

Nikola Španić obranio doktorski rad



Nikola Španić, mag. ing. techn. lign. obranio je 21. veljače 2014. godine na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu doktorski rad pod naslovom *Karakterizacija biokompozitnih drvnih materijala pripremljenih sintetiziranjem acetilirane celuloze i celuloznih polimorfa*, pred povjeren-

stvom u sastavu: prof. dr. sc. Mladen Brezović (Šumarski fakultet), doc. dr. sc. Alan Antonović (Šumarski fakultet) i doc. dr. sc. Sergej Medved (Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani), i time stekao akademski stupanj doktora znanosti s područja biotehničkih znanosti, znanstvenog polja drvne tehnologije. Mentor rada bio je prof. dr. sc. Vladimir Jambrečković.

PODACI IZ ŽIVOTOPISA

Nikola Španić rođen je u Zagrebu 3. lipnja 1982. godine. Osnovnu školu pohađao je u Sesvetama, a srednju Drvodjeljsku u Zagrebu, gdje je 27. lipnja 2000. godine maturirao i stekao zvanje drvodjeljskog tehničara. Iste je godine upisao Šumarski fakultet a 21. rujna 2007. godine obranom diplomskog rada *Znanstvene metode određivanja konstrukcija na primjeru kutnih sastava* stekao je zvanje diplomiranog inženjera drvne tehnologije, što je kasnije izjednačeno sa zvanjem magistra inženjera drvne tehnologije. Nakon studija odslužio je vojni rok, a potom se zaposlio na Šumarskom fakultetu, gdje od 1. ožujka 2008. godine radi kao asistent na Zavodu za tehnologije materijala. Iste, 2008. godine upisao je poslijediplomski doktorski studij Drvna tehnologija.

Nastavni rad počinje kao asistent za kolegij Tehnologija ploča od usitnjenog drva (stari program), a prelaskom na Bolonjski proces postaje asistent za kolegije Ploče od usitnjenog drva, Tehnologija ploča od usitnjenog drva, Pločasti materijali i Tehnologija drvnih vlakana i papira na Šumarskom fakultetu, te Ploče od usitnjenog drva na Stručnom studiju drvne tehnologije u Virovitici. Pri tome je kao neposredni voditelj sudjelovao u izradi 44 završna i diplomatska rada tematike usko vezane za sustave kompozitnih materijala od usitnjenog drva, odnosno za tehnologije drvnih vlakana i papira. Od 2008. godine kao istraživač sudjeluje u znanstvenom projektu MZOŠ-a broj 068-0680457-0562 pod nazivom *Tehnologije novih vrsta drvnih materijala od usitnjenog i utekućenog drva* voditelja prof. dr. sc. Vladimira Jambrečkovića. Ukupno je kao autor ili suautor objavio 14 znanstvenih i dva stručna rada. Usto je kao autor ili suautor objavio i tri neindeksirana znanstvena rada u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom i jedan neindeksirani stručni rad u zborniku domaćeg skupa bez recenzije. Sudjelovao je na sedam međunarodnih znanstvenih skupova s ukupno 12

objavljenih radova i na jednom domaćem stručnom skupu (jedan objavljeni rad). U suautorstvu sa studentima objavio je četiri znanstvena i dva stručna rada.

Usporedno s nastavnim radom, od 2009. godine na Zavodu za tehnologije materijala kao istraživač-suradnik radi u Laboratoriju za drvene ploče, gdje obavlja poslove vezane za ispitivanje svojstava pločastih materijala i za izdavanje potvrda o njihovoj sukladnosti s normama. Član je Hrvatskoga mjeriteljskog društva, Tehničkog odbora Hrvatskog zavoda za norme TO 89 - Furniri i drvene ploče, Forest Products Societyja, a sudjeluje i u radu COST akcije FP 1105 *Understanding wood cell wall structure, biopolymer interaction and composition: implications for current products and new material innovation*, te akcije FP 1205 *Innovative applications of regenerated wood cellulose fibres*. Član je povjerenstva za znanstvenoistraživački rad Šumarskog fakulteta, a kao član Organizacijskog odbora pet je puta sudjelovao u organizaciji i provedbi osnovnoga i naprednog stupnja fitosanitarne izobrazbe (ISPM 15). Aktivno se služi engleskim jezikom u govoru i pismu te njemačkim jezikom.

PRIKAZ DOKTORSKOG RADA

Doktorski rad Nikole Španića, mag. ing. techn. lign., naslova *Karakterizacija biokompozitnih drvnih materijala pripremljenih sintetiziranjem acetilirane celuloze i celuloznih polimorfa* sastoji se od 189 stranica (I-IX + 180) teksta u koji su uključene 93 slike, 45 tablica i 176 navoda citirane literature. Doktorski rad podijeljen je na sedam osnovnih dijelova:

1. *Uvod* (uključujući predstavljanje problema, cilj i osnovnu hipotezu rada), 46 stranica,
2. *Materijali i metodika rada*, 16 stranica,
3. *Eksperimentalne metode*, 18 stranica,
4. *Rezultati i analiza rezultata istraživanja*, 75 stranica,
5. *Rasprava*, 4 stranice,
6. *Zaključak*, 1 stranica,
7. *Literatura*, 10 stranica.

Eksperimentalni dio rada vezan za sintezu materijala proveden je na Šumarskom fakultetu, na Zavodu za tehnologije materijala, u Laboratoriju za kemiju u Laboratoriju za ploče. Karakterizacija kompozitnih materijala provedena je u laboratoriju Oddelka za lesarstvo, Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, u SEM laboratoriju Tekstilno-tehnološkog fakulteta u Zagrebu te u već spomenutim laboratorijima Šumarskog fakulteta u Zagrebu.

1. Uvod

Uvodni dio rada podijeljen je na četiri potpoglavlja. U prvom potpoglavlju *Uvoda* predstavljen je koncept biokompozitnih materijala te problematika sinteze i uporabe prirodnih polimernih materijala kao alternative petrokemijskim produktima, s naglaskom na drvnoj celulozi i njezinim derivatima. Nadalje, u tom se dijelu

doktorskog rada iznosi teorijska osnova o mogućnosti- ma pripreme biokompozitnih materijala u potpunosti izrađenih s matricom i punilom jednakoga, drvnog podrijetla. Drugim potpoglavljem, naslovljenim *Drvo i njegov kemijski sastav*, detaljno je objašnjena interakcija pojedinih gradbenih jedinica drva, čime je objašnjena i mogućnost razvoja biokompozitnih materijala u potpunosti izrađenih od drva. Kao logičan nastavak tog potpoglavlja, u sljedećemu, naslovljenome *Biokompozitni materijali*, obavljena je analiza dostupne literature o svojstvima i sintezi potencijalnih sirovina za izradu biomatrixa kao polimernih osnova biokompozitnih materijala. Pri tome su zasebno obrađeni biološki razgradivi i biološki nerazgradivi tipovi biomatrixa, čime su međusobno komparirani, uz naglasak na usporedbi biomatrixa od celuloze s ostalim tipovima biopolimernih materijala. U nastavku tog potpoglavlja dana je sustavna analiza dostupnih podataka o pripremi i karakterizaciji biokompozitnih materijala, čime je u potpunosti zaokružen teorijski koncept takvog tipa polimernog materijala. U četvrtom potpoglavlju *Uvoda* navedeni su cilj i osnovna hipoteza rada. Povećanje kvantitativnoga i kvalitativnog iskorištenja drva izradom celuloznih biokompozitnih materijala navedeni su kao cilj rada, a kao osnovna hipoteza postavljena je mogućnost aktivacije polimerizacijskog potencijala drva u obliku kemijske derivatizacije i acetilacije celuloze radi sinteze sustava biokompozitnih materijala u potpunosti izrađenih od drva, bez primjesa komercijalnih petrokemijskih produkata. Hipotezom i ciljevima rada obuhvaćena je i pretpostavka o povoljnijem kemijskom sastavu drva lošijih fizikalno-mehaničkih i morfoloških svojstava za sintezu biokompozitnih materijala zadovoljavajućih uporabnih svojstava. Rezultatima eksperimenta dobio bi se uvid u mehanizme reakcije i utjecaj kemijskih tretmana na drvo i njegove gradbene jedinice sa stajališta sinteze i karakterizacije biokompozitnih materijala s matricom i punilom jednakog podrijetla. Na taj bi se način ostvarila znanstveno utemeljena osnova za daljnju optimizaciju svojstava celuloznih biokompozitnih materijala od drva.

2. Materijali i metodika rada

U poglavlju *Materijali i metodika rada*, podijeljenom na pet potpoglavlja, opisani su načini pripreme uzoraka, postupci izolacije i određivanja udjela pojedinih gradbenih jedinica drva (komponenti kemijskog sastava), metoda acetilacije celuloze, odnosno iznese- na je metodika rada. U prvom potpoglavlju s naslovom *Priprema uzoraka* navedene su vrste drva na kojima je provedeno inicijalno ispitivanje kemijskog sastava, odnosno metodika njihova uzorkovanja u šumskim sastojinama te načini pripreme drvnog brašna kao osnove za utvrđivanje kemijskog sastava. Drugim potpoglavljem – *Izolacija i određivanje učešća pojedinih komponenti kemijskog sastava* – prikazane su metode izolacije pojedine gradbene jedinice drva, a objašnjeno je i zašto je za pravilan odabir dviju vrsta drva za pripremu biokompozitnih materijala važno poznavati udio lignina, ekstraktivnih tvari, celuloze i celuloznog polimorfa I. Proces acetilacije celuloze i određivanje karakterističnih parametara kojima se on definira navedeni su u sljedećem potpoglavlju s naslovom *Acetilacija celuloze*. Pojedine faze pripreme matrica i biokompozitnih

materijala, s naglaskom na utjecaj dodatka i zadaću plastifikatora u strukturi materijala, objašnjeni su u četvrtom potpoglavlju, naslovljenome *Priprema matrica i kompozitnih materijala*. Metodika rada objašnjena je u posljednjem potpoglavlju istog naslova. Metodikom rada definiran je broj kompozitnih smjesa pripremljenih u sklopu eksperimentalnog dijela rada, a opisana je i metoda izrade uzoraka potrebnih za pojedina mjerenja. Sam rad podijeljen je na četiri faze, pri čemu su rezultati prethodne faze bili osnova za pripremu materijala iduće faze. Tako je u prvoj fazi određen kemijski sastav, a u drugoj je lijevanjem i ispitivanjem svojstava četiriju kompozitnih smjesa po vrsti određen utjecaj plastifikatora na svojstva čistih matrica. U trećoj je fazi na osnovi ispitivanja triju kompozitnih smjesa po vrsti određen utjecaj konstantnog udjela različitih tipova punila na svojstva biokompozitnih materijala. U posljednjoj, četvrtoj fazi ispitivanjem dviju kompozitnih smjesa određen je utjecaj varijabilnog udjela pojedine vrste punila na svojstva biokompozitnih materijala.

3. Eksperimentalne metode

U tom su poglavlju detaljno opisane pojedine eksperimentalne metode primijenjene pri karakterizaciji biokompozitnih materijala. Točnije, opisana je FTIR spektroskopijska metoda kojom su na osnovi promjene određenih funkcionalnih skupina potvrđene razlike u kemijskom sastavu drva i celuloze, odnosno holoceluloze, a upotrebom iste analitičke metode potvrđena je izolacija polimorfa I, odnosno transfer iz celuloze u celulozni acetat. Uz navedenu, opisane su i metode određivanja toplinskih svojstava matrica i biokompozitnih materijala koje uključuju analizu diferencijalnim pretražnim kalorimetrom (DSC), odnosno termogravimetrijskim analizatorom (TGA), rezultati kojih se međusobno dopunjuju i olakšavaju objašnjenje morfoloških svojstava materijala. U poglavlju je objašnjena i metoda utvrđivanja morfoloških svojstava površine matrica i biokompozitnih materijala pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Nadalje, objašnjen je i postupak utvrđivanja mehaničkih svojstava matrica i biokompozitnih materijala. Uz načela rada pojedinih uređaja, autor je u ovom poglavlju sustavno povezao važnost rezultata dobivenih navedenim analitičkim tehnikama, čime je potvrdio njihov opravdan izbor za karakterizaciju sustava biokompozitnih materijala.

4. Rezultati i analiza rezultata istraživanja

Poglavlje *Rezultati i analiza rezultata istraživanja* podijeljeno je na četiri međusobno odvojene, a istodobno povezane cjeline. U prvom potpoglavlju – *Određivanje kemijskog sastava i prikladnosti pojedine vrste drva za izradu biokompozitnih materijala* – navedeni su rezultati određivanja kemijskog sastava 20 domaćih vrsta drva, definiran je ključ izbora i odabrane su vrste drva za daljnji laboratorijski rad. Drugim potpoglavljem, naslovljenim *Utvrdjivanje svojstava celuloznog acetata i utjecaja dodatka plastifikatora na svojstva biomatrixa*, kvantitativno je i kvalitativno analiziran proces acetilacije, u kojemu su logički obrađeni rezultati ispitivanja i utvrđen utjecaj plastifikatora na svojstva biomatrixa. Potpoglavlje s naslovom *Utvr-*

divanje utjecaja konstantnog učešća različitih tipova punila na svojstva biokompozitnih materijala logični je slijed prethodnoga, a u njemu su analizirana svojstva biokompozitnih materijala te je na osnovi rezultata odabran tip punila upotrijebljenoga u četvrtom potpoglavlju – *Utvrđivanje utjecaja varijabilnog učešća određenog tipa punila na svojstva biokompozitnih materijala*. Navedena potpoglavlja sustavno prate predviđeni slijed pokusa, pri čemu su dobiveni rezultati analizirani sa stajališta hipoteze i ciljeva rada, uz statističku obradu podataka ispitivanja mehaničkih svojstava.

5. Rasprava

U poglavlju *Rasprava* iznesen je sukus cjelokupnog istraživanja te su navedeni svi problemi i opažanja uočeni u eksperimentalnom dijelu rada. Uz navedeno je dan i kritički osvrt na opažene probleme, kao i opcije njihova rješavanja, uz poveznice na relevantna svojstva biokompozitnih materijala. Slijed tog poglavlja analogan je rezultatima navedenima u prethodnom poglavlju (*Rezultati i analiza rezultata istraživanja*), čime je omogućeno sustavno i logično praćenje cjelokupnog istraživanja.

6. Zaključak

Poglavlje *Zaključak* posljednje je poglavlje doktorskog rada u kojemu se navode dostignuća rada izvedena neposredno iz rezultata istraživanja i rasprave o njihovu značaju. Nedvojbeno, iz zaključaka proizlazi da su novostečena znanja osnova za daljnju optimizaciju sustava biokompozitnih materijala izrađenih s matricom i punilom jednakoga, točnije, drvnog podrijetla. Na osnovi rezultata pojedinih faza eksperimentalnog rada i u radu navedenih činjenica doneseni su sljedeći zaključci.

- Kemijski sastav drva iznimno je važan činitelj odabira sirovina za pripremu biokompozitnih materijala koji dodatno naglašava značenje pravilnog vođenja procesa sinteze i acetilacije celuloze te pripreme punila (dokazano FTIR analizom).
- Uspješnost procesa sinteze biomatrice i biokompozitnih materijala ovisi o individualnome kemijskom sastavu pojedinih vrsta drva, o čemu u konačnici ovise i svojstva biokompozitnih materijala.
- Rezultat postupka acetilacije celuloze ovisi o sadržaju vode, čije povećanje rezultira višim iznosima zaostalih acetilnih skupina u strukturi acetata, što utječe i na svojstva biomatrice i biokompozitnih materijala.
- Biomatrice izrađene bez dodatka kemijskog plastifikatora optimalna su polimerna osnova biokompozitnih materijala jer njihova svojstva ovise samo o sadržaju vode kao plastifikatoru manje molarne mase.
- Povećanje udjela plastifikatora intenzivira efekt antiplastifikacije smanjujući time vrijednosti mehaničkih i toplinskih svojstava, uz izostanak značajnijih promjena morfoloških svojstava.
- Dodatkom čestica punila biomatricama moguće je proizvesti biokompozitni materijal u potpunosti na bazi od drva pripremljenih sirovina, što potvrđuju rezultati određivanja mehaničkih svojstava, DSC analize i SEM analize morfologije površine.

- Duljina i broj koraka kemijskog tretmana izolacije uvelike utječu na svojstva punila, čineći time polimorf I punilom najlošijih svojstava, uz izuzetak toplinske stabilnosti, znatno povećane izdvajanjem ekstraktivnih tvari i lignina iz njegove strukture.
- Usporedba rezultata TGA i DSC analize pokazuje kako lignin u strukturi punila ima najveći utjecaj na toplinska svojstva biokompozitnih materijala, što potvrđuje važnost kemijske čistoće pojedinog tipa punila.
- Povećanje udjela holoceluloznog punila rezultira znatnim padom vrijednosti svojstava biokompozitnih materijala, dok smanjenje udjela nema značajnog utjecaja.
- Usporedba vrijednosti ispitivanja svojstava dviju promatranih vrsta drva upućuje na važnost njihova individualnoga kemijskog sastava, koji uvjetuje različitost iznosa vrijednosti ispitivanih svojstava i tendencije njihove promjene.

OCJENA DOKTORSKOG RADA

Doktorski rad Nikole Španića, mag. ing. techn. lign., pod naslovom *Karakterizacija biokompozitnih drvnih materijala pripremljenih sintetiziranjem acetilirane celuloze i celuloznih polimorfa*, obrađuje dosad neistražene sustave biokompozitnih materijala u kojima su i matrica i punilo drvnog podrijetla. Specifičnost provedenih istraživanja očituje se u tome što je sinteza materijala u potpunosti provedena u kontroliranim laboratorijskim uvjetima, od drvene sirovine poznatih svojstava, pri čemu je doslovno svaki parametar pomno kontroliran i, s obzirom na rezultate istraživanja, neminovno pravilno odabran. Neovisno o opsegu istraživanja i činjenici kako priprema i karakterizacija u radu opisanog tipa materijala zahtijevaju mnogo interdisciplinarnoga znanstvenog, ali i stručnog znanja, rezultati ispitivanja jasno su i nedvosmisleno objašnjeni. Pri tome je osobita pozornost pridana povezivanju rezultata pojedinih faza rada dobivenih specifičnim analitičkim metodama s ciljem sveobuhvatne karakterizacije sustava biokompozitnih materijala. Iako literaturni podaci gotovo i ne spominju mogućnost pripreme biokompozitnih materijala u potpunosti izrađenih od drva, pravilnom metodologijom rada i pomnim povezivanjem činjenica odnosno rezultata ispitivanja autor je u potpunosti potvrdio postavljenu hipotezu i realizirao postavljenu cilj.

Rad donosi nove, znanstveno utemeljene spoznaje kojima se ostvaruje realna opcija razvoja tih ekološki prihvatljivih materijala iskorištenjem manje vrijedne drvene sirovine, što će nužno imati pozitivan utjecaj na razvoj kemijske tehnologije drva i tehnologije drvnih kompozitnih materijala. Pri tome naznake budućih istraživanja podrazumijevaju angažman autora na tom vrlo zanimljivom, ali i slabo istraženom interdisciplinarnom području. Stoga se rad može smatrati osnovom za buduća istraživanja na području biokompozitnih drvnih materijala.

prof. dr. sc. Vladimir Jambreković