

## ‘We are the makers - IOT’ Scénario d’apprentissage :

### La chimie du PLA

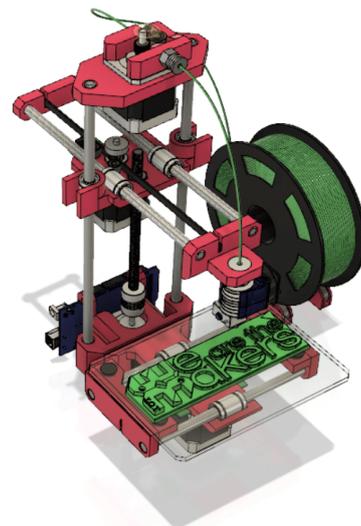
Author: Thomas Jörg, Johannes-Kepler-Gymnasium Weil der Stadt

<b>1. Titre du Scénario</b>	<b>Apprendre la chimie du PLA, un matériau d'impression 3D courant</b>
<b>2. Groupe cible</b>	16 - 18 ans
<b>3. Durée</b>	Au minimum 5 semaines de cours de 2 * 45 min par semaine : soit environ 6-8 heures.
<b>4. Besoins couverts par l’activité</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Monomère / Polymère: l'acide lactique comme édult renouvelable pour le PLA</li> <li>▪ Principes des réactions de condensation: estérification catalysée par un acide</li> <li>▪ Principes de la réaction d'hydrolyse: dépolymérisation catalysée par l'hydroxyde</li> <li>▪ Comment construire une chaîne polyester de PLA en utilisant de l'étain (II) -chlorure-catalyse</li> <li>▪ Principes de la stéréochimie de l'acide lactique: D- et L dans les projections de Fisher</li> <li>▪ Propriétés thermoplastiques du PLA et influence de la stéréochimie</li> <li>▪ Propriétés du PLA utiles pour l'impression 3D</li> <li>▪ Recyclage: cycle des matières premières du PLA</li> </ul>
<b>5. Résultats attendus</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Compréhension de base des polymères thermoplastiques, structure-propriétés-modèle</li> <li>▪ Formation de polymères via des monomères à liaison chimique</li> <li>▪ Influence de la stéréochimie sur les propriétés physiques (par exemple point de fusion)</li> <li>▪ structures de molécules amorphes et semi-cristallines</li> <li>▪ Chimie plastique biocompatible et renouvelable: défis d'ingénierie</li> </ul>
<b>6. Méthodologies</b>	Dans ce scénario, les étudiants découvriront le PLA en tant que matériau d'impression 3D renouvelable et recyclable. Les objectifs d'apprentissage sont de savoir comment ces propriétés peuvent être atteintes d'un point de vue chimique.

<b>7. Lieu</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ un ensemble de modèles moléculaires (pour les leçons de stéréochimie)</li><li>▪ Un projecteur pour l'enseignement des tutoriels et la présentation des travaux des étudiants;</li><li>▪ feuilles de travail sur la stéréochimie, l'estérification, la formation de polymères,</li><li>▪ chaque étudiant doit tenir un journal de laboratoire</li></ul>
----------------	--

## 8. Outils / Matériaux / Ressources

Environ 3-4 imprimantes 3D dans un environnement de laboratoire: les étudiants doivent imprimer eux-mêmes les matériaux pour leurs expériences chimiques



les réactifs suivants:

- Isopropanol
- chlorure d'étain (II)
- Indicateur universel
- Solution NaOH 0,01 M
- acide acétique (100%) ou mieux anhydride acétique
- éthanol (peut être méthylé)
- acide sulfurique concentré (en cas d'anhydride: semiconc.)
- acide lactique (acide D-lactique ou acide L-lactique, énantiopure)
- Pastilles d'hydroxyde de Kalium
- Hydroxyde d'aluminium
- Filament PLA naturel (non coloré) pour l'imprimante 3D

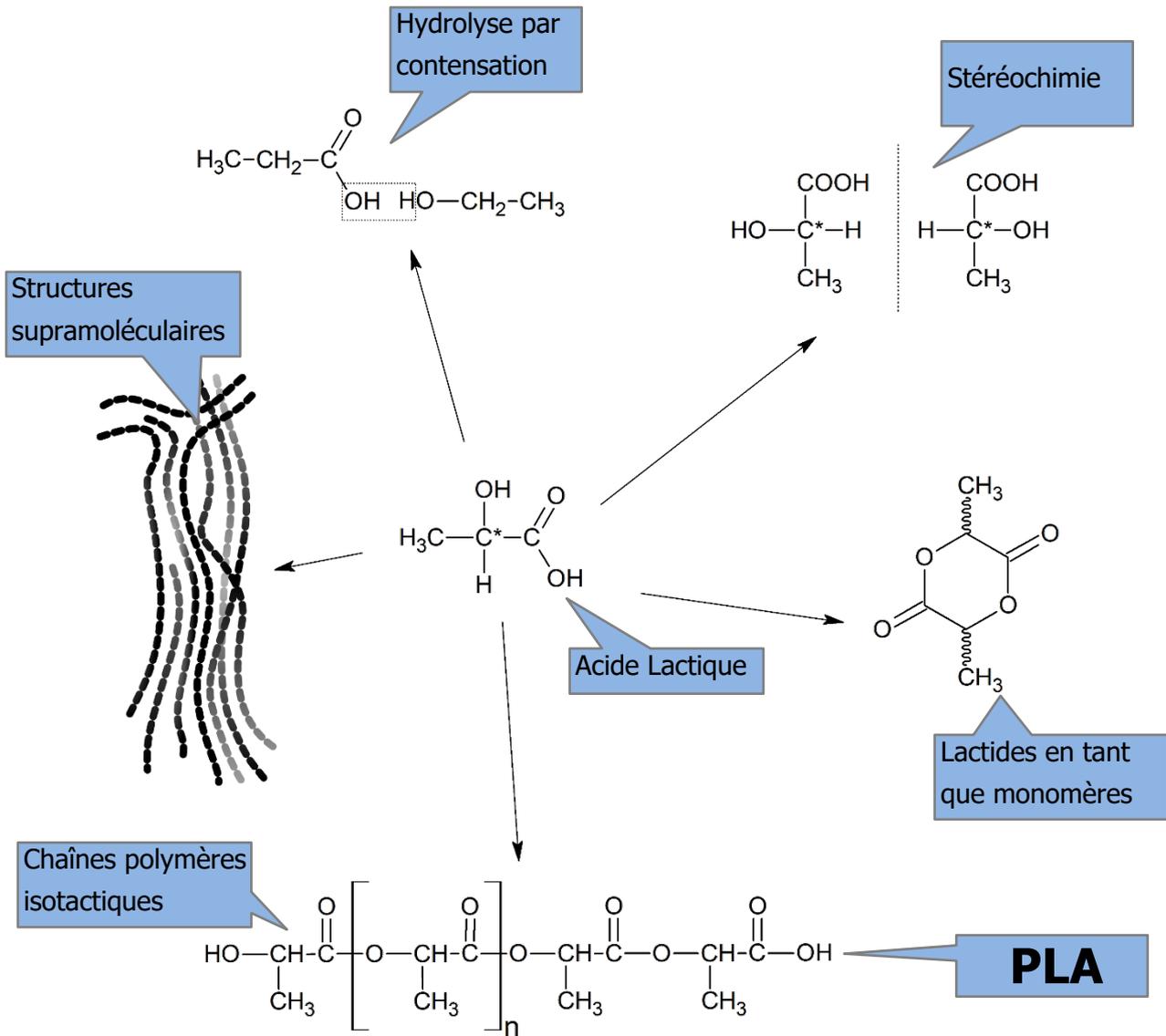
L'équipement de laboratoire suivant:

- Agitateurs magnétiques
- Flacons à fond rond à trois cols
- Fioles Erlenmeyer
- Condenseurs Grahams
- Bêchers
- Brûleurs Bunsen ou pistolets chauffants
- Thermomètres infrarouges
- Pipettes
- Trépieds

Environ 3-4 ordinateurs avec les logiciels suivants préinstallés:

- Autodesk Fusion 360 (ou tout autre logiciel de modélisation 3D, par exemple Wings3D)
- Logiciel de tranchage CURA,
- Une connexion Internet

Présentation des sujets chimiques abordés tout au long de cette leçon :  
de l'acide lactique au PLA



## 9. Description étape par étape de l'activité / contenu

### Leçons 1 & 2 (90min): Introduction à la chimie de l'impression 3D

Présentation d'une imprimante 3D et de filament PLA.



Le sujet central est le filament. Il se compose de PLA, qui est l'abréviation de «acide polylactique». Il ne peut pas être trouvé dans la nature, mais il peut être synthétisé à partir d'un composé naturel: l'acide lactique.

Après utilisation (à la fin de son cycle de vie), il peut être recyclé de deux manières: hydrolyse en acide lactique ou compostage en raison de sa biodégradabilité.

Beaucoup d'efforts sont faits dans la recherche de l'optimisation des propriétés physiques du PLA. Les élèves réfléchissent à quels types de propriétés sont souhaitables, quelles propriétés doivent être évitées ou au moins optimisées.

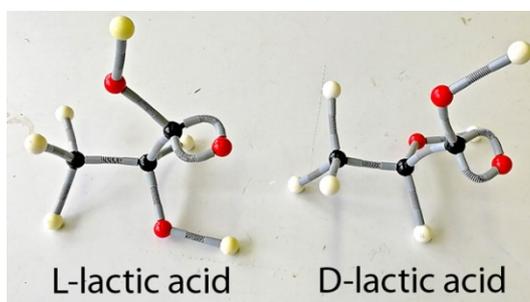
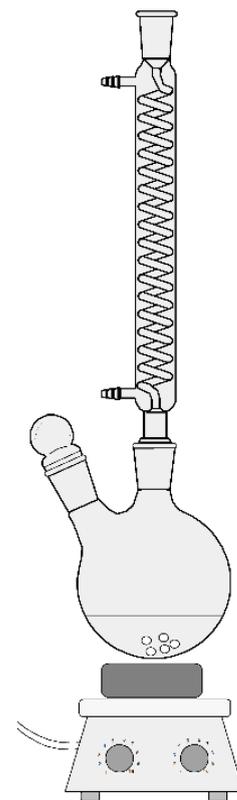
**Information pour l'enseignant :** Du PLA «naturel» et non coloré a été utilisé avec les propriétés suivantes:

Masse molaire typique du PLA ca. 217kg/mol (217.000g/mol; degré de polymérisation  $n \approx 3000$ )  
(NatureWorks LLC, NW2002D)

## Comment synthétiser le PLA, ÉTAPE 1: Estérification de l'éthanol et de l'anhydride acétique.

Les élèves sentent l'éthanol et l'anhydride acétique (avec prudence; **technique de wafting**). Après cela, les deux éduits sont remplis en quantités égales dans un appareil de réaction standard. Quelques pierres bouillantes sont ajoutées et à la toute fin deux gouttes d'acide sulfurique sont versées dans le ballon. Le refroidisseur Graham est démarré, puis le mélange peut être chauffé avec précaution (manteau chauffant, **pas de brûleur Bunsen!** La vapeur d'acétate d'éthyle est explosive).

La réaction commence généralement soudainement! (assez impressionnante)  
Après 3-4 minutes, les concentrations d'équilibre de produit / éduits sont atteintes et le ballon de réaction peut être refroidi et montré aux étudiants. On retrouve une odeur très caractéristique de dissolvant pour vernis à ongles: l'acétate d'éthyle.



Les étudiants font des rapports standard sur l'expérience et les mécanismes de réaction sont discutés et mis en pratique. Estérification en tant

que «réaction de condensation», car une molécule d'eau est séparée au cours des réactions pour former l'un des deux produits. La pratique peut être motivée avec les composés aromatiques suivants (si disponibles en laboratoire):

Butyrate de méthyle: arôme d'ananas

Butyrate d'isopentyle: arôme de pomme

Propylate d'éthyle: arôme de poire

### Leçons 3&4 (90 min): L'acide lactique, la matière première du PLA

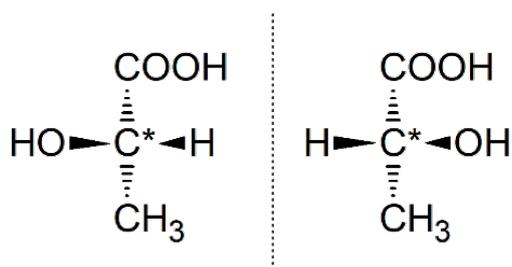
L'acide lactique est introduit sous forme de composé chimique et de molécule. L'enseignant donne un bref aperçu des caractéristiques en tant que composé naturel.

Mécanisme de réaction de la protolyse : réaction acide de l'acide lactique et de l'eau.

De plus, les valeurs pK<sub>A</sub> de l'acide propionique et de l'acide lactique peuvent être comparées: pK<sub>A</sub>(acide propionique) = 4,75, pK<sub>A</sub>(acide lactique) = 3,9. Cette différence est causée par l'effet inductif du groupe hydroxyde en position alpha: l'acide lactique est un acide alpha-hydroxy-carboxylique. La signification des acides alpha-hydroxy et alpha-amino carboxyliques en chimie naturelle est discutée.

Présentation de la stéréochimie:

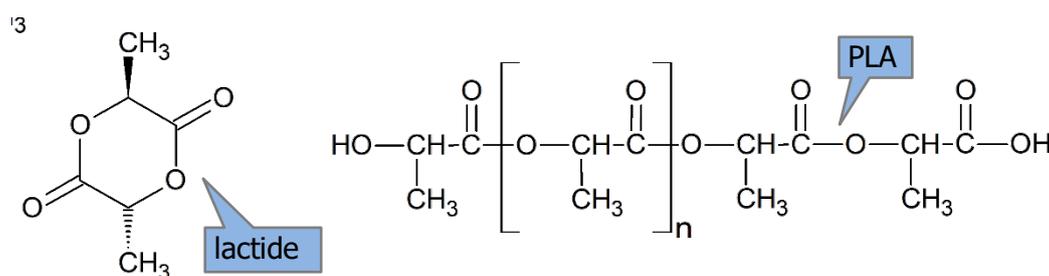
les élèves construiront la molécule d'acide lactique à l'aide d'un ensemble de modèles moléculaires. Ils doivent comparer leurs modèles. Certains élèves reconnaîtront probablement qu'il existe deux molécules différentes qui peuvent être distinguées l'une de l'autre.



Les élèves sont encouragés à décrire les aspects dans lesquels ces deux molécules diffèrent: sur le carbone 2 (alpha-carbone), les ligands peuvent différer dans leur disposition géométrique. Des projections de Fisher d'acide lactique sont introduites. La stéréochimie doit être pratiquée en détail ! Les élèves doivent construire des modèles jusqu'à ce qu'ils aient bien compris le sujet

### Leçons 5&6 (90 min) Estérification de l'acide lactique: deux possibilités

Les étudiants doivent refaire une pratique d'estérification, cette fois avec de l'acide lactique comme édult. Certains étudiants reconnaîtront qu'il existe de nombreuses possibilités pour effectuer la réaction: comme l'acide lactique a exactement ces deux groupes fonctionnels nécessaires pour la construction combinée en une seule molécule, les produits de la réaction ne sont pas clairement définis..



Les élèves de ce niveau devraient être capables de faire des prédictions sur les propriétés du composé. Le lactide devrait se dissoudre dans l'eau car il peut créer une liaison H aux molécules d'eau. En fait, les lactides se dissolvent dans l'eau.

La deuxième molécule est une chaîne linéaire. Il a également la capacité de former des liaisons H, mais comme il s'agit d'une molécule presque sans fin, elle devrait être un composé solide.

#### Présentation de la chimie des polymères:

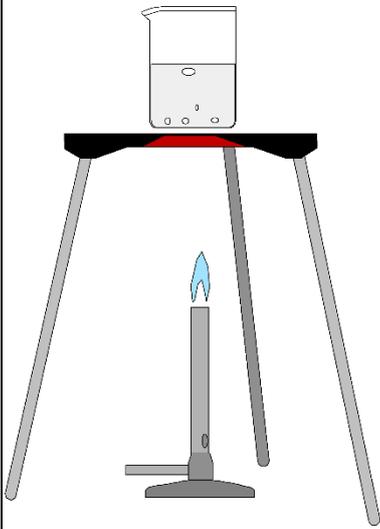
Cette chaîne « presque sans fin » est constituée de milliers de molécules d'acide lactique uniques, appelées «monomères» dans ce contexte.

#### Formation de polymères par polycondensation

De nombreux monomères liés chimiquement forment un polymère, ce qui génère de nouvelles propriétés - bien que des similitudes du monomère puissent également être trouvées.

La construction peut être réalisée grâce à une réaction de condensation répétitive, la «polycondensation».

## Comment synthétiser le PLA, ÉTAPE 2: Polycondensation de l'acide lactique



L'acide L-lactique est rempli avec une quantité catalytique de chlorure d'étain (II) sec et de quelques pierres bouillantes dans un bécher. Ensuite, il peut être chauffé avec un brûleur Bunsen à l'intérieur d'une hotte en raison des vapeurs d'acide lactique.

Après quelques minutes, l'acide lactique change de couleur et devient brun, cela indique que la réaction est terminée.

On laisse refroidir le mélange réactif. Pendant le refroidissement, la substance liquide se solidifie:

**Du PLLA S'est formé.**

Attention: Étant donné que l'acide L-lactique a été utilisé comme éduit, l'acide poly-L-lactique aurait dû se former, ce qui est appelé un polymère isotactique.

Mais: le chlorure d'étain en tant que catalyseur détruit probablement la stéréochimie, donc un mélange racémique et donc randomisé d'acides D et L-lactiques construisait la chaîne de polymères. Ce P-DL-LA est un polymère atactique.

Les élèves doivent discuter de la raison pour laquelle un bécher a été utilisé. (l'eau de réaction peut s'évaporer plus facilement, déplaçant l'équilibre du côté du produit) Comment éviter cet inconvénient? Qu'en est-il de «l'anhydride lactique»? Introduction du processus technique de «polymérisation par ouverture du cycle» des lactides.

### **Leçons 7&8 (90 min) Propriétés physiques du PLA commercial**

Le PLA disponible dans le commerce possède des propriétés physicochimiques bien documentées:

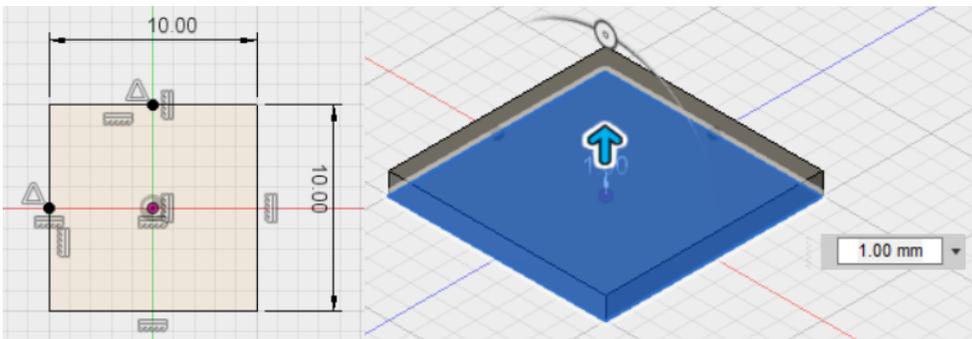
- - Une température de transition vitreuse d'environ 65 ° C
- - Une plage de fusion entre 160 ° C-200 ° C (selon la couleur du filament et la cristallinité du PLA)
- - Il est stable sous sa forme jusqu'à une température d'environ 70-80 ° C. Cette température est appelée température de déviation thermique (HDT).
- - Une densité de 1,25 g / cm<sup>3</sup>

Ces propriétés peuvent être expérimentalement analysées par les étudiants pour répondre aux questions suivantes:

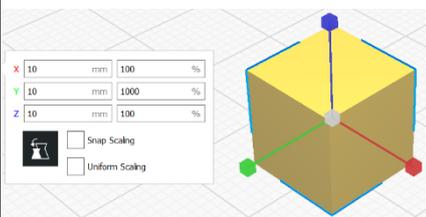
- a) Quel type de propriétés un matériau d'impression 3D doit-il avoir?  
*(doit être solide et durable à basse température, liquide à température élevée modérée)*
  
- b) Quelle est la plage de température optimale pour l'impression 3D?  
*(environ 200 ° C, en toute sécurité au-dessus de la température de fusion, qui peut varier. Selon le filament)*
  
- c) Pourquoi est-ce une bonne idée de chauffer le lit pendant l'impression?  
*(pour éviter le gauchissement: faible coefficient de dilatation thermique, car la contraction thermique provoque le gauchissement)*
  
- d) Quelle est la température optimale pour le lit chauffant? (mots clés "adhésion première couche")  
*(la température du lit chauffant doit être inférieure à la température de déviation thermique)*

Expériences sur les propriétés physiques:

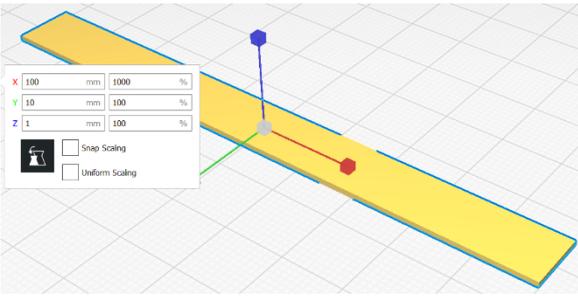
Les élèves doivent préparer des pièces d'impression faciles pour mesurer les propriétés thermoplastiques et physiques du PLA. Capture d'écran de Fusion 360:



Cette puce géométrique très simple peut facilement être modifiée à l'intérieur du logiciel de découpage pour s'adapter aux besoins particuliers de l'expérience:

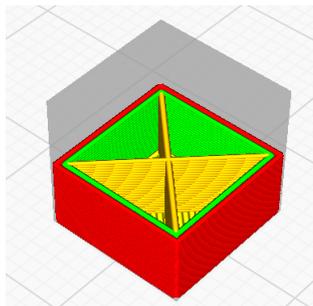


- a) Cube standard de 1cm<sup>3</sup> pour mesurer la densité.  
*Temps d'impression avec remplissage à 100%: 9 min sur un Anycubic I3 Mega.*



b) même volume, forme différente: mesure de la température de déviation thermique HDT: mise dans l'eau à différentes températures et contrôle de la flexibilité.

Temps d'impression: 100% de remplissage, 9 min sur un Anycubic I3 Mega.



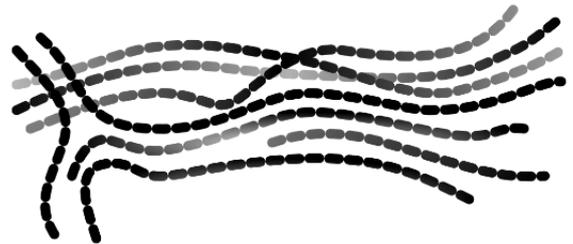
c) Ce cube creux peut être utilisé pour mesurer la plage de température de fusion: le cube est posé sur un trépied de laboratoire avec du verre Ceran et est chauffé avec un brûleur Bunsen par le bas ou un pistolet thermique par le haut. La température peut être prise avec un thermomètre infrarouge.

Temps d'impression: 1 cm x 1 cm x 1 cm, remplissage 10%, remplissage croisé, 4 minutes.

Explication chimique au niveau moléculaire :

Ces propriétés thermoplastiques sont causées par le comportement des molécules de polymère:

les chaînes linéaires en polyester commencent à se déplacer avec l'augmentation de la température, mais sont toujours solides sur une large plage. Cela est dû à des interactions intermoléculaires (ici: interactions de Van der Waals). Ces propriétés dépendent fortement des propriétés du monomère et de la longueur de chaîne; les deux affectent l'interaction entre les chaînes de polymère unique.



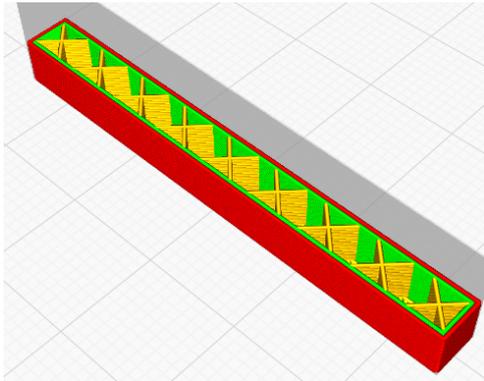
Après refroidissement, le thermoplastique conservera à nouveau sa stabilité: la commutation entre les propriétés flexibles et solides en fonction de la température est un processus réversible.

Sujet avancé sur les polymères :

l'influence de la stéréochimie sur les propriétés des polymères. Différencier entre:

- Les chaînes polymères atactiques par polymérisation de racémates, la propriété du composé résultant est très doux à cause des distributions de chaîne amorphe
- Les chaînes polymères isotactiques par polymérisation d'édits énantiopurs, résultant en des composés stables et solides en raison des effets semi-cristallins
- Les Copolymères blocs, composé de chaînes PLLA / PDLA, résultant en de très fortes interactions de chaîne à chaîne.

**Leçons 9&10 (90 min) Recyclage: hydrolyse et compostage du PLA**



Modèle: X: 5 mm x Y: 50 mm x Z: 10 mm, impression interrompue après 50%, la hauteur Z réelle est donc de 5 mm. 20% de remplissage croisé. Temps d'impression 4min sur un Anycubic I3 Mega.

Cet objet a une grande surface et peut facilement être dissous et composté.

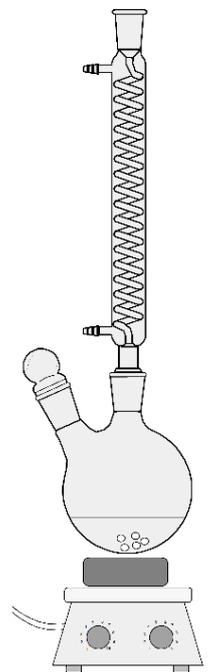
Expérience 1: hydrolyse complète du PLA dans un mélange KOH / isopropanol

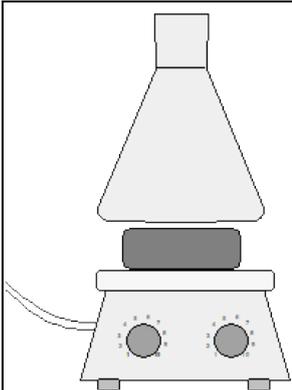
2,5 g de KOH sont dissous dans 50 ml d'isopropanol sous agitation et chauffage à env. 60 -70 ° C (point d'ébullition de l'isopropanole 82 ° C). Une quantité catalytique d'hydroxyde d'aluminium peut être ajoutée, elle accélère la réaction.

Pendant le chauffage et l'agitation, un ou plusieurs bâtons en PLA sont ajoutés. Après 10 minutes, le PLA s'est complètement décomposé. Pendant le processus de dépolymérisation, du lactate de kalium est construit, qui est un exhausteur de goût (E326).

prudence (manteau chauffant, **PAS de brûleur Bunsen!** La vapeur d'isopropanol est explosive).

Si possible, la vérification du lactate peut être effectuée en utilisant cette procédure : <http://www.bdsoft.de/demo/index.htm?/demo/chemie/analytik/arzneibuchmethoden/identitaetspruefung/en/lactat.htm>



	<p><u>Expérience 2: modification du pH de l'eau pure lors de l'hydrolyse du PLA</u></p> <p>100 ml d'eau désionisée sont remplis dans une fiole Erlenmeyer. L'indicateur universel est ajouté. Si la couleur de l'eau pure n'est pas verte (pH 7), quelques gouttes de solution de NaOH 0,01 M sont ajoutées jusqu'à ce que la couleur vire au vert. Ensuite, un bâton de PLA est ajouté et le mélange est chauffé à 100 ° C.</p> <p>Après 5 minutes, la couleur de l'indicateur universel passe du vert à l'orange, indiquant que l'acide lactique est un produit de dépolymérisation du PLA.</p>
<p><b>10. Retour d'information</b></p>	<p>À l'issue du cours, les étudiants devraient avoir une connaissance approfondie du PLA composé thermoplastique couramment utilisé et de son impact sur l'impression 3D. Ils ont découvert par eux-mêmes les bénéfices et les limites de la technologie actuelle. Et : pendant la leçon, des aspects importants du programme d'études en chimie ont été enseignés: biochimie d'introduction, stéréochimie, synthèse des polymères, propriétés physiques des polymères, recyclage des polymères, impact sur l'environnement.</p>
<p><b>11. Evaluation</b></p>	<p>Les étudiants tiennent leur journal du travail, qui peut être révisé par l'enseignant. Les étudiants peuvent également présenter les résultats de leurs expériences. De plus, un test standard en classe doit être effectué à la fin des cours.</p>