

'We are the makers - IOT' Learning Scenario:

La chimica del PLA

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

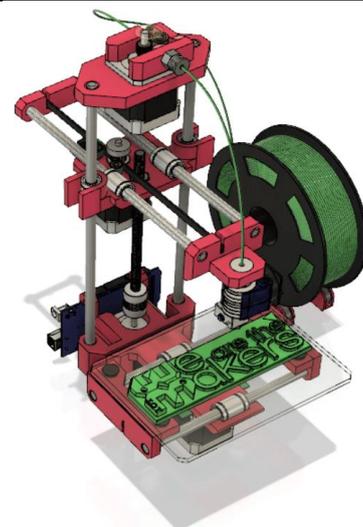
1. Titolo dello Scenario	Imparare la chimica del PLA, un comune materiale per la stampa 3D
2. Gruppo target	16 - 18 anni
3. Durata	Almeno 5 settimane di 2*45min-lessons a settimana: in totale circa 6-8 ore.
4. Esigenze di apprendimento che sono coperte attraverso l'esercizio	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Monomero/polimero: l'acido lattico come educazione rinnovabile per il PLA ▪ Principi delle reazioni di condensazione: esterificazione catalizzata con acido ▪ Principi della reazione di idrolisi: depolimerizzazione catalizzata dall'idrossido ▪ Come costruire una catena in poliestere di PLA utilizzando lo stagno (II)-cloruro-catalisi ▪ Principi di stereochimica dell'acido lattico: D e L nelle proiezioni dei pescatori ▪ Proprietà termoplastiche del PLA e l'influenza della stereochimica ▪ Proprietà PLA utili nella stampa 3D ▪ Riciclaggio: ciclo delle materie prime di PLA
5. Risultati attesi dell'apprendimento	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Comprensione di base dei polimeri termoplastici, struttura-proprietà-modello di struttura ▪ Formazione di polimeri tramite monomeri di collegamento chimico ▪ Influenza della stereochimica sulle proprietà fisiche (ad esempio il punto di fusione): <ul style="list-style-type: none"> ▪ strutture molecolari amorfe rispetto a quelle semicristalline ▪ chimica delle materie plastiche biocompatibili e rinnovabili: sfide ingegneristiche
6. Metodologie	In questo scenario gli studenti studieranno il PLA come materiale di stampa 3D rinnovabile e riciclabile. Gli obiettivi di apprendimento sono come queste proprietà possono essere raggiunte dal punto di vista chimico.
7. Luogo/ ambiente	<ul style="list-style-type: none"> ▪ un set di modelli molecolari (per lezioni di stereochimica) ▪ Un proiettore per l'insegnamento e la presentazione dei lavori degli studenti; ▪ schede di lavoro sulla stereochimica, l'esterificazione, la formazione di polimeri, ▪ ogni studente deve tenere un diario di laboratorio

**8. Strumenti/
Materiali/
Risorse**

Circa 3-4 stampanti 3D in un ambiente di laboratorio: gli studenti devono stampare da soli i materiali per i loro esperimenti chimici

i seguenti reagenti:

- Isopropanolo
- stagno-(II)-cloruro
- Indicatore universale
- 0,01 milioni di NaOH-soluzione
- acido acetico (100%) o meglio anidride acetica
- etanolo (può essere metilato)
- acido solforico concentrato (in caso di anidride: semiconc.)
- acido lattico (acido D-lattico o acido L-lattico, enantiopure)
- Pellet di idrossido di kalium
- Idrossido di alluminio
- Filamento PLA naturale (non colorato) per la stampante 3D



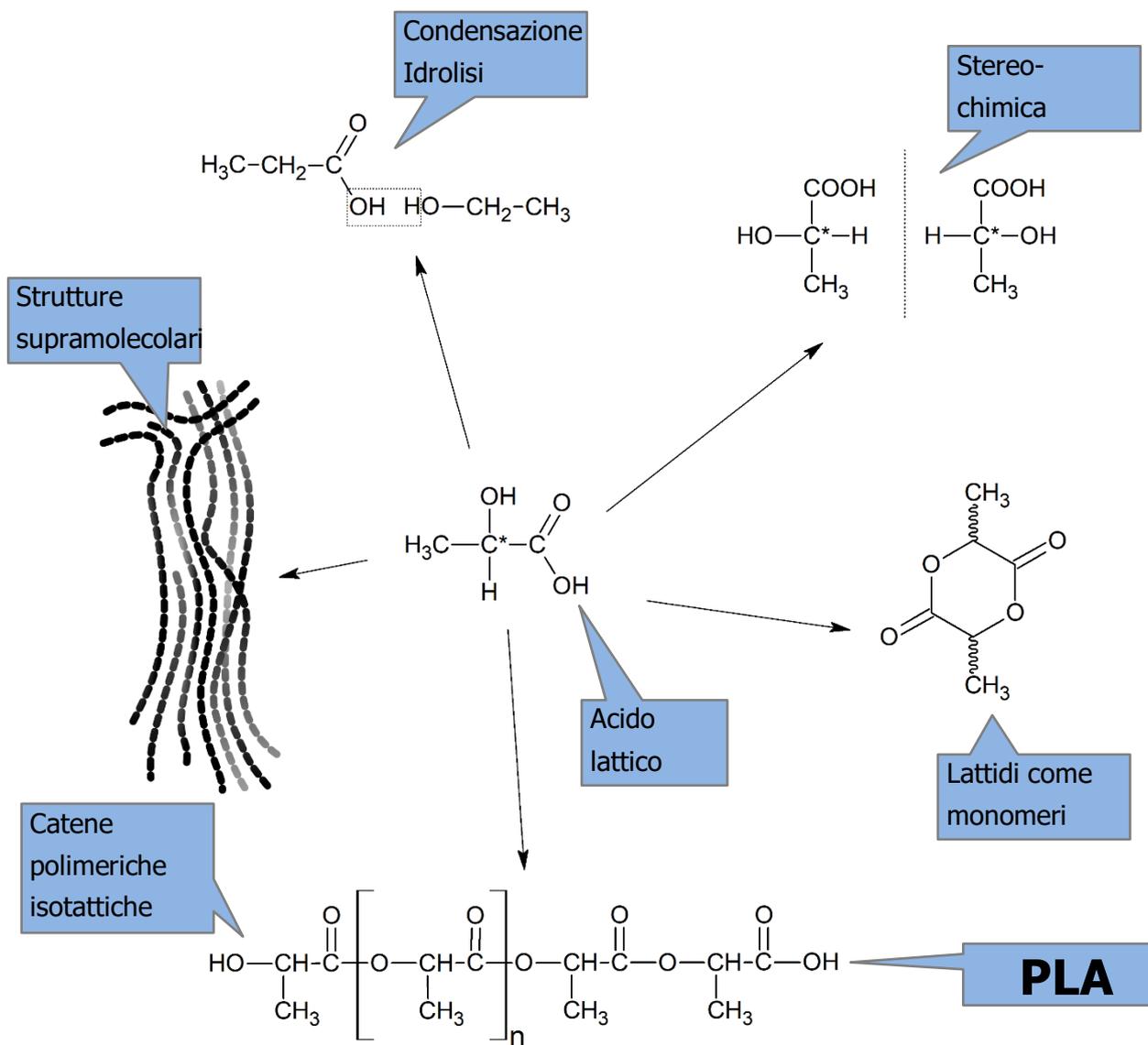
Le seguenti attrezzature di laboratorio:

- Agitatori magnetici
- Palloni a fondo tondo a tre collo
- Beute Erlenmeyer
- Condensatori Grahams
- Becher
- Bruciatori Bunsen o pistole di riscaldamento
- Termometri a infrarossi
- Pipette
- Treppiedi

Circa 3-4 computer con il seguente software preinstallato:

- Autodesk Fusion 360 (o qualsiasi altro software di modellazione 3D, ad esempio Wings3D)
- Software di affettatura CURA,
- Una connessione internet

Panoramica sugli argomenti chimici trattati in questa lezione:
dall'acido lattico al PLA



9. Descrizione passo dopo passo dell'attività/contenuto

Lezione 1 & 2 (90min): Introduzione alla chimica della stampa 3D

Viene introdotta una stampante 3D con filamento PLA.



L'argomento centrale è il cosiddetto filamento. Esso consiste di PLA, che sta per "acido polilattico". Non si trova in natura, ma può essere sintetizzato da un composto naturale: l'acido lattico.

Dopo l'uso (alla fine del suo ciclo di vita) può essere riciclato in due modi: Idrolisi all'acido lattico o compostaggio a causa della sua biodegradabilità.

Molto sforzo viene fatto nella ricerca di ottimizzare le proprietà fisiche del PLA. Gli studenti si chiedono quali proprietà sono auspicabili, quali proprietà devono essere evitate o almeno ottimizzate.

Informazioni per l'insegnante: Il PLA "naturale", non colorato, è stato utilizzato con le seguenti proprietà: Massa molare tipica di PLA ca. 217kg/mol (217.000g/mol; grado di polimerizzazione $n \approx 3000$ (NatureWorks LLC, NW2002D)

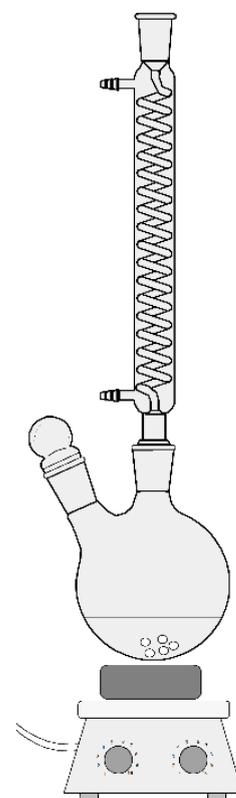
Come sintetizzare PLA, FASE 1: Esterificazione di etanolo e anidride acetica.

Gli studenti prendono un odore di etanolo e anidride acetica (con cautela; tecnica wafting). Dopo di che, i due educts sono riempiti in quantità uguali in un apparato di reazione standard. Si aggiungono alcune pietre bollenti e alla fine si versano due gocce di acido solforico nel pallone. Si avvia il raffreddatore dei grahams e poi la miscela può essere riscaldata con cautela (mantello riscaldante, bruciatore **NO Bunsen!** Il vapore di acetato di etile è esplosivo).

La reazione inizia di solito all'improvviso! (sembra impressionante)

Dopo 3-4 minuti si raggiungono le concentrazioni di equilibrio del prodotto/educto e il pallone di reazione può essere raffreddato e mostrato agli studenti. Si può notare un odore molto caratteristico di solvente per unghie: acetato di etile.

Gli studenti fanno dei rapporti standard dell'esperimento e i meccanismi di reazione vengono discussi e praticati. L'esterificazione come cosiddetta "reazione di condensazione", poiché durante le reazioni una molecola d'acqua viene separata per formare uno dei due prodotti. La pratica può essere motivata con i seguenti composti aromatici (se disponibili in laboratorio):



Butirrato di metile: aroma di ananas

Isopentil butirrato: aroma di mela

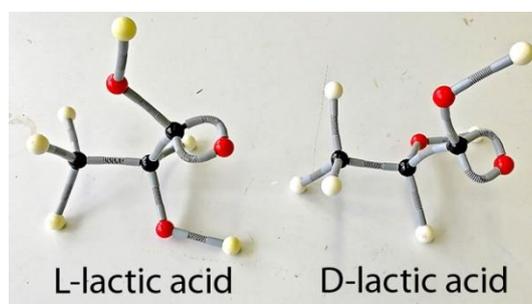
Etil propilato di etile: aroma di pera

Lezione 3&4 (90 min): L'acido lattico, la materia prima del PLA

L'acido lattico viene introdotto come composto chimico e come molecola. L'insegnante fornisce una breve panoramica sulle caratteristiche come composto naturale.

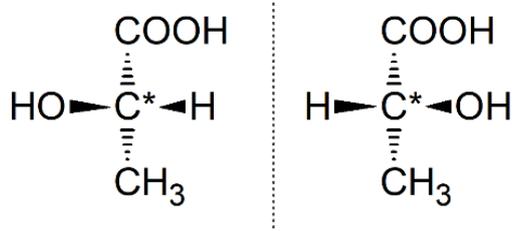
Meccanismo di reazione della protolisi: reazione acida dell'acido lattico e dell'acqua.

Inoltre, i valori pKA dell'acido propionico e dell'acido lattico possono essere confrontati: pKA (acido propionico) = 4,75, pKA (acido lattico) = 3,9. Questa differenza è causata dall'effetto induttivo del gruppo idrossido in posizione alfa: L'acido lattico è un acido alfa-idrossi-carbossilico. Significato di alfa-idrossi e alfa-amminoacidi carbossilici in chimica naturale sono discussi.



Introduzione della stereochimica:

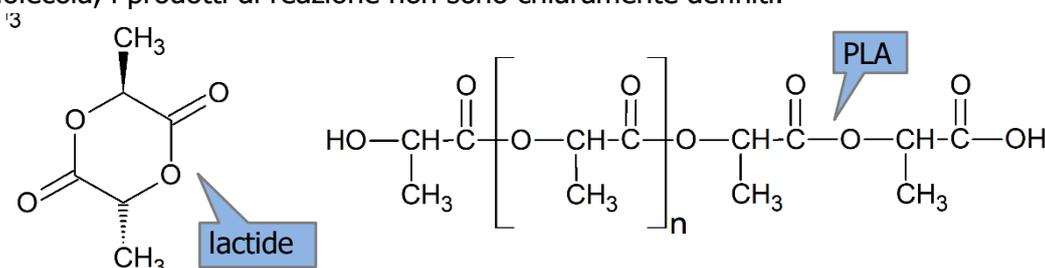
gli studenti costruiranno la molecola di acido lattico utilizzando un modello molecolare. Devono confrontare i loro modelli. Probabilmente alcuni studenti riconosceranno che esistono due molecole diverse che possono essere distinte l'una dall'altra.



Gli studenti sono incoraggiati a descrivere gli aspetti in cui queste due molecole differiscono: sul carbonio-2 (alfa-carbonio) i ligandi possono differire nella loro disposizione geometrica. Vengono introdotte le proiezioni di Fisher dell'acido lattico. La stereochimica deve essere praticata in dettaglio! Gli studenti devono costruire dei modelli fino a quando non avranno compreso appieno l'argomento.

Lezione 5&6 (90 min) Esterificazione dell'acido lattico: due possibilità

Gli studenti devono fare di nuovo una pratica sull'esterificazione, questa volta con l'acido lattico come metodo. Alcuni degli studenti riconosceranno che ci sono molte possibilità di fare la reazione: Poiché l'acido lattico ha esattamente quei due gruppi funzionali necessari per l'esterificazione combinati in un'unica molecola, i prodotti di reazione non sono chiaramente definiti.



Gli studenti di questo livello di classe dovrebbero essere in grado di fare alcune previsioni sulle proprietà del composto. Il lattide dovrebbe dissolversi in acqua perché può costruire un legame H con le molecole d'acqua. Infatti, i lattidi si dissolvono in acqua.

La seconda molecola è una catena lineare. Ha anche la capacità di formare legami H, ma poiché è una molecola quasi infinita, dovrebbe essere un composto solido.

Introduzione alla chimica dei polimeri:

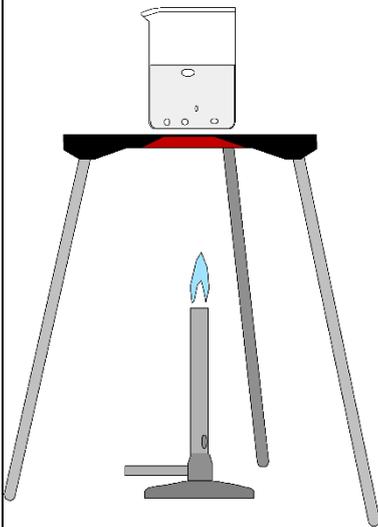
questa catena quasi infinita è costituita da migliaia di singole molecole di acido lattico, che in questo contesto sono chiamate "monomeri".

Formazione di polimeri attraverso la policondensazione

Molti monomeri legati chimicamente formano un polimero, che genera nuove proprietà - sebbene si possano trovare anche similitudini con il monomero.

La costruzione può essere ottenuta attraverso una reazione di condensazione ripetitiva, la cosiddetta "policondensazione".

Come sintetizzare il PLA, FASE 2: Policondensazione dell'acido lattico



L'acido L-lattico viene riempito insieme ad una quantità catalitica di cloruro di stagno secco (II) e alcune pietre bollenti in un becher. Poi può essere riscaldato con un bruciatore Bunsen all'interno di una cappa a causa dei vapori di acido lattico.

Dopo alcuni minuti l'acido lattico cambia colore in marrone, questo indica che la reazione è terminata.

La miscela di reazione viene lasciata raffreddare. Mentre si raffredda la sostanza liquida si solidifica:

Si è formato il PLLA.

Attenzione: Dal momento che l'acido L-lattico è stato usato come educt, si sarebbe dovuto formare il poli-L-lattico-acido, che è chiamato come un polimero isotattico.

Ma: Tincloruro come catalizzatore probabilmente distrugge la stereochimica, quindi una miscela racemica e quindi randomizzata di acidi D e L-lattico stavano costruendo la catena polimerica. Questo-P-DL-LA è un polimero atassico.

Gli studenti devono discutere sul perché è stato usato un becher. (l'acqua di reazione può evaporare più facilmente, spostando l'equilibrio dal lato del prodotto) Come si può evitare questo svantaggio? E l'"anidride lattica"? Viene introdotto il processo tecnico di "polimerizzazione ad apertura anulare" dei lattidi.

Lezione 7&8 (90 min) Proprietà fisiche del PLA commerciale

Il PLA disponibile in commercio ha proprietà fisico-chimiche ben documentate:

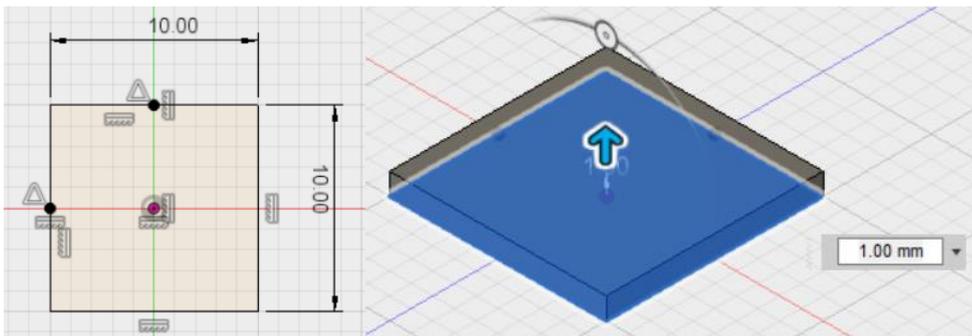
- Una temperatura di transizione vetrosa di circa 65°C
- Un intervallo di fusione tra 160°C-200°C (a seconda del colore del filamento e della cristallinità del PLA)
- È stabile nella sua forma fino ad una temperatura di circa 70-80°C. Questa temperatura è chiamata temperatura di deflessione del calore (HDT).
- A Densità di 1,25 g/cm³

Queste proprietà possono essere analizzate sperimentalmente dagli studenti per rispondere alle seguenti domande:

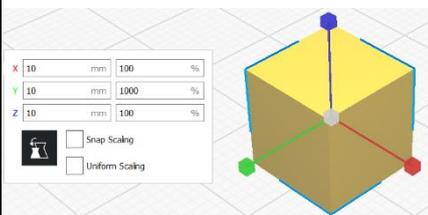
- a) Che tipo di proprietà deve avere un materiale per la stampa 3D?
(deve essere solido e durevole alle basse temperature, liquido alle alte temperature moderate)
- b) Qual è il range di temperatura ottimale per la stampa 3D?
(circa 200°C, al di sopra della temperatura di fusione, che può variare. A seconda del filamento)
- c) Perché potrebbe essere una buona idea riscaldare il letto mentre si stampa?
(per evitare deformazioni: piccolo coefficiente di dilatazione termica, poiché la contrazione termica causa deformazioni)
- d) Qual è la temperatura ottimale per il letto caldo? (parole chiave "adesione del primo strato")
(la temperatura del letto termico deve essere inferiore alla temperatura di deflessione del calore)

Esperimenti sulle proprietà fisiche:

Gli studenti dovrebbero preparare alcune semplici parti di stampa per misurare le proprietà termoplastiche e fisiche del PLA. Schermata di Fusion360:

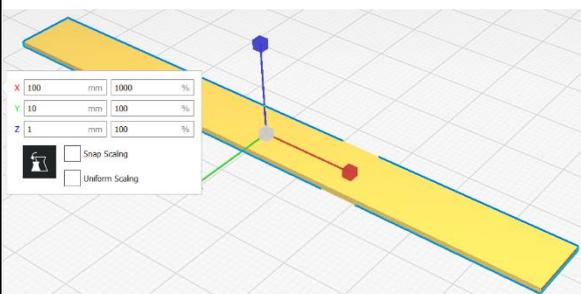


Questo chip geometrico molto semplice può essere facilmente modificato all'interno del software di affettatura per adattarsi alle particolari esigenze dell'esperimento:



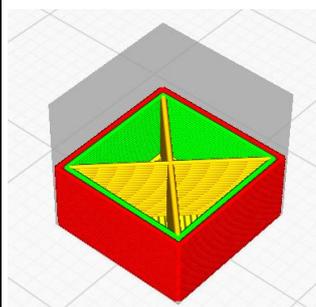
a) Standard 1cm³-cubus per la misurazione della densità.

Tempo di stampa con 100% di riempimento: 9min su un Anycubic I3 Mega.



b) stesso volume, forma diversa: misurare la temperatura di deflessione del calore HDT: Mettere in acqua con temperature diverse e monitorare la flessibilità.

Tempo di stampa: 100% di riempimento, 9 minuti su un Anycubic I3 Mega.



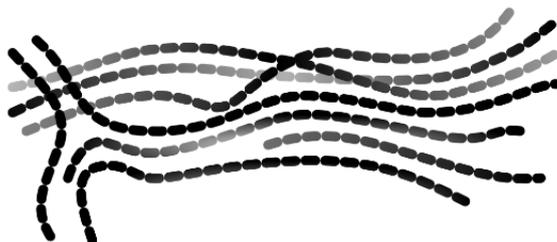
c) Questo cubo cavo può essere utilizzato per misurare l'intervallo di temperatura di fusione: il cubo viene messo su un treppiede da laboratorio con vetro ceramico e viene riscaldato con un bruciatore Bunsen dal basso o con una pistola termica dall'alto. La temperatura può essere rilevata con un termometro a infrarossi.

Tempo di stampa: 1cm x 1cm x 1cm, riempimento 10%, riempimento incrociato, 4 minuti.

Spiegazione chimica a livello molecolare:

Queste cosiddette proprietà termoplastiche sono causate dal comportamento delle molecole polimeriche:

Le catene lineari in poliestere cominciano a muoversi con l'aumentare della temperatura, ma sono ancora solide in un ampio intervallo. Ciò è causato da interazioni intermolecolari (qui: Van der Waals-interazioni). Queste proprietà dipendono fortemente dalle proprietà del monomero e dalla lunghezza della catena; entrambe influenzano l'interazione tra le singole catene polimeriche.



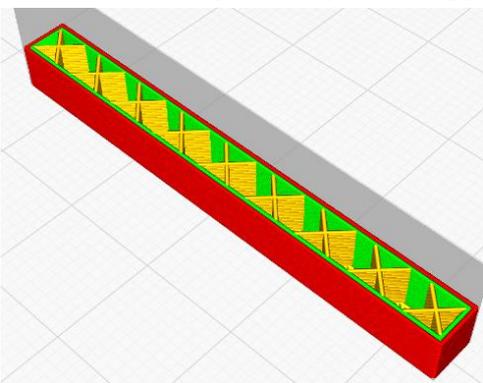
Dopo il raffreddamento il termoplastico manterrà di nuovo la sua stabilità: la commutazione tra proprietà flessibili e solide a seconda della temperatura è un processo reversibile.

Argomento polimerico avanzato:

l'influenza della stereochimica sulle proprietà dei polimeri. Differenziare tra:

- le catene di polimeri atattiche attraverso la polimerizzazione dei compagni di gara, la proprietà del composto risultante è molto morbida a causa delle distribuzioni della catena amorfa
- Catene polimeriche isotattiche attraverso la polimerizzazione degli educatori enantiopure, con conseguente forte e composti stabili a causa degli effetti semicristallini
- Block-Copolymeres, costituiti da catene PLLA / PDLA-chains, con conseguenti fortissime interazioni da catena a catena.

Lezione 9&10 (90 min) Riciclaggio: Idrolisi e compostaggio del PLA



Modello: X: 5mm x Y: 50mm x Z: 10mm, Stampa interrotta dopo il 50%, quindi l'altezza Z effettiva è di 5mm. 20% di riempimento incrociato. Tempo di stampa 4min su un Anycubic I3 Mega

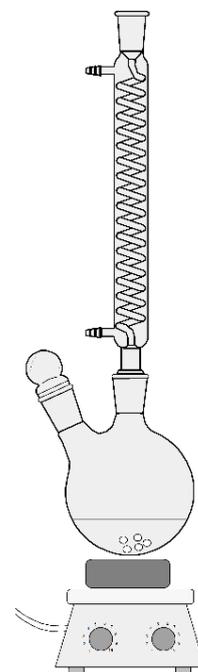
Questo oggetto ha una grande superficie e può essere facilmente sciolto e compostato.

Esperimento 1: idrolisi completa di PLA in una miscela di KOH / isopropanolo

2,5g KOH viene sciolto in 50ml di isopropanolo mescolando e riscaldando a circa 60 - 70°C (punto di ebollizione dell'isopropanolo 82°C). Si può aggiungere una quantità catalitica di Aluminiumhydroxide, che accelera la reazione.

Durante il riscaldamento e l'agitazione, vengono aggiunti uno o più stick di PLA. Dopo ca. 10 minuti circa, il PLA si è completamente decomposto. Durante il processo di depolimerizzazione viene costruito il lattato di kalium, che è un esaltatore di sapidità (E326).

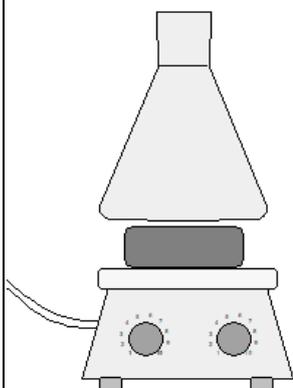
attenzione (mantello riscaldante, **NO bruciatore Bunsen!** Il vapore di isopropanolo è esplosivo).



Se possibile, la verifica del lattato può essere effettuata con questa procedura:

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

Esperimento 2: variazione del valore di pH dell'acqua pura durante l'idrolisi del PLA



100 ml di acqua deionizzata vengono riempiti in una beuta. Viene aggiunto un indicatore universale. Se il colore dell'acqua pura non è verde (pH 7), vengono aggiunte alcune gocce di 0,01M di soluzione NaOH fino a quando il colore non diventa verde. Poi si aggiunge un PLA-stick e la miscela viene riscaldata a 100°C.

Dopo ca. 5min circa il colore dell'indicatore universale passa dal verde all'arancione, indicando l'acido lattico come prodotto della depolimerizzazione del PLA.

<p>10. Feedback</p>	<p>Alla fine, gli studenti dovrebbero avere una conoscenza approfondita del composto termoplastico PLA comunemente usato e del suo impatto sulla stampa 3D. Hanno sperimentato da soli le possibilità e i limiti della tecnologia attuale. E: durante la lezione sono stati insegnati aspetti importanti del curriculum di chimica: Biochimica introduttiva, stereochimica, sintesi dei polimeri, proprietà fisiche dei polimeri, riciclaggio dei polimeri, impatto sull'ambiente.</p>
<p>11. Valutazione</p>	<p>Gli studenti tengono il loro diario del lavoro, che può essere rivisto dall'insegnante. Gli studenti possono anche presentare i risultati dei loro esperimenti. Inoltre, alla fine delle lezioni deve essere effettuato un test standard in classe.</p>