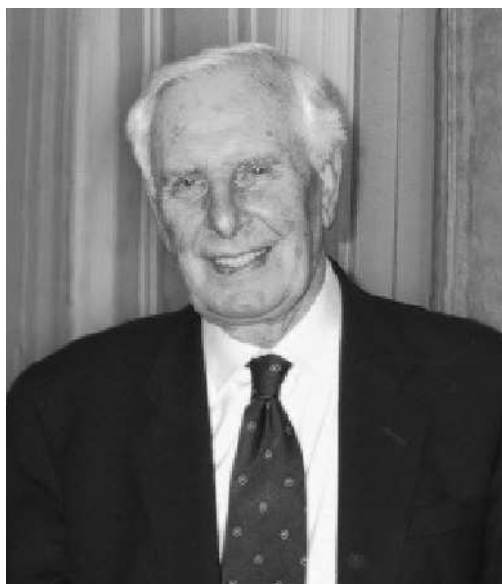


Luigi Trossarelli

(Ivrea, 30 giugno 1928 – Torino, 6 settembre 2006)

Commemorazione tenuta dal Socio corrispondente GIORGIO OSTACOLI
nell'adunanza del 16 maggio 2007



Il prof. Trossarelli si è laureato in chimica presso l'Università di Torino nel 1952. Nello stesso anno è stato nominato assistente volontario presso la Cattedra di Chimica generale inorganica con Elementi di Organica e successivamente assistente ordinario nel 1960. Nel 1964 si è trasferito alla Cattedra di Chimica analitica. Ha conseguito la libera docenza in Chimica macromolecolare nel 1959, ed è stato chiamato a ricoprire la cattedra di Chimica macromolecolare presso la facoltà di Scienze MFN nel 1968. Nel 1970 ha fondato l'Istituto omonimo, che ha diretto sino al 1987, quando è confluito nel Dipartimento di Chimica inorganica, Fisica e dei Materiali. Nel 2004 è stato nominato professore emerito.

Ha ricoperto numerosi incarichi di insegnamento presso la Facoltà di Scienze MFN dell'Università di Torino: Esercitazioni di chimica applicata (1952 – 1968), vari corsi attinenti alla chimica macromolecolare e colloidale e, presso la Facoltà di Scienze dell'Università di Bologna, il Corso di Chimica Colloidale e delle Interfasi (1966 – 1968). Presso la Facoltà di Medicina di Torino ha svolto l'insegnamento di Materiali Dentari per il Corso di Protesi Dentaria (1981 – 1985) ed il Corso di Metallurgia e Merceologia (1980 – 2001) presso la Scuola di Specializzazione in Ortognatodonzia.

Particolarmente significativo è stato l'impegno del prof. Trossarelli negli organi di gestione dell'Università con la partecipazione a varie commissioni

e come rappresentante dei professori nel Consiglio di amministrazione dal 1975 al 1984, ricoprendo anche la carica di vice rettore. A riconoscimento della sua intensa attività di docente ed amministrativa nel 1981 gli è stata conferita la medaglia d'oro dei Benemeriti della Scuola della Cultura e dell'Arte e l'Onorificenza di Commendatore dell'Ordine al Merito della Repubblica.

Personalmente ho conosciuto il prof. Trossarelli quando ha cominciato a frequentare per la sua tesi di laurea il gruppo di collaboratori del prof. Nasini che aveva come immediato riferimento il prof. Saini. Il periodo a cui mi riferisco è quello dei primi anni cinquanta periodo in cui lo studio delle macromolecole e dei sistemi colloidali era di grande attualità. L'argomento della tesi era la messa a punto di un sistema di misura della diffusione della luce su soluzioni di sostanze macromolecolari e colloidali. In Italia non esistevano apparecchiature di questo tipo ed erano rare anche nel resto dell'Europa. La messa a punto del metodo è risultato un impegno notevole, data la non abbondanza di mezzi, ed anche il fatto che la preparazione media di uno studente in chimica non era la più adatta per questo tipo di compito. Il prof. Trossarelli realizzò un sistema affidabile, come dimostra il fatto che i valori di torbidità assolute di acqua, acetone e cloroformio da lui determinati hanno ricevuto numerose conferme da lavori successivi.

L'argomento della tesi di laurea ha segnato una larga parte dell'attività scientifica del prof. Trossarelli. Con l'uso delle tecniche di diffusione della luce, di osmometria e viscosimetria ha dato un notevole contributo alla conoscenza della struttura delle macromolecole in soluzione valutando gli effetti dovuti a caratteristiche strutturali derivanti dai metodi di polimerizzazione e dalle interazioni soluto solvente. Ha considerato una ampia serie di composti, quali vinilacetato, poli(acrilato di n-butile), poli(acrilato di metile), polistirene atattico ed isotattico, polielettroliti quali il polifosfato di litio ed i derivati dell'acido poliacrilico. L'importanza dei fattori strutturali e delle relazioni tra soluto e solvente è stata messa in evidenza con lo studio in soluzione acquosa ed alcolica di una serie di composti modello ottenuti mediante la polimerizzazione di acrilamidi mono- o di-sostituite sul gruppo amidico, sulla cui struttura in soluzione influisce oltre che il carattere più o meno idrofobico del sostituente anche la possibilità di interazioni a corto raggio. Come conseguenza il composto mono-sostituito mostra una flessibilità della catena minore del di-sostituito in seguito alla formazione di strutture cicliche dovute alla presenza di legame idrogeno tra l'idrogeno amidico ed il carbonile, possibilità non esistente nel caso dei composti di-sostituiti.

Gli studi sulle relazioni tra struttura e comportamento dei polimeri in soluzione hanno spesso richiesto la preparazione di macromolecole con proprietà strutturali specifiche. Di conseguenza il prof. Trossarelli ha sviluppato un particolare interesse per quanto riguarda la cinetica delle reazioni di po-

limerizzazione. In collaborazione con i professori Nasini e Saini già negli anni cinquanta aveva avuto una parte particolarmente attiva nello studio sulla formazione di polimeri per decomposizione di diazoalcani catalizzata da metalli. Sono stati esaminati come catalizzatori una ampia serie di metalli, con alcuni dei quali, ad es. Ag, Pd in soluzione eterea, si ha unicamente sviluppo di azoto ed etilene mentre con altri metalli si ha la formazione di polimeri con rese anche elevate come nel caso del Cu (90%). Si ottengono polimeri amorfi con una velocità di reazione decrescente dal diazometano al diazo-n-butano, sia con i metalli in forma di film sottile che allo stato colloidale. L'oro presenta un caso particolare in quanto nella catalisi con l'oro colloidale, ottenuto trattando una soluzione di cloruro in etere o anche in solvente non polare con diazoalcano, si forma oltre al polimero amorfo una frazione significativa di polimero cristallino come dimostrato dall'esame ai raggi X.

Gli aspetti cinetici delle reazioni di polimerizzazione sono stati oggetto di un periodo di studio trascorso dal prof. Trossarelli presso l'Istituto Chimico dell'Università di Birmingham dove ha approfondito la tecnica di uso dei metodi radiochimici sia con l'impiego di sostanze marcate che per attivazione neutronica.

Scopo degli studi sulla cinetica sono stati alcuni aspetti di attualità riguardanti sia l'impiego di iniziatori che l'ottenimento di sostanze polimeriche con caratteristiche specifiche. L'impiego di iniziatori anionici quali il dimetilsulfonile di sodio e gli alcossidi alcalini gli hanno consentito di valutare le condizioni di impiego collegate al contro ione del carbanione e alle proprietà del solvente evidenziando le condizioni in cui è possibile un accrescimento consistente delle catene macromolecolari o ad es. la copolimerizzazione tra stirene e metacrilato. Un aspetto che è stato ampiamente approfondito è il trasferimento di idrogeno che si verifica con questo tipo di iniziatori. Le condizioni in cui si può verificare questo effetto sono state messe ben in evidenza nel caso della polimerizzazione di acrilamidi e dei loro derivati N sostituiti. In questo caso il trasferimento di idrogeno ha come risultato che la β -alanina è l'unità strutturale della macromolecola. Casi interessanti da lui considerati sono quello della N-etiloacrilamide con la possibilità di formazione di due unità strutturali a seconda se a migrare è l'atomo di idrogeno ossidrilico o quello amidico. Il polimero contiene frazioni molari praticamente uguali delle due forme in relazione al fatto che la mobilità dei due ioni idrogeno è molto simile. Il polimero formato dalla N-propionamidacrilamide risulta invece formato unicamente da unità strutturali di β -alanina conseguente alla migrazione del solo atomo di idrogeno del gruppo amidico primario in dipendenza della sua maggiore mobilità rispetto all'atomo di idrogeno del gruppo amidico secondario.

Un argomento ampiamente preso in considerazione dal prof. Trossarelli è stato la ciclopimerizzazione che consente di ottenere delle macromolecole

lineari costituite da unità strutturali cicliche derivanti da reazioni intramolecolari che si inseriscono sulle reazioni intermolecolari che portano alla propagazione della catena polimerica. Questo tipo di struttura impartisce una più elevata rigidità alla molecola migliorando la stabilità termica che può portare a temperature di rammollimento dell'ordine di 300 C°. Tali prodotti possono essere realizzati con la polimerizzazione di dieni non coniugati di tipo asimmetrico o simmetrico. In questo caso il monomero porta alle estremità della molecola due unità capaci di dare polimerizzazione e sono possibili più forme di interazione. Il prof. Trossarelli ha elaborato un modello teorico che, partendo da dati sperimentali determinabili, porta a calcolare la frazione molare delle singole unità strutturali di tipo lineare e ciclico ed il grado di formazione dei cicli. Il modello teorico è stato confermato in via sperimentale considerando vari composti quali la N- allilacrilamide. Il valore degli indici di ciclizzazione indicano che non vi è equivalenza tra legame vinilico ed allilico ma la maggiore possibilità di formazione di strutture cicliche è dovuta al doppio legame allilico. È stata data una interpretazione di questo risultato considerando che la facilità di formazione delle unità strutturali cicliche avviene in primo luogo solo quando i gruppi reagenti sono in una corretta posizione sterica, e soprattutto tenendo conto del fatto che la reazione di ciclizzazione di tipo intramolecolare è in competizione con la reazione intermolecolare che porta all'accrescimento della catena. Significativi sono a questo proposito i risultati ottenuti nella polimerizzazione del diene non coniugato asimmetrico vinil.- crotonato. Il gruppo vinilico è altamente reattivo, mentre il gruppo crotonico non è in grado di dare omopolimerizzazione ma può solo copolimerizzare. La velocità di reazione del gruppo vinilico è troppo elevata per permettere la formazione di strutture cicliche, e queste si formano solo quando viene interessato il gruppo crotonico. La formazione di strutture cicliche è favorita nel caso dei dieni non coniugati simmetrici come il divinilbenzene con il quale si formano strutture cicliche a cinque atomi che, interagendo con altre molecole di monomero, danno origine anche ad unità strutturali bicicliche mentre sono praticamente assenti strutture lineari.

Contemporaneamente agli studi sulla cinetica di polimerizzazione il prof. Trossarelli ha preso in considerazione la funzionalità delle sostanze polimeriche, studiando il decorso delle reazioni di degradazione conseguenti a particolari condizioni di impiego. Per le sostanze polimeriche organiche uno degli aspetti più critici è la funzionalità rispetto all'aumento della temperatura. Il problema è stato affrontato con l'impiego di varie tecniche analitiche in concomitanza con dispositivi sperimentali predisposti in modo da consentire di seguire il decorso delle modificazioni strutturali della fase solida e lo sviluppo di sostanze volatili.

Di grande interesse è il caso del polipropilene al quale vengono mescolate delle cloroparaffine e composti metallici quali ossido di antimonio o com-

posti di bismuto come ritardanti di fiamma. Nello studio sistematico che è stato eseguito è stato preso in considerazione sia il comportamento termico dei singoli componenti sia quello delle loro miscele. In funzione della temperatura il polipropilene subisce una serie di reazioni che portano alla scissione di gruppi terminali con sviluppo di idrocarburi volatili ed alla frantumazione della catena. L'effetto termico più rilevante sulle cloroparaffine è lo sviluppo di alogeno sotto forma di acidi alogenidrici che agiscono come moderatori della fiamma, processo che comporta però come conseguenza una accelerazione delle trasformazioni degradative delle macromolecole nello stato condensato... Prendendo in esame una serie di metalli è stato messo in evidenza che l'effetto sinergico nel ritardo di fiamma risulta correlato con il potenziale redox del composto o metallo preso in esame. Il meccanismo proposto considera che per adatti valori di potenziale redox è possibile un processo di riduzione della specie metallica ossidata da parte dei radicali provenienti dalla frammentazione del polipropilene ed una ossidazione da parte delle cloroparaffine. Questo processo interrompe la sequenza delle reazioni di trasformazione del polimero nella fase condensata rallentando lo sviluppo di sostanze volatili e quindi con una minore velocità di alimentazione della fiamma.

Interessanti risultati sia come ritardo di fiamma che come effetto di intumescente sono stati ottenuti con nanocompositi preparati per trattamento a caldo di un organo silicato (montmorillonite funzionalizzata con ottadecilammonio) con una miscela formata da polietilene e poli (etilene-co-acetato di vinile). La struttura a strati alternati organici ed inorganici è stata verificata mediante analisi ai raggi X ed è stato studiato il comportamento del composito rispetto all'innalzamento della temperatura rilevando la formazione di una schiuma carboniosa a cui si deve l'azione ritardante nella propagazione di fiamma.

La funzionalità nell'impiego delle materie plastiche, oltre alle caratteristiche di comportamento rispetto alla combustione, dipende dalle alterazioni che possono verificarsi nelle condizioni di impiego e che possono essere di carattere generale legate alla natura del polimero o specifico rispetto alle particolari funzioni per cui sono utilizzate.

L'uso del polietilene con alto peso molecolare (UHMWPE) trova un ampio impiego in relazione alle proprietà meccaniche e ad una buona inerzia chimica che tuttavia non esclude la possibilità di degradazione dovuta a condizioni ambientali. La lavorazione meccanica può provocare una rottura omolitica dei legami C – C o C – H con la formazione di radicali. In presenza di ossigeno atmosferico o inglobato durante processi di fusione questi radicali danno origine a perossidi che per trasferimento di idrogeno portano alla formazione di idroperossidi da cui si generano acidi carbossilici, chetoni, esteri. L'esposizione al calore o alla luce producono processi di degradazione termo- e foto- ossidativi che seguono uno schema analogo a quello della de-

gradazione meccanica aumentando di intensità in funzione del prolungamento dell'esposizione. Il comportamento del polimero nelle varie condizioni di esposizione è stato seguito con una raffinata tecnica sperimentale esaminando sezioni sottili ottenute con un microtomo e con impiego di spettrofotometria infrarossa sia in riflessione che in trasmissione. I risultati hanno permesso di verificare il susseguirsi delle reazioni di degradazione e di documentarne l'effetto sulla diminuzione del peso molecolare con conseguente peggioramento delle proprietà meccaniche.

Nel caso delle protesi chirurgiche si aggiunge l'azione dei liquidi biologici che possono interagire con il polimero e la funzionalità in vivo è fortemente influenzata dal tipo di processo di sterilizzazione utilizzato che consiste nel trattamento con ossido di etilene o esposizione ai raggi γ per tempi variabili. Nel trattamento con ossido di etilene gli effetti degradativi iniziali sono solo di tipo meccanico, aumentati nell'uso dall'effetto di attrito con superfici metalliche o ceramiche. Nel caso dei raggi γ il polimero è sottoposto ad una energia delle radiazioni che è di quattro-cinque volte maggiore dell'energia di legame. Nel caso del trattamento con ossido di etilene l'inizio della degradazione è del tutto confrontabile con l'ossidazione meccanica sulla quale si inseriscono i processi di interazione con il liquido biologico. Nel caso dei raggi γ la rottura dei legami C - C, C - H è particolarmente estesa e si manifesta non solo sulla superficie del polimero ma anche negli strati più profondi. Il risultato è una consistente diminuzione del peso molecolare che passa da valori dell'ordine di 4 milioni a circa 700.000 nel corpo del manufatto e a circa 20.000 negli strati superficiali. I risultati di questi studi ampiamente citati in letteratura forniscono delle utili indicazioni sul tipo di trattamento più opportuno da seguire nella preparazione delle protesi e sui metodi da seguire per il loro collaudo.

Parallelamente a questi studi il prof. Trossarelli ha svolto ricerche sulla funzionalità di protesi biliari e sulle problematiche poste dalla degradazione delle reticelle per il rinforzo della parete addominale. L'interesse per gli aspetti biologici lo hanno portato a collaborare a ricerche interdisciplinari con varie Cliniche mediche delle università di Torino e Verona. Nei tempi più recenti ha portato un contributo anche sugli aspetti storici con il suo ampio lavoro sulle più significative scoperte industriali nel campo delle macromolecole dalla sintesi del nylon, quasi un romanzo giallo, alla sintesi ad alta pressione del politene e dei polimeri a carattere cristallino secondo Ziegler Natta mettendo in evidenza in modo critico gli aspetti tecnici ed anche quelli meno scientifici di politica industriale.

L'attività del prof. Trossarelli ha coperto un vasto campo della chimica macromolecolare e colloidale e devo ringraziare il prof. Luigi Costa che mi ha aiutato a raccoglierne almeno gli aspetti più significativi. Voglio soprattutto ricordare che ha lasciato un gruppo di ricerca attivo che continua la sua

opera nel campo della chimica macromolecolare. Personalmente ho il ricordo più che di un collega di un amico con il quale ho diviso entusiasmi e speranze della gioventù e insieme al quale ho percorso una lunga vita accademica parallela che supera il mezzo secolo.