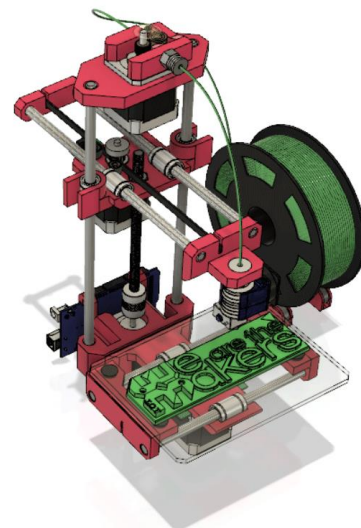


'We are the makers - IOT' Learn-Scenario:

Die Chemie von PLA

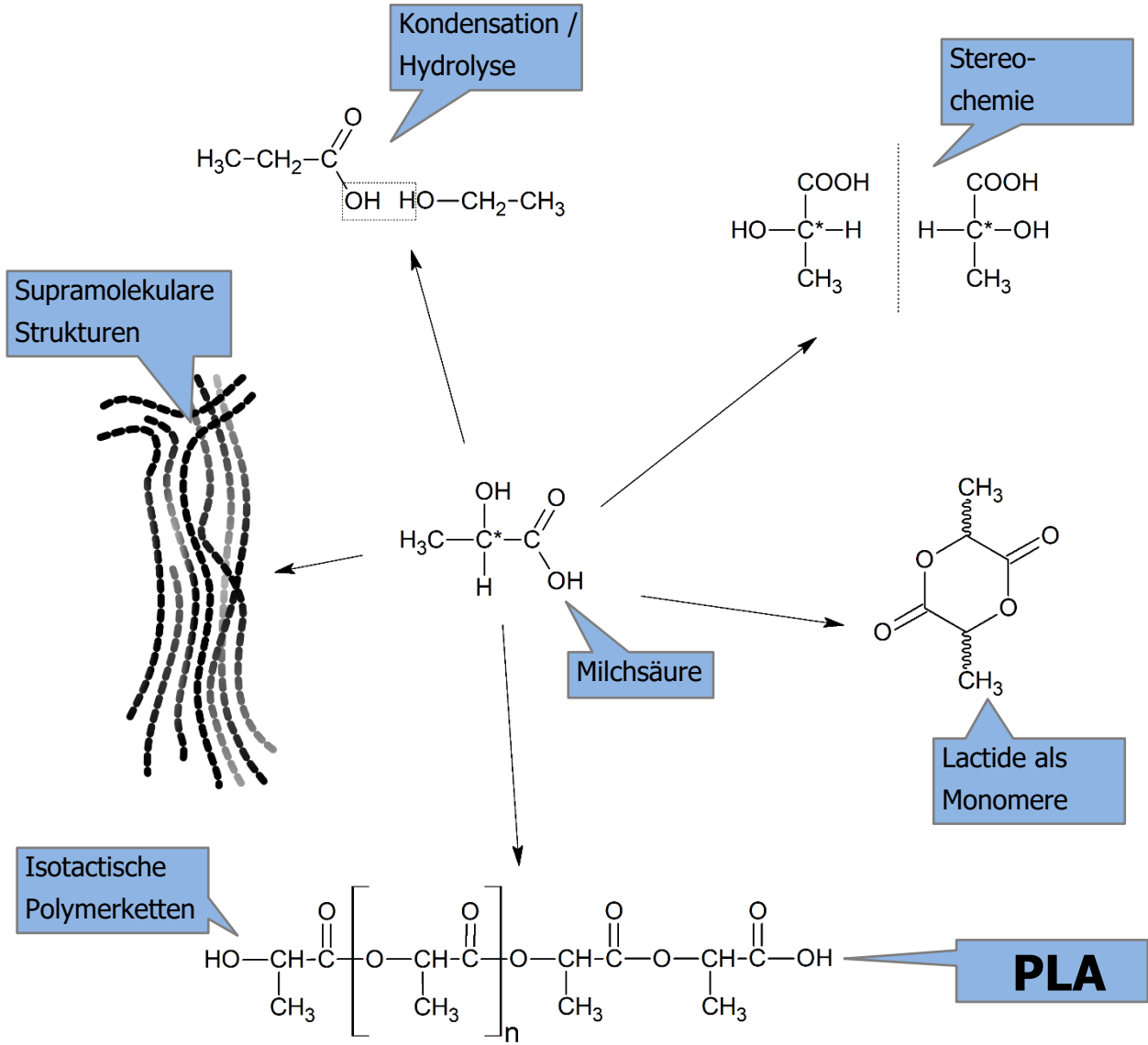
Autor: Thomas Jörg, Johannes-Kepler-Gymnasium Weil der Stadt

1. Titel des Szenarios	Die Chemie von PLA, ein häufig verwendetes 3D-Druckmaterial
2. Zielgruppe	16 - 18 Jahre
3. Dauer	Minimum: 5 Wochen, 2*45min-Lektionens pro Woche: in Summe ca. 6-8h.
4. Lernbedürfnisse, die durch die Übung abgedeckt werden	<ol style="list-style-type: none"> 1. Monomer/Polymer: Milchsäure als erneuerbares Edukt für PLA 2. Prinzipien der Kondensationsreaktionen: säurekatalysierte Veresterung 3. Prinzipien der Hydrolysereaktion: Hydroxid katalysierte Depolymerisation 4. Wie man eine Polyesterkette aus PLA mit Zinn (II)-Chlorid-Katalyse baut 5. Prinzipien der Milchsäure-Stereochemie: D- und L in Fischerprojektionen 6. Thermoplastische Eigenschaften von PLA und der Einfluss der Stereochemie 7. PLA-Eigenschaften, die im 3D-Druck nützlich sind 8. Recycling: Rohstoffkreislauf von PLA
5. Erwartete Lernergebnisse	<ul style="list-style-type: none"> • Grundverständnis thermoplastischer Polymere, Struktur-Eigenschafts-Modell • Bildung von Polymeren über chemisch verbindende Monomere • Einfluss der Stereochemie auf physikalische Eigenschaften (Schmelzpunkt): • Amorphe versus semikristalline Molekülstrukturen • Biokompatible und nachwachsende Kunststoffchemie: technische Herausforderungen
6. Methoden	In diesem Szenario lernen die Schüler PLA als 3D-Druckmaterial, das erneuerbar und recycelbar ist. Lernziele sind, wie diese Eigenschaften aus chemischer Sicht erreicht werden können.



7. Ort/Umgebung	<ul style="list-style-type: none"> • ein molekulares Modellset (für Lektionens zur Stereochemie) • Ein Projektor für den Unterricht Präsentation von Studentenarbeiten; • Arbeitsblätter zu Stereochemie, Veresterung, Polymerbildung, • jeder Schüler muss ein Labortagebuch führen
8. Werkzeuge/ Materialien/ Ressourcen	<p>Über 3-4 3D-Drucker in einer Laborumgebung: Die Schüler müssen die Materialien für ihre chemischen Experimente selbst drucken.</p> <p>die folgenden Reagenzien:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Isopropanol 2. Zinn-(II)-chlorid 3. Universal-Indikator 4. 0,01M NaOH-Lösung 5. Essigsäure (100%) oder besser Essiganhydrid 6. Ethanol (methyliert) 7. konzentrierte Schwefelsäure (bei Anhydrid: Halbkonz.) 8. Milchsäure (D-Milchsäure oder L-Milchsäure, Enantiopur) 9. Kaliumhydroxid-Pellets 10. Aluminiumhydroxid 11. <u>Natürliches (ungefärbtes) PLA-Filament für den 3D-Drucker</u> <p>Folgende Laborgeräte:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Magnetrührer 2. Drei-Hals-Rundkolben 3. Erlenmeyerkolben 4. Grahams Kondensatoren 5. Becher 6. Bunsenbrenner oder Heizpistolen 7. Infrarot-Thermometer 8. Pipetten 9. Stative <p>Ungefähr 3-4 Computer mit der folgenden Software vorinstalliert:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Autodesk Fusion 360 (oder jede andere 3D-Modellierungssoftware) • <u>CURA Slicing-Software</u> • Eine Internetverbindung

Überblick über die Chemie-Themen, die während dieser Lektionen behandelt werden:
Von der Milchsäure zum PLA



9. Schritt für Schritt Beschreibung der Aktivität/Desinhalte

Lektionen 1 & 2 (90min): Intro zu "Chemie des 3D-Drucks"

Ein 3D-Drucker mit PLA-Filament wird eingeführt.



Zentrales Thema ist das sogenannte Filament. Es besteht aus PLA, was als Abkürzung für "Polymilchsäure" steht. Es kann nicht in der Natur gefunden werden, aber es kann aus einer natürlichen Verbindung synthetisiert werden: der Milchsäure.

Nach der Verwendung (am Ende seines Lebenszyklus) kann es auf zwei Arten recycelt werden: Hydrolyse wieder zu Milchsäure oder Kompostierung wegen seiner Kompostierbarkeit.

Viel Aufwand wird in der Forschung der Optimierung der physikalischen Eigenschaften von PLA getrieben. Die Schüler brainstormen, welche Eigenschaften wünschenswert sind, welche Eigenschaften vermieden oder zumindest optimiert werden müssen.

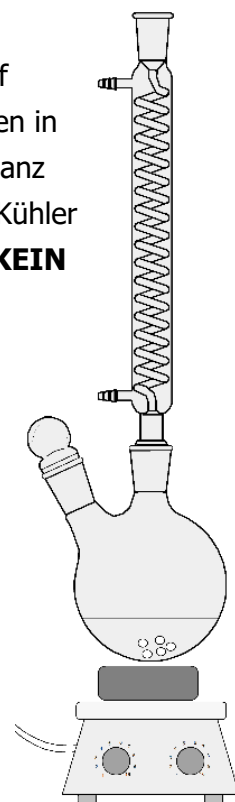
Information für den Lehrer: "natürliches", ungefärbtes PLA wurde mit den folgenden Eigenschaften verwendet: Typische Molmasse von PLA ca. 217kg/mol (217.000g/mol; Polymerisationsgrad von $n \approx 3000$ (NatureWorks LLC, NW2002D)

Wie man PLA synthetisiert, Schritt 1: Veresterung von Ethanol und Essigsäureanhydrid.

Die Schüler nehmen den Geruch von den Edukten Ethanol und Essigsäureanhydrid auf (mit Vorsicht; **Wedel-Technik**). Danach werden die beiden Edukte in gleichen Mengen in einen Standard-Reaktionsapparat gefüllt. Einige Siedesteine werden zugegeben und ganz am Ende werden zwei Tropfen Schwefelsäure in den Kolben gegossen. Der Grahams-Kühler wird gestartet und dann kann die Mischung mit Vorsicht erhitzt werden (Heizmantel, **KEIN Bunsenbrenner!** Ethylacetatdampf ist explosiv).

Die Reaktion beginnt recht plötzlich! (und sieht beeindruckend aus). Nach 3-4 Minuten werden die Gleichgewichtskonzentrationen von Produkten /Edukten erreicht und der Reaktionskolben kann abgekühlt und den Schülern gezeigt werden. Ein charakteristischer Geruch von Nagellackentferner ist wahrnehmbar: Ethylacetat.

Die Schüler erstellen Standardberichte über das Experiment und die Reaktionsmechanismen werden diskutiert und geübt. Veresterung als sogenannte "Kondensationsreaktion", da ein Wassermolekül während der Reaktionen abgetrennt wird, um eines der beiden Produkte zu bilden. Die Praxis kann mit folgenden Aromastoffen motiviert werden (falls im Labor erhältlich):



Methylbutyrat: Ananasaroma

Isopentyl Butyrat: Apfelaroma

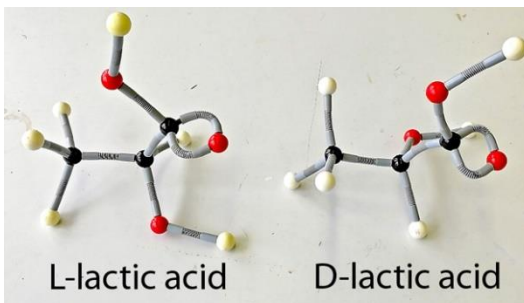
Ethylpropylat: Birnenaroma

Lektionen 3&4 (90 min): Lactic acid, the raw material of PLA

Milchsäure wird als chemische Verbindung und als Molekül eingeführt. Der Lehrer gibt einen kurzen Überblick über die Eigenschaften als natürliche Verbindung.

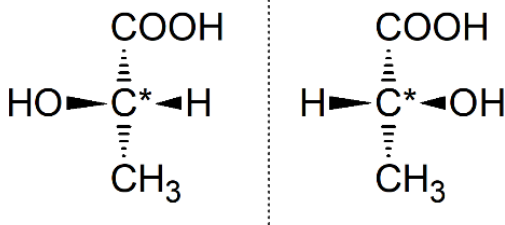
Reaktionsmechanismus der Protolyse: Säurereaktion von Milchsäure und Wasser.

Auch die pK_A -Werte von Propionsäure und Milchsäure können verglichen werden: $pK_A(\text{Propionsäure}) = 4,75$, $pK_A(\text{Milchsäure}) = 3,9$. Dieser Unterschied wird durch die induktive Wirkung der Hydroxidgruppe in Alpha-Position verursacht: Milchsäure ist eine Alpha-Hydroxy-Carbon-Carbonsäure. Bedeutung von Alpha-Hydroxy und Alpha-Amino-Carbonsäuren in der naturchemischen Chemie werden diskutiert.



Einführung in die Stereochemie:

Die Schüler bauen das Milchsäuremolekül mit einem molekularen Modellbausatz nach. Sie müssen ihre Modelle vergleichen. Wahrscheinlich werden einige Schüler erkennen, dass es zwei verschiedene Moleküle gibt, die voneinander unterschieden werden können.

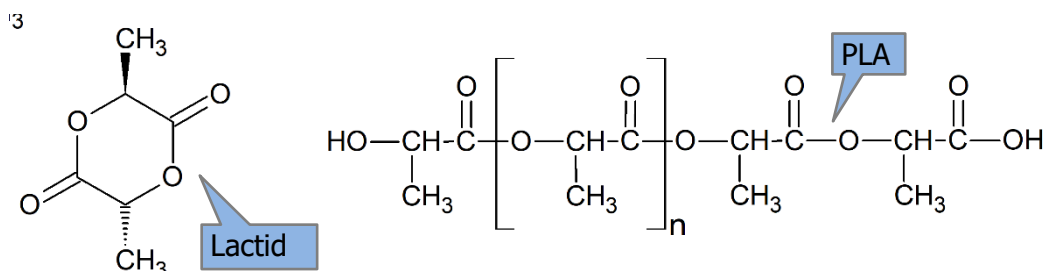


Die Schüler werden ermutigt, die Aspekte zu beschreiben, in denen sich diese beiden Moleküle unterscheiden: Auf Kohlenstoff-2 (Alpha-Kohlenstoff) können sich die Liganden in ihrer geometrischen Anordnung unterscheiden. Fisher-Projektionen von Milchsäure werden eingeführt.

Die Stereochemie muss im Detail geübt werden! Die Schüler müssen Modelle erstellen, bis sie das Thema vollständig verstanden haben.

Lektionen 5&6 (90 min) Veresterung von Milchsäure: zwei Möglichkeiten

Die Schüler sollen wieder ein praktisches Experiment zur Veresterung durchführen, diesmal mit Milchsäure als Edukt. Einige der Studenten werden erkennen, dass es viele Möglichkeiten gibt, die Reaktion durchzuführen: Da Milchsäure genau die beiden notwendigen funktionellen Gruppen für Esterbildung in einem einzigen Molekül kombiniert hat, sind die Reaktionsprodukte nicht klar definiert.



Die Kursteilnehmer dieser Niveaustufe sollten in der Lage sein, einige Vorhersagen über die zusammengesetzten Eigenschaften zu treffen. Das Laktid sollte sich in Wasser auflösen, da es Wasserstoffbrückenbindungen an Wassermoleküle aufbauen kann. Tatsächlich lösen sich Die Laktide in Wasser.

Das zweite Molekül ist eine lineare Kette. Es hat auch die Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zu bilden, aber da es ein fast endloses Molekül ist, sollte es eine feste Verbindung sein.

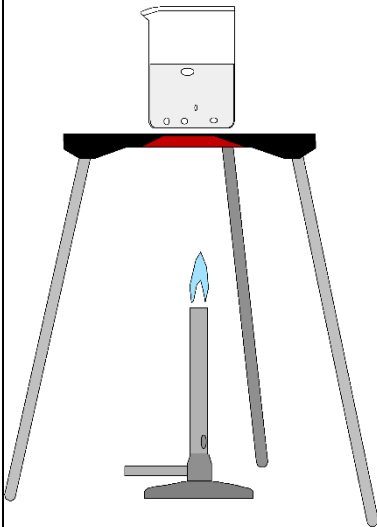
Einführung in die Polymerchemie:

Diese fast "endlose Kette" besteht aus Tausenden von einzelnen Milchsäuremolekülen, die in diesem Zusammenhang als "Monomere" bezeichnet werden.

Polymerbildung durch Polykondensation

Viele chemisch gebundene Monomere bilden ein Polymer, das neue Eigenschaften erzeugt – obwohl auch Ähnlichkeiten des Monomers gefunden werden können. Das Bauen kann durch eine sich wiederholende Kondensationsreaktion, die sogenannte Polykondensation, erreicht werden..

Wie man PLA synthetisiert, Schritt 2: Polykondensation von Milchsäure



L-Milchsäure wird zusammen mit einer katalytischen Menge an trockenem Zinn-(II)-Chlorid und einigen Siedesteinen in ein Becherglas gefüllt. Dann kann es mit einem Bunsenbrenner in einem Abzug wegen der Milchsäuredämpfe erhitzt werden. Nach ein paar Minuten ändert sich die Milchsäure Farbe in braun, dies zeigt an, dass die Reaktion beendet ist.

Das Reaktionsgemisch darf abkühlen. Beim Kühlen erstarrt die flüssige Substanz: **PLLA hat sich gebildet.**

Achtung: Da L-Milchsäure als Edukt verwendet wurde, sollte sich Poly-L-Milchsäure gebildet haben, die als isotaktisches Polymer bezeichnet wird. Aber: Zinnchlorid als Katalysator zerstört wahrscheinlich die

Stereochemie, so dass eine racemische und damit randomisierte Mischung aus D- und L-Milchsäuren die Polymerkette aufbaute. Diese- P-DL-LA ist ein ataktisches Polymer.

Die Schüler müssen besprechen, warum ein offener Becher verwendet wurde. (Reaktionswasser kann leichter verdunsten und das Gleichgewicht auf die Produktseite verschieben) Wie kann dieser Nachteil vermieden werden? Was ist mit "Milchsäureanhydrid"? Das technische Verfahren der "Ringöffnungspolymerisation" von Lactiden wird eingeführt.

Lektionen 7&8 (90 min) Physikalische Eigenschaften kommerzieller PLA

Kommerziell erhältlich PLA hat gut dokumentierte physikochemische Eigenschaften:

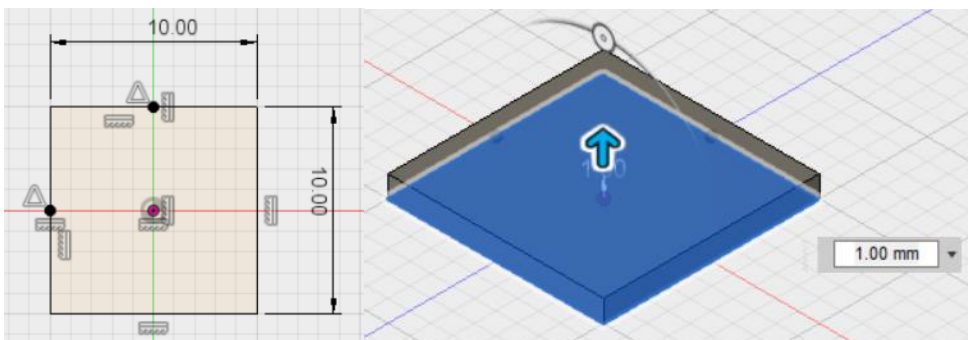
1. Eine Glassübergangstemperatur von ca. 65°C
2. Ein Schmelz-Temperaturbereich zwischen 160°C-200°C (je nach PLA-Kristallinität)
3. Es ist stabil in seiner Form bis zu einer Temperatur von etwa 70-80°C. Diese Temperatur wird als Wärmeumlenktemperatur (HDT) bezeichnet.
4. Eine Dichte von 1,25 g/cm³

Diese Eigenschaften können von den Schülern experimentell analysiert werden, um die folgenden Fragen zu beantworten:

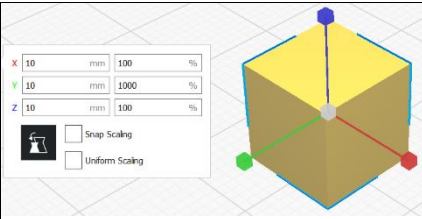
1. Welche Eigenschaften muss ein 3D-Druckmaterial haben?
(muss bei niedrigen Temperaturen fest und haltbar sein, Flüssigkeit bei mäßig hohen Temperaturen)
2. Was ist der optimale Temperaturbereich für den 3D-Druck?
(ca. 200°C, sicher über der Schmelztemperatur, die variieren kann. Je nach Filament)
3. Warum könnte es eine gute Idee sein, das Bett während des Drucks zu erwärmen?
(zur Vermeidung von Verziehen: kleiner Wärmeausdehnungskoeffizient, da thermische Kontraktion Verziehen verursacht)
4. Was ist die optimale Temperatur für das Wärmebett? (Schlüsselwörter "Erste Schicht Haftung")
(die Temperatur des Wärmebettes muss unter der Wärmeumlenktemperatur liegen)

Experimente zu physikalischen Eigenschaften:

Die Schüler sollten einige einfache Druckteile für die Messung der thermoplastischen und physikalischen Eigenschaften von PLA vorbereiten. Screenshot von Fusion 360:

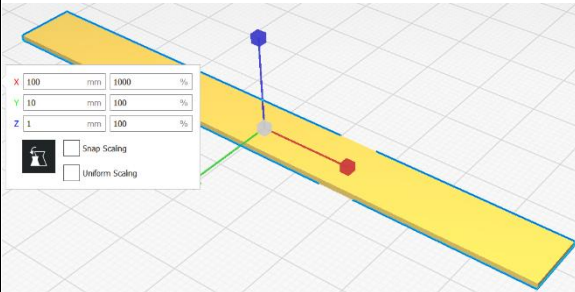


Dieser sehr einfache geometrische Chip kann leicht innerhalb der Slicing-Software geändert werden, um die besonderen Anforderungen für das Experiment zu erfüllen:



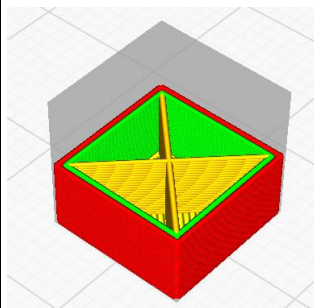
a) Standard 1cm³-Kubus für Dichtemessung.

Druckzeit mit 100% Infill: 9min auf Anycubic I3 Mega.



b) gleiches Volumen, unterschiedliche Form: Messung der Wärmeumlenktemperatur HDT: In Wasser mit unterschiedlichen Temperaturen geben und die Flexibilität prüfen.

Druckzeit mit 100% Infill: 9min auf Anycubic I3 Mega.



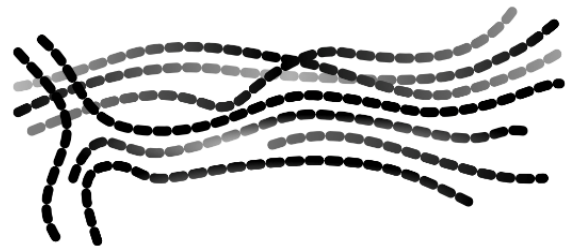
c) Dieser Hohl-Cubus kann zur Messung des Schmelztemperaturbereichs verwendet werden: Der Cubus wird auf ein Laborstativ mit Ceranglas aufgesetzt und mit einem Bunsenbrenner von unten oder einem Wärmegewehr von oben erhitzt. Die Temperatur kann mit einem Infrarot-Thermometer gemessen werden.

Druckzeit: 1cm x 1cm x 1cm, Infill 10%, cross-fill, 4 min.

Chemische Erklärung auf Molekülebene:

Diese sogenannten thermoplastischen Eigenschaften werden durch das Verhalten der Polymermoleküle verursacht:

lineare Polyesterketten beginnen sich mit steigender Temperatur zu bewegen, sind aber immer noch über einen weiten Bereich solide. Dies wird durch intermolekulare Wechselwirkungen verursacht (hier: Van der Waals-Interaktionen). Diese Eigenschaften hängen stark von Monomereigenschaften und der Kettenlänge ab. Beide beeinflussen die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Polymerketten.



Nach dem Abkühlen erhält der Thermoplast wieder seine Stabilität: Das Umschalten zwischen flexiblen und festen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur ist ein reversibler Prozess.

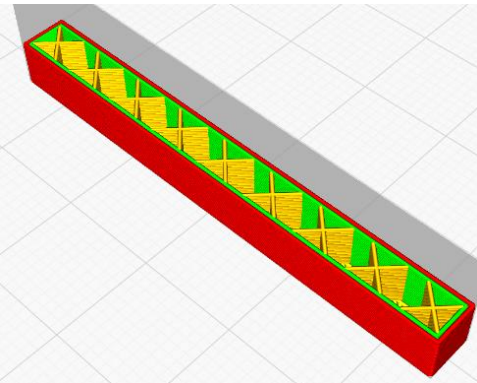
Fortgeschrittenes Polymerthema: der Einfluss der Stereochemie auf die

Polymereigenschaften. Wir unterscheiden zwischen:

1. ataktischen Polymerketten durch Polymerisation von Racematen, die resultierende zusammengesetzte Eigenschaft ist sehr weich aufgrund von amorphen Kettenverteilungen

2. Isotaktische Polymerketten durch Polymerisation von enantiopuren (enantiomerenreinen) Edukten, was aufgrund von semikristallinen Effekten zu starken und stabilen Verbindungen führt
- Block-Copolymere, bestehend aus PLLA/PDLA-Ketten, was zu sehr starken Chain-to-Chain-Wechselwirkungen führt.

Lektionen 9&10 (90 min) Recycling: Hydrolyse und Kompostierung von PLA



Model: X: 5mm Y: 50mm Z: 10mm, Druck unterbrochen nach 50%, deshalb beträgt die tatsächliche Z-Höhe 5mm. 20% cross-infill. Druckzeit 4min auf Anycubic I3 Mega.

Dieses Objekt hat eine große Oberfläche und kann leicht gelöst und kompostiert werden.

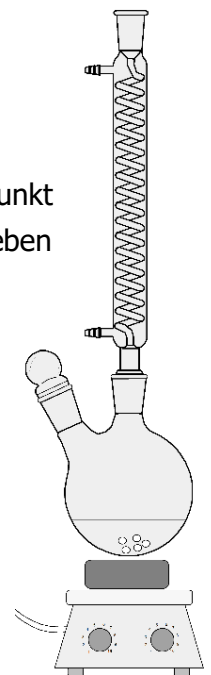
Experiment 1: vollständige Hydrolyse von PLA in einer Mischung aus KOH / Isopropanol

2,5g KOH wird in 50ml Isopropanol beim Rühren und Erhitzen auf ca. 60 -70°C (Siedepunkt von Isopropanol 82°C) gelöst. Eine katalytische Menge Aluminiumhydroxid kann zugegeben werden, es beschleunigt die Reaktion.

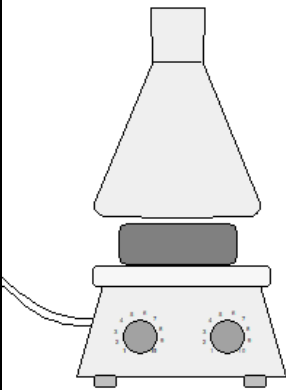
Beim Erhitzen und Rühren werden ein oder mehrere PLA-Sticks hinzugefügt. Nach ca. 10 Minuten ist die PLA vollständig zerlegt. Während des Depolymerisationsprozesses wird Kaliumlactat hergestellt, der ein Geschmacksverstärker ist (E326).

Vorsicht (Heizmantel, **KEIN Bunsenbrenner!** Isopropanoldampf ist explosiv).

Wenn möglich, wird die Überprüfung von Laktat mit diesem Verfahren durchgeführt:



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

	<p><u>Experiment 2: Veränderung des pH-Wertes von reinem Wasser bei der Hydrolyse von PLA</u></p> <p>100ml entionisiertes Wasser werden in einen Erlenmeyerkolben gefüllt. Universal-Indikator wird hinzugefügt. Wenn die Farbe des reinen Wassers nicht grün ist (pH 7), werden einige Tropfen von 0,01M NaOH-Lösung hinzugefügt, bis die Farbe grün wird. Dann wird ein PLA-Stick zugegeben und die Mischung auf 100°C erhitzt.</p> <p>Nach ca. 5min ändert sich die Farbe des Universalindikators von grün zu orange, was auf Milchsäure als Produkt der Depolymerisation von PLA hinweist.</p>
<p>10. Feedback</p>	<p>Am Ende sollten die Studierenden über fundierte Kenntnisse der häufig verwendeten thermoplastischen Verbindung PLA und deren Auswirkungen auf den 3D-Druck verfügen. Die Schüler haben selbst Chancen und Grenzen der aktuellen Technologie erlebt. Und: Während der Lektionen wurden wichtige Aspekte des Lehrplans in der Chemie gelehrt: Einführung in die Biochemie, Stereochemie, Polymersynthese, physikalische Eigenschaften von Polymeren, Polymerrecycling, Auswirkungen auf die Umwelt.</p>
<p>11. Bewertung & Evaluation</p>	<p>Die Schüler führen ihr Arbeitstagebuch, das vom Lehrer überprüft werden kann. Die Schüler können auch die Ergebnisse ihrer Experimente präsentieren. Darüber hinaus muss am Ende der Lektionen ein Standard-Test durchgeführt werden.</p>