



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kristina Sušac

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA
POLIMETAKRILATNIH KOMPOZITA S CELULOZNIM
NANOKRISTALIMA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2025.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Kristina Sušac

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
POLYMETHACRYLATE COMPOSITES WITH
CELLULOSE NANOCRYSTALS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2025



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kristina Sušac

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA
POLIMETAKRILATNIH KOMPOZITA S CELULOZNIM
NANOKRISTALIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Ante Jukić

Zagreb, 2025.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Kristina Sušac

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
POLYMETHACRYLATE COMPOSITES WITH
CELLULOSE NANOCRYSTALS**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: prof. dr. sc. Ante Jukić

Zagreb, 2025

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA POLIMETAKRILATNIH KOMPOZITA S CELULOZNIM NANOKRISTALIMA

Kristina Sušac

Kemijska industrija, uz rastuću industrijalizaciju, značajno doprinosi problemima onečišćenja okoliša. Konvencionalna organska otapala, koja se široko primjenjuju u različitim industrijskim procesima, među glavnim su izvorima ekološkog onečišćenja. Iako su često nužna i teško zamjenjiva, u skladu s načelima zelene kemije kontinuirano se traže alternative koje smanjuju negativan utjecaj na okoliš. U tom kontekstu, razvoj održivih polimernih materijala koji kombiniraju upotrebu obnovljivih sirovina i smanjuju udio sintetskih komponenata postaje sve važniji.

U okviru ovog doktorskog rada istražena je priprava polimetakrilatnih kompozita s celuloznim nanokristalima (engl. *cellulose nanocrystals*, CNC) u zelenom otapalu dihidrolevoglukozenonu. Provedena je (ko)polimerizacija metakrilatnih homopolimera i kopolimera *in situ* radikalskim mehanizmom do velikih masenih udjela celuloznih nanokristala. Pripravljene (ko)polimeri i kompoziti podijeljeni su na četiri različita sustava: homopolimer poli(metil-metakrilata) (PMMA), metakrilatne kopolimere s različitom duljinom alkilnog lanca, funkcionalne metakrilatne kopolimere s hidroksilnim i benzilnim funkcionalnim skupinama te metakrilatne kopolimere s dušikovom skupinom. Polimetakrilatni (ko)polimeri i kompoziti pripremljeni su u skladu s načelima „zelene“ kemije. Sastav pripremljenih (ko)polimera i konverzija monomera u (ko)polimer i pripremljene kompozite potvrđeni su ^1H nuklearnom magnetskom rezonancijskom (NMR) spektroskopijom, kromatografijom isključenja prema veličini ispitan je utjecaj celuloznih nanokristala i zelenog otapala na raspodjelu molarnih masa i disperznost, infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom provjerena je učinkovitost pročišćavanja polimernih produkata od upotrijebljenog otapala u (ko)polimerizaciji dok su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom ispitana toplinska svojstva polimernih produkata. Također, ispitana su mehanička svojstva svih (ko)polimera i kompozita kao i morfološka svojstva površine loma te prozirnost uzoraka koja je analizirana vizualno putem fotografija.

^1H NMR spektroskopijom potvrđen je sastav svih pripremljenih sustava te su izračunate konverzije monomera. Konverzije monomera bile su relativno visoke u svim sustavima, s vrijednostima koje su uglavnom prelazile 85 % za PMMA te za kopolimere s različitim

duljinom alkilnog lanca kao i za njihove kompozite. Kopolimeri i kompoziti s funkcionalnom i dušikovom skupinom pokazali su nešto širi raspon konverzija, od oko 65 % do preko 90 %, ovisno o vrsti skupine i masenom udjelu CNC-a.

Molarne mase za sve sustave bile su visoke, s vrijednostima brojčanog prosjeka, M_n , koje su u većini slučajeva bile veće od 80000 g/mol, a kod nekih funkcionalnih kopolimera i kopolimera s dužim alkilnim lancem vrijednosti su bile više i od 140000 g/mol. Disperznost za sve sustave u pravilu je bila niska do umjereno visoka (otprilike od 1,5 do 2,5), jedino je u sustavima koji su sadržavali dušikovu skupinu bila nešto viša (ponekad preko 2,5), moguće zbog većih utjecaja steričkih smetnji i polarnosti na mehanizam rasta lanca.

Temperature staklastog prijelaza pokazale su jasan trend rasta s povećanjem masenog udjela CNC-a u svim sustavima. Na primjer, kod PMMA-sustava temperatura staklastog prijelaza raste s 98,9 °C na 129,2 °C pri 50 mas. % CNC-a. Slični trendovi zabilježeni su i kod svih pripremljenih kopolimera i njihovih kompozita. Termogravimetrijska analiza pokazala je blago pomicanje početka razgradnje prema višim temperaturama s porastom masenog udjela CNC-a, potvrđujući porast toplinske stabilnosti zbog dodatka punila.

Dodatak CNC-a rezultirano je porastom Youngova modula, što ukazuje na povećanu krutost kompozita. Vlačna čvrstoća i istezanje pri lomu PMMA-homopolimera zadržani su ili su pokazali blagi pad pri visokim masenim udjelima CNC-a (npr. 50 mas. %), što je tipično za sustave s visokim masenim udjelom zbog povećane krutosti. Kopolimerni kompoziti, osobito oni s hidroksilnim skupinama, pokazali su blago poboljšanje ili zadržavanje mehaničkih svojstava pri manjim i srednjim masenim udjelima CNC-a.

Pretražna elektronska mikroskopija pokazala je da su kompoziti s manjim udjelima CNC-a imali ravnomjernu dispergiranost CNC-a unutar polimerne matrice, bez vidljivih aglomerata. Pri višim masenim udjelima CNC-a dolazi do pojave šupljina i aglomerata te do nastanka hrapave i složenije površine.

Prozirnost uzoraka smanjivala se s povećanjem masenog udjela CNC-a. Sustavi s nižim masenim udjelom punila (od 1 do 15 mas. % CNC-a), zadržali su dobru prozirnost dok su uzorci s većim udjelom CNC-a (20 i 50 mas. %) postali zamagljeniji, što je posljedica povećanog raspršenja svjetlosti na granicama faza između CNC-a i polimerne matrice.

Ključne riječi: celulozni nanokristali, zeleno otapalo, kompoziti, metakrilatni (ko)polimeri

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMETHACRYLATE COMPOSITES WITH CELLULOSE NANOCRYSTALS

Kristina Sušac

The chemical industry, along with growing industrialization, significantly contributes to environmental pollution. Conventional organic solvents, widely used in various industrial processes, are one of the main sources of ecological pollution. Although often necessary and difficult to replace, alternatives that reduce the negative environmental impact are continuously being sought, in line with the principles of green chemistry. In this context, the development of sustainable polymeric materials that combine renewable raw materials and reduce the share of synthetic components is becoming increasingly important.

This doctoral thesis investigates the preparation of polymethacrylate composites with cellulose nanocrystals (CNC) in the green solvent dihydrolevoglucosenone. *In situ* (co)polymerization of methacrylate homopolymers and copolymers with high mass fractions of CNC was carried out using a radical mechanism. The prepared (co)polymers and composites were divided into four different systems: homopolymer poly(methyl-methacrylate) (PMMA), methacrylate copolymers with different alkyl chain lengths, functional methacrylate copolymers with hydroxyl and benzyl functional groups, and methacrylate copolymers with nitrogen-containing groups. All (co)polymers and composites were prepared according to the principles of green chemistry. The composition of the (co)polymers and the monomer conversion in (co)polymers and composites were confirmed by ^1H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The influence of CNC and the green solvent on molecular weight distribution and dispersity was examined by size exclusion chromatography, while Fourier-transform infrared spectroscopy was used to check the purification efficiency from the solvent used in (co)polymerization. Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analyses were used to investigate thermal properties. Mechanical properties of all (co)polymers and composites were tested, as well as fracture surface morphology and sample transparency, which was analyzed visually through photographs.

^1H NMR spectroscopy confirmed the composition of all prepared systems, and monomer conversions were calculated. The monomer conversions were relatively high in all systems, generally exceeding 85% for PMMA and copolymers with different alkyl chain lengths, as well as their composites. Copolymers and composites with functional and nitrogen-containing

groups showed a slightly wider range of conversions, from about 65% to over 90%, depending on the type of group and the CNC mass fraction.

The molecular weights were high across all systems, with number average molecular weight values, M_n , mostly above 80,000 g/mol, and in some functional copolymers and those with longer alkyl chains, even exceeding 140,000 g/mol. Dispersity was generally low to moderately high (around 1.5 to 2.5), except in nitrogen-containing systems, where it was slightly higher (sometimes above 2.5), possibly due to steric hindrance and polar effects on chain growth.

The glass transition temperatures showed a clear increasing trend with increasing CNC content in all systems. For example, in the PMMA system, T_g increased from 98.9 °C to 129.2 °C at 50 wt% CNC. Similar trends were observed in all prepared copolymers and their composites. Thermogravimetric analysis showed a slight shift of the degradation onset to higher temperatures with increasing CNC content, confirming improved thermal stability due to the addition of the filler.

The addition of CNC resulted in an increase in Young's modulus, indicating higher stiffness of the composites. Tensile strength and elongation at break in PMMA homopolymers were maintained or showed a slight decrease at high CNC content (e.g., 50 wt%), which is typical for highly filled systems due to increased brittleness. Copolymer composites, especially those with hydroxyl groups, showed slight improvement or retention of mechanical properties at lower and medium CNC contents.

Scanning electron microscopy showed that composites with lower CNC contents had uniform CNC dispersion within the polymer matrix without visible agglomerates. At higher CNC contents, voids and agglomerates appeared, and the surface became rougher and more complex.

The transparency of the samples decreased with increasing CNC content. Systems with lower filler contents (1 to 15 wt% CNC) maintained good transparency, while samples with higher CNC contents (20 and 50 wt%) became more opaque due to increased light scattering on the phase boundaries between the CNC and the polymer matrix.

Keywords: cellulose nanocrystals, green solvent, composites, methacrylate (co)polymers