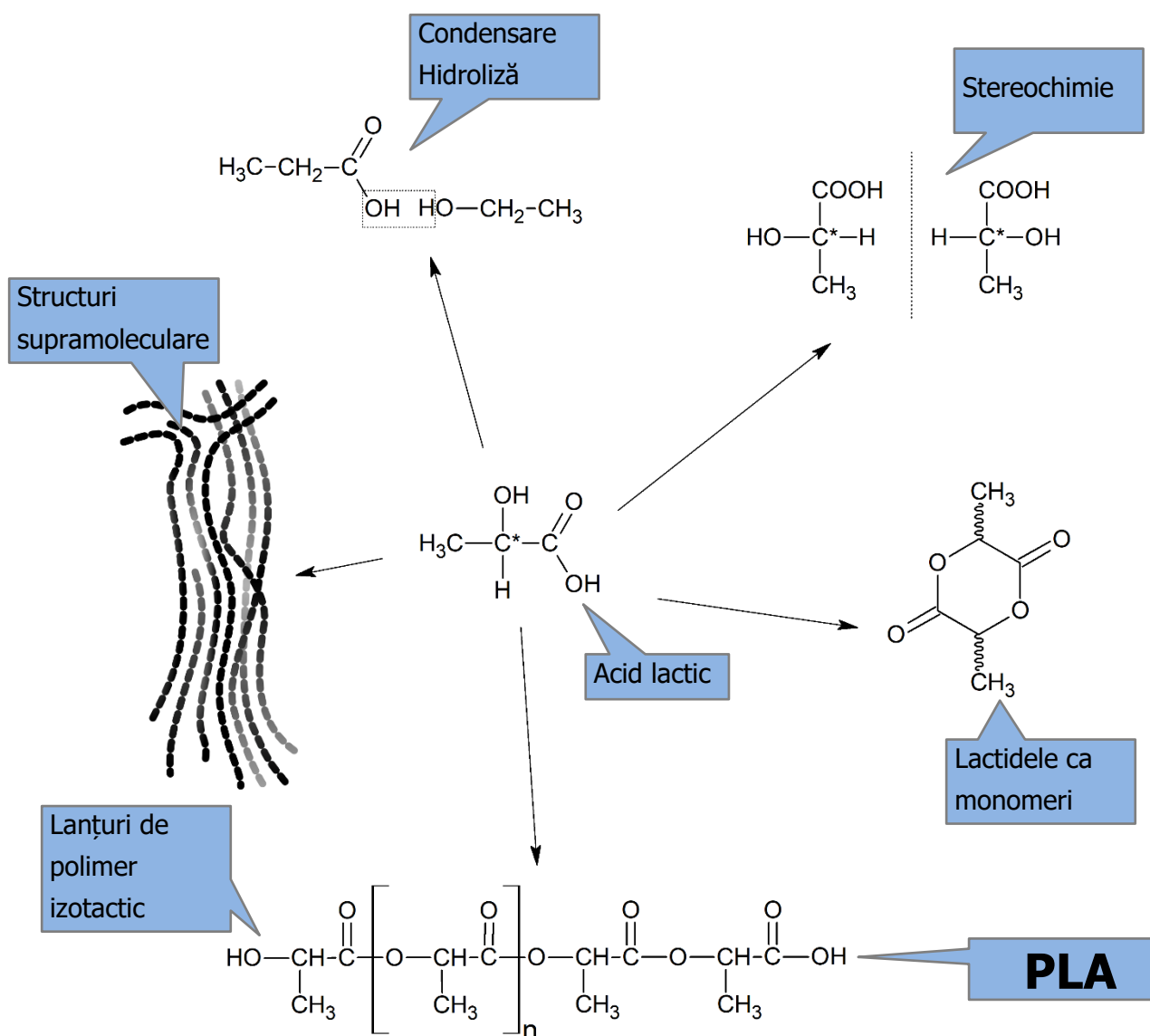
Echipamente de laborator:

- Agitatoare magnetice
- Baloane cu fund rotund cu 3 gâturi
- Pahare Erlenmeyer
- Condensatoare Grahams
- Pahare gradate
- Arzătoare Bunsen sau arzătoare portabile
- Termometre cu infraroșu
- Pipete
- Trepiede

Circa 3-4 calculatoare cu următoarele softuri:

- Autodesk Fusion 360 (sau oricare alt soft de modelare 3D, ex. Wings3D)
- CURA
- Conexiune la Internet

Prezentare generală a temelor de chimie abordate pe parcursul acestei lecții: de la acid lactic la PLA



9. Descrierea pas cu pas a activității/ conținutului

Lecțiile 1 & 2 (90 min): Introducere în chimia tipăririi 3D

Prezentarea unei imprimante 3D cu filament PLA.



Subiectul principal îl reprezintă ceea ce se numește filament. El constă în PLA, denumire ce reprezintă abrevierea de la termenul în engleză „polylactic acid”, adică acidul polilactic. El nu poate fi găsit în natură, dar poate fi sintetizat dintr-o componentă naturală: acidul lactic.

După utilizare (la sfârșitul ciclului de viață) poate fi reciclat în două moduri: prin hidroliză în acidul lactic sau compostare, datorită proprietății de biodegradare.

Un aspect important cercetat în mod special îl reprezintă optimizarea proprietăților fizice ale PLA-ului. Elevii trebuie să se gândească la ce proprietăți ale PLA-ului se dorește a fi îmbunătățite și care trebuie evitate sau cât mai puțin optimizate.

Informație pentru cadru didactic: PLA-ul “natural”, necolorat, s-a folosit cu următoarele proprietăți: Masa molară tipă a PLA-ului 217kg/mol (217.000g/mol; gradul de polimerizare $n \approx 3000$ (NatureWorks LLC, NW2002D)

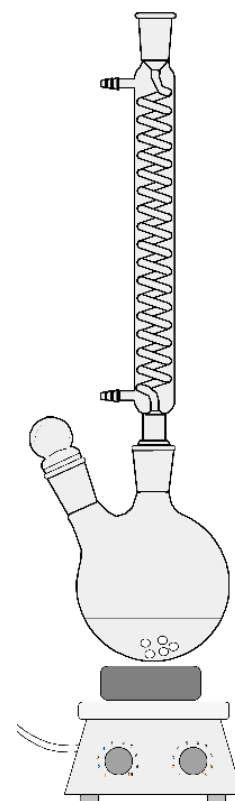
Sintetizarea PLA-ului, PASUL 1: Esterificarea etanolului și a anhidridei acetice.

Elevii vor mirosi etanolul și anhidra acetică (cu precauție prin antrenarea vaporilor cu mâna). Apoi, cele două substanțe vor fi puse, în cantități egale într-un aparat de reacții standard. Se adaugă câteva pietre fierte și la sfârșit se adaugă două picături de acid sulfuric. Se pornește condensatorul Grahams și apoi mixtura poate fi încălzită cu precauție (vapori de acetat de etil sunt explozivi).

Reacția începe, de obicei brusc! (arată impresionant)

După 3-4 minute concentrațiile de echilibru ale produsului/eductelor sunt atinse și flaconul poate fi răcit și arătat elevilor. Se poate simți un miros caracteristic de dizolvant de lac de unghii: acetat etilic.

Elevii realizează rapoarte standard ale experimentului și se discută și exersează mecanismele de reacție. Esterificarea se numește și “reacție de condensare”, deoarece o moleculă de apă se separă pentru a forma unul dintre cele două produse. Practica poate fi motivată cu următorii compuși aromatici (dacă sunt disponibili în laborator):



Butirat de metil: aromă de ananas

Isopentil butirat: aromă de măr

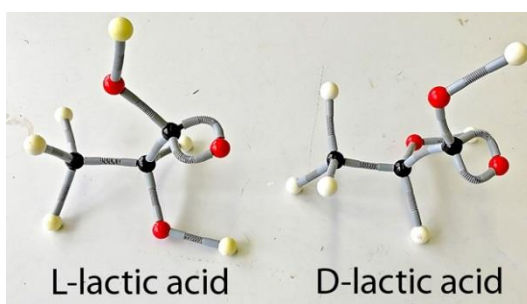
Propilat de etil: aromă de pară

Lecțiile 3&4 (90 min): Acidul lactic, materia primă pentru PLA

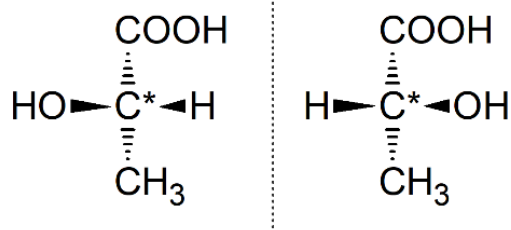
Acidul lactic este prezentat ca un compus chimic și ca o moleculă. Profesorul face o prezentare generală cu privire la caracteristici, ca un compus natural.

Mecanismul de reacție al protolizei: reacția acidă a acidului lactic și a apei.

De asemenea, pot fi comparate valorile pK_A ale acidului propionic și ale acidului lactic: pK_A (acidul propionic) = 4,75, pK_A (acidul lactic) = 3,9. Această diferență este cauzată de efectul inductiv a grupului hidroxid în poziția alfa: acidul lactic este un acid alfa-hidroxi-carboxilic. Se discută semnificația acizilor alfa-hidroxi și alfa-hidroxi-carboxilic în chimia naturală.



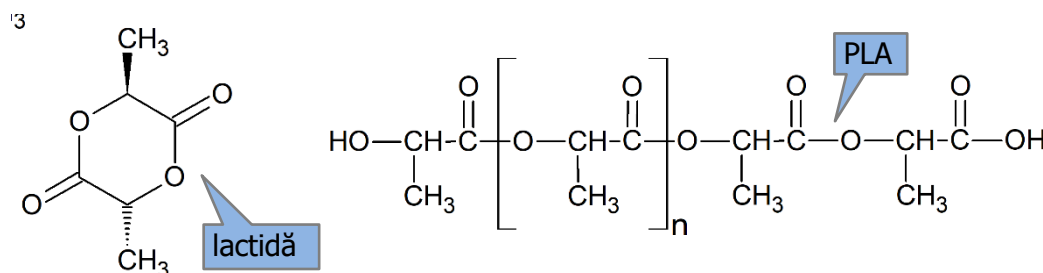
Introducere în stereochemie: elevii vor construi molecula de acid lactic folosind un set de modele moleculare. Ei își vor compara modelele. Probabil unii elevi vor recunoaște că există două molecule diferite.



Elevii sunt încurajați să descrie diferențele dintre cele două molecule: în carbon-2 (alfa-carbon) liganzii pot diferi în dispunerea lor geometrică. Sunt prezentate proiecțiile Fisher ale acidului lactic. Stereochemia trebuie să fie exersată în detaliu! Elevii trebuie să construiască modele până înțeleg foarte bine subiectul.

Lecțiile 5&6 (90 min) Esterificarea acidului lactic: două posibilități

Elevii vor testa din nou esterificarea, de data aceasta cu acidul lactic ca educt. O parte dintre elevi vor observa că există mai multe posibilități de a realiza reacția: deoarece acidul lactic conține cele două grupe funcționale necesare pentru esterificare combinate într-o moleculă, produsele de reacție nu sunt clar definite.



Elevii ar trebui să poată spune care ar putea fi proprietățile compusului. Lactida ar trebui să se dizolve în apă deoarece poate construi H-legături cu moleculele de apă. De fapt, lactidele se dizolvă în apă.

A doua moleculă a un lanț liniar. Are și proprietatea de a crea H-legături, dar, deoarece e o moleculă aproape fără sfârșit, ar trebui să fie un compus solid.

Introducere în chimia polimerilor:

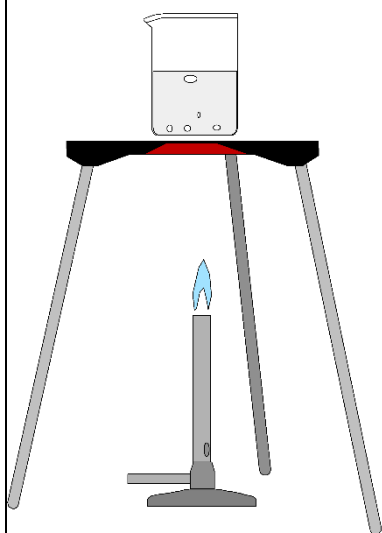
acest „lanț aproape nesfârșit” e construit din mii de molecule singulare de acid lactic, numite, în acest context, „monomeri”.

Formarea polimerilor prin policondensare

Mai mulți monomeri legați chimic formează un polimer, care generează noi proprietăți – deși pot identificate și similarități cu monomerii.

Construirea poate fi realizată printr-o reacție de condensare repetată, numită „policondensare”.

Sintetizarea PLA-ului, PASUL 2: Policondensarea acidului lactic



L-Acidul lactic acid este pus cu o cantitate catalitică de clorură uscată de staniu (II) și câteva pietre fierte într-un pahar. Apoi poate fi încălzit cu un arzător Bunsen sub nișă din cauza vaporilor de acid lactic.

După câteva minute acidul lactic își schimbă culoarea în maro, acest lucru indicând finalizarea reacției.

Mixtura de reacție va fi lăsată să se răcească. Pe măsură ce se răcește substanța lichidă se solidifică: **se formează PLA-ul.**

Atenție: Deoarece s-a folosit L-acid lactic ca educt, ar trebui să se obțină poli-L-acid lactic, numit polimer izotactic.

Dar: Clorura de staniu folosită cu rol de catalizator probabil distruge stereochemia, și polimerul conține un amestec aleatoriu de D-acid lactic și L-acid lactic. Acesta este un polimer activ.

Elevii trebuie să discute despre motivul folosirii unui pahar gradat (apa de reacție se poate evapora mai ușor, schimbând echilibrul pe partea de produs). Cum poate fi evitat acest dezavantaj? Ce spun elevii despre „anhidra lactică”?

Students have to discuss, why a beaker was used. (reaction water can evaporate more easily, shifting the equilibrium to the product side) How can this disadvantage be avoided? What about “lactic anhydride”? Se introduce procesul tehnic de „polimerizare cu deschidere inelară” a Lactidelor.

Lecțiile 7&8 (90 min) Proprietățile fizice ale PLA-ului comercial

PLA-ul comercial disponibil pe piață are proprietăți fizico-chimice bine documentate:

- Temperatură de tranziție vitroasă de cca 65°C
- Temperatura de topire este cuprinsă între 160°C-200°C (în funcție de culoarea filamentului și a cristalinității PLA-ului)

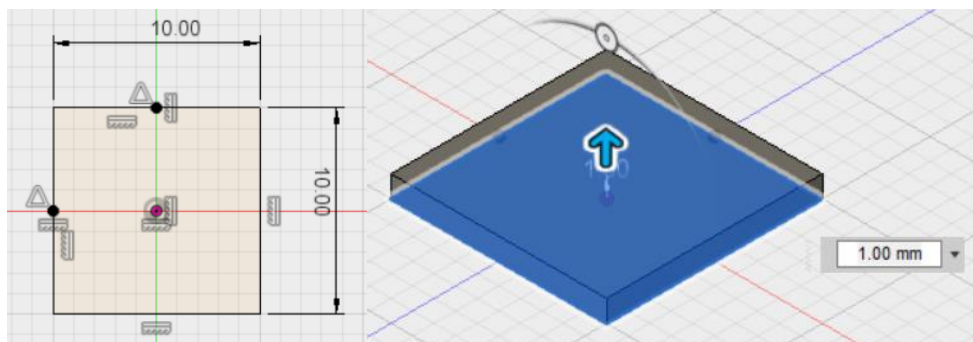
- E stabil în forma sa până la temperaturi de circa 70-80°C. (heat deflection temperature - HDT).
- Densitatea de 1,25 g/cm³

Aceste proprietăți pot fi analizate experimental de către elevi pentru a răspunde la următoarele întrebări:

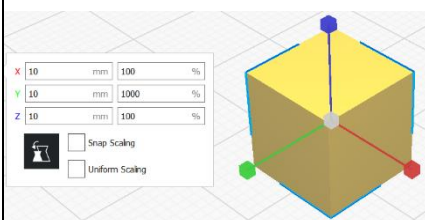
- Ce proprietăți trebuie să aibă un material pentru a fi folosit în tipărirea 3D?
(trebuie să fie solid și durabil la temperaturi scăzute și lichid la temperaturi moderat de ridicate)
- Care este intervalul optim de temperaturi pentru tipărirea 3D?
(aproape 200°C, mai mare decât temperatura de topire, care poate varia. Depinde de filament)
- De ce este o idee bună încălzirea patului de tipărire în timpul tipăririi?
(pentru a evita deformarea: coeficient de expansiune termică mic, deoarece contracția termică cauzează deformarea)
- Care este temperatura optimă pentru patul încălzit? (cuvinte cheie "aderența primului strat")
(temperatura patului trebuie să fie mai mică decât temperatura de deformare - HDT - heat deflection temperature)

Experimente asupra proprietăților fizice:

Elevii trebuie să pregătească câteva piese ușoare pentru tipărire pentru a măsura proprietățile termoplastice și fizice ale PLA-ului. Capturi din Fusion 360:

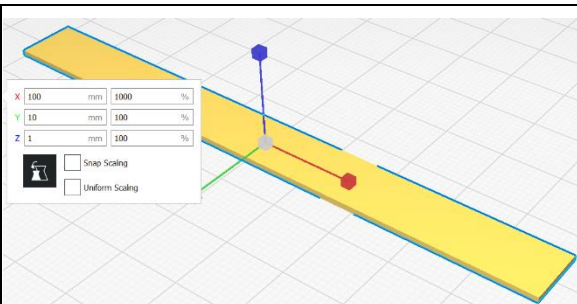


Acest cip geometric foarte simplu poate fi modificat cu ușurință în soft-ul de slicing pentru a se potrivi cu nevoile speciale ale experimentului:



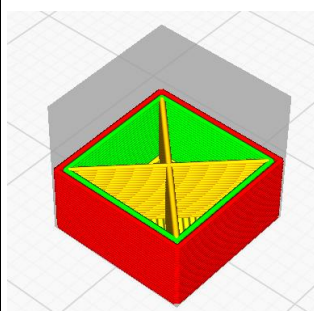
- Un cub standard de 1cm³ pentru măsurarea densității.

Timpul de tipărire pentru grad de umplere de 100%: 9 min cu o imprimantă Anycubic I3 Mega.



b) același volum, altă formă: măsurarea temperaturii de deformare (HDT): se pune în apă la diferite temperaturi și se monitorizează flexibilitatea.

Timpul de tipărire: grad de umplere 100%, 9 min cu o imprimantă Anycubic I3 Mega.



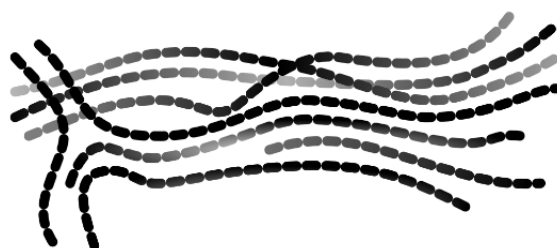
c) Acest cub gol poate fi folosit pentru a măsura domeniul de temperaturi de topire: cubul este pus pe un trepied de laborator cu sticlă ceran și este încălzit cu un arzător Bunsen de jos sau cu un pistol de căldură de sus. Temperatura poate fi măsurată cu un termometru cu infraroșu.

Timpul de tipărire: 1cm x 1cm x 1cm, grad de umplere 10%, cu o geometrie interioară sub formă de cruce (cross-fill), 4 minute.

Explicație chimică la nivel de moleculă:

Aceste așa numite proprietăți termoplastice sunt cauzate de comportamentul moleculelor de polimer:

Lanțurile liniare de poliester încep să se miște pe măsură ce crește temperatura, dar rămân solide pe o plajă largă de valori. Acest lucru se datorează interacțiunilor intermoleculare (în acest caz interacțiuni Van der Waals). Aceste proprietăți depind foarte mult de proprietățile monomerului și de lungimea lanțului; ambele afectează interacțiunea dintre lanțurile de polimer.



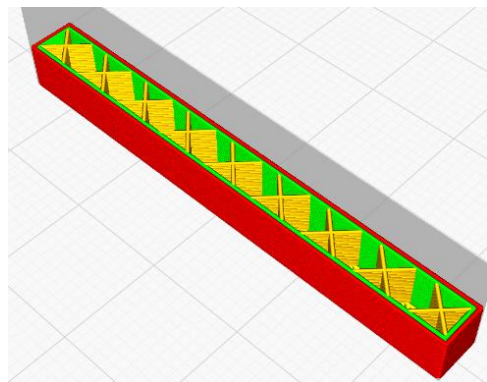
După răcire, termoplastul își va recăpăta stabilitatea: comutarea între proprietățile flexibile și solide în funcție de temperatură este un proces reversibil.

Subiect avansat despre polimeri: influența stereochemiei asupra proprietăților polimerului. Diferențe dintre:

- lanțuri polimerice atactice prin polymerizarea racemaților, proprietatea compusului rezultat este foarte moale din cauza distribuțiilor lanțului amorf
- Lanțuri de polimeri izotactici prin polymerizarea eductelor enantiopure, rezultând compuși puternici și stabili din cauza efectelor semicristaline

- Copolimeri-bloc, constând din lanțuri PLLA / PDLA, ceea ce duce la interacțiuni foarte puternice între lanțuri.

Lecțiile 9&10 (90 min) Reciclarea: Hidroliza și compostarea PLA-ului



Model: X: 5mm x Y: 50mm x Z: 10mm, tiprire întreruptă după 50%, astfel înălțimea reală Z este 5mm. Grad de umplere în cruce de 20%. Timpul de tipărire de 4min cu o imprimantă Anycubic I3 Mega.

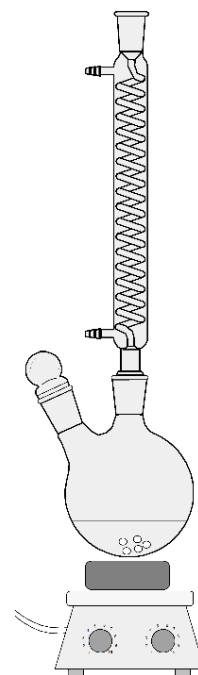
Acest obiect are o suprafață mare astfel poate fi dizolvat și compostat cu ușurință.

Experiment 1: hidroliză completă a PLA-ului într-un amestec de KOH / izopropanol

Se dizolvă 2,5g KOH în 50ml izopropanol în timp ce se amestecă și încălzește la circa 60 -70°C (punctul de fierbere a izopropanolului este de 82°C). Se poate adăuga o cantitate catalitică de Aluminiuhidroxid pentru a accelera reacția.

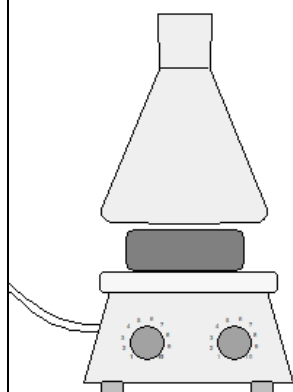
Pe măsură ce se încălzește și amestecă, se adaugă una sau două bețe de PLA. După circa 10 minute, PLA-ul va fi complet descompus. În timpul procesului de depolimerizare, se formează lactat de kalium, care este un agent de îmbunătățire a aromelor (E326).

precauție (se încălzește manta, **NU se folosește arzător Bunsen!** Vaporii de izopropanol sunt explozivi).



Dacă e posibil, verificarea lactatului se poate face folosind această procedură:

<http://www.bdsoft.de/demo/index.htm?demo/chemie/analytik/arzneibuchmethoden/identitaetspruefung/en/lactat.htm>



Experiment 2: schimbarea valorii pH-ului apei pure în timpul hidrolizei PLA-ului

Într-un pahar Erlenmeyer se pun 100ml de apă deionizată. Se adaugă un indicator universal. Dacă apa nu are culoarea verde (pH 7), se adaugă câteva picături de soluție 0,01M NaOH până culoarea se schimbă în verde. Apoi se adaugă un băț de PLA și mixtura este încălzită la 100°C.

După circa 5min culoarea indicatorului universal se schimbă din verde în portocaliu, indicând acidul lactic ca produs al depolimerizării PLA-ului.

10. Feedback	<p>La sfârșit, elevii ar trebui să aibă bine fundamentate despre compusul termoplastice PLA și impactul acestuia asupra imprimării 3D. Au experimentat singuri șansele și limitările tehnologiei actuale. În timpul lecției, au fost învățate aspecte importante ale curriculumului în chimie: biochimie introductivă, stereochemie, sinteză de polimeri, proprietăți fizice ale polimerilor, reciclare de polimeri, impact asupra mediului.</p>
11. Evaluare	<p>Elevii păstrează un jurnal al activităților desfășurate, ce poate fi verificat de către profesor. De asemenea, studenții pot prezenta rezultatele experimentelor lor. În plus, la sfârșitul lecțiilor trebuie efectuat un test standard de evaluare a clasei.</p>