

COMPITI E SUDDIVISIONE FONDI TRA LE UNITÀ DI RICERCA
prot. 2005021707

Coordinatore Scientifico	Francesco SCIORTINO
Ateneo	Università degli Studi di ROMA "La Sapienza"
Titolo della Ricerca	Formazione di stati arrestati a bassa densità in nuovi materiali: ricerca di un paradigma unificante nei processi di gelificazione colloidale, proteica e molecolare
Finanziamento assegnato	Euro 142.000
Durata	24 Mesi

Obiettivo della Ricerca

L'obiettivo di questo programma di ricerca è lo studio degli elementi unificanti e delle differenze nei processi di formazione di stati arrestati a bassa frazione di volume, comunemente indicati come gel. Lo studio avrà aspetti teorici, numerici e sperimentali e si focalizzerà su diversi tipi di gel, con particolare enfasi sui gel fisici: gel colloidali, gel polimerici e gel proteici. A differenza dei gel chimici, in cui il legame tra i monomeri è a tutti gli effetti irreversibile, nei gel fisici i legami tra i monomeri sono termicamente attivati ed hanno dunque una vita media finita. Si cercherà di comprendere se esiste un paradigma unificante i processi di gelazione, e se e come i processi di gelazione possono essere interpretati con concetti ed idee recentemente sviluppati nello studio di altri processi di formazione di stati arrestati, in particolare di vetri colloidali, atomici, e molecolari.

I processi di formazione di stati arrestati a bassa densità sono presenti in numerosi ambiti della nostra vita quotidiana. L'industria alimentare, l'industria farmaceutica, l'industria meccanica, utilizzano estesamente le peculiari proprietà dei gel, per coniugare resistenza meccanica, leggerezza, capacità di confinare liquidi. La biologia stessa degli esseri viventi fa uso ---nel bene e nel male--- di stati gel. Ad esempio, la mutazione di un singolo amminoacido in una proteina è in grado di originare fenomeni di aggregazione che possono avere conseguenze letali per l'individuo. Per questi motivi, lo studio dei processi di gelificazione, e in particolare di formazione dei gel chimici, ha una lunga storia pregressa. Nuovi formalismi matematici (teoria della percolazione) si sono sviluppati proprio per descrivere le proprietà di connettività che caratterizzano i gel. Sotto questo aspetto potrebbe sembrare che un ulteriore studio del processo di formazione di gel poco possa aggiungere alla conoscenza di base. Ed infatti in numerosi casi di materiali di particolare interesse, la chimica-fisica del processo di gelazione è stata ampiamente documentata.

La novità nel nostro progetto sta proprio nell'allontanarsi dallo specifico sistema e nel guardare, da più lontano, gli elementi chiave del processo di gelazione, capire quali proprietà del potenziale di interazione tra i monomeri ---siano essi proteine, colloidali, molecole semplici--- favoriscano la formazione di un gel piuttosto che di un cristallo o una separazione di fase in due o più componenti. Vogliamo capire in quali casi si possano formare fasi stabili di aggregati nano- e meso-scopici (cluster phases) e di come tali aggregati formino al variare dei parametri di controllo una struttura macroscopica capace di sopportare sforzi di taglio. Vogliamo infine quantificare la dinamica di non-equilibrio nello stato gel e capire le relazioni tra processo di formazione vetrosa e processo di gelazione, ed in particolare le differenze ed analogie nella dinamica delle fluttuazioni di densità, che stanno alla base delle particolari proprietà viscoelastiche dei gel.

Focalizzeremo la nostra ricerca su soluzioni colloidali, soluzioni proteiche, sistemi polimerizzanti, con l'obiettivo di estrarre dal confronto tra questi sistemi gli elementi unificanti del processo di gelificazione e comprendere come sia possibile disegnare un materiale soffice con proprietà fisiche precedentemente decise. La materia soffice è particolarmente indicata per questo studio, per la sua straordinaria versatilità. Nel caso di dispersioni colloidali è possibile modificare opportunamente il potenziale di interazione tra le particelle colloidali e progettare materiali con specifiche proprietà chimico-fisiche. La possibilità di adattare l'interazione colloidale-colloide può consentire verifiche puntuali delle predizioni teoriche. La comprensione delle caratteristiche del potenziale che stabilizzano la fase gel avrà un grosso impatto anche sulla comprensione del problema della cristallizzazione di proteine, in cui la formazione del cristallo è impedita dalla formazione di stati arrestati.

Dal punto di vista della ricerca di base, i sistemi colloidali hanno un ruolo importante perché aumentano notevolmente il numero dei parametri fisici rilevanti. Per esempio, nuovi fenomeni nascono quando il range di interazione particella-particella è più piccolo della dimensione della particella o quando il sistema è composto da particelle di differente dimensione e mobilità. Un fenomeno particolarmente interessante osservato in sospensioni colloidali (e non realizzabile in sistemi atomici o molecolari) è la formazione di 'cluster phases' e la gelazione termoreversibile, a frazioni di volume occupato anche inferiori al 20 per cento. La descrizione formale del processo di gelazione in sistemi colloidali è attualmente oggetto di intenso lavoro teorico, sperimentale e numerico. Un Network europeo Marie Curie, a cui aderisce l'unità di Roma, lavora su questo problema.

Accanto all'obiettivo primario discusso precedentemente, il progetto fissa alcuni obiettivi parziali dipendenti dagli specifici sistemi che saranno studiati nel progetto, obiettivi specifici elencati nei rispettivi modelli B delle tre Unità. Ad esempio, nel caso degli aggregati di liposomi in sistemi di polielettroliti e liposomi carichi, si vogliono capire (con il background sviluppato per la comprensione delle cluster-phases) le differenti proprietà di self-assembly e la loro applicabilità come templates per la costruzione di nanostrutture e il rilascio di farmaci. In opportune condizioni, infatti, i liposomi decorati dai polielettroliti si organizzano in clusters di equilibrio, la cui dimensione è controllabile dalla composizione salina della soluzione.

Nel caso degli star-polymers si vuole indagare come la presenza di un co-soluto repulsivo (uno star polymer) modifichi (decresci!) le proprietà elastiche del gel composto da altri star-polymers. Anche qui, sarà necessaria una comprensione del ruolo delle interazioni attrattive di depletion in presenza di repulsioni a lungo range di natura qui non elettrostatica ma entropica. Nel caso della gelificazione chimica a step, un obiettivo importante è capire le differenze tra gelificazione indotta dall'aumento progressivo dei legami irreversibili e vetrificazione dovuta al progressivo rallentamento della dinamica indotta da fenomeni di cages.

Nel caso delle microemulsioni, si vuole indagare la possibilità di descrivere il comportamento mesoscopico del sistema descrivendo l'interazione micella-micella con un potenziale efficace (non dissimile dal potenziale efficace tra star polymers) e di indurre fasi clusters tramite o l'opportuna modifica delle proprietà superficiali della microemulsione o con l'aggiunta di un opportuno co-soluto.

Innovazione rispetto allo stato dell'arte nel campo

La ricerca sugli stati arrestati disordinati della materia vive un periodo particolarmente prospero e promettente. In particolare, nel campo della materia soffice e delle dispersioni colloidali la ricerca sui fenomeni di arresto dinamico è molto viva e coinvolge numerosi laboratori internazionali. Negli ultimi anni si è osservato un enorme sviluppo nello studio della dinamica lenta in sistemi in cui le particelle colloidali interagiscono mediante un potenziale a range molto corto rispetto alle dimensioni stesse delle particelle. La nuova fisica che scaturisce dal corto range di interazione si esprime sia in ambito termodinamico (con la metastabilità dello stato liquido e con la possibilità di transizioni isostrutturali tra due fasi cristalline, indagati dai gruppi di Frenkel, Lekkerkerker e Pusey) sia, come evidenziato con un lavoro pionieristico alcuni anni fa da ricercatori della unità di Roma in collaborazione con Monaco [Fabbian et al 1999] e simultaneamente da Bergenholtz e Fuchs [Bergenholtz and Fuchs 1999], nella dinamica lenta. Negli ultimi cinque anni lo sviluppo di questo aspetto dei processi di arresto è stato veramente esplosivo ed infatti un training network europeo MC è stato recentemente approvato su questi temi [http://www.arrestedmatter.net/]. Questa ricerca ha mostrato come la collaborazione-competizione tra teoria, simulazione ed esperimenti riesce ad affrontare e risolvere importanti problemi scientifici. Questi lavori hanno anche mostrato la versatilità dei sistemi colloidali e la possibilità di costruire sistemi colloidali estremamente aderenti ai modelli teorici e numerici indagati. Alcuni recenti articoli di rassegna offrono una sintetica ma completa descrizione dello stato dell'arte contemporaneo sul problema. In particolar modo segnaliamo

V. Trappe and P. Sandkuhler, Colloidal gels- Low-density disordered solid-like states, Curr. Opin. Colloid Int. Sci. 8, 494, (2004).

Luca Cipelletti and Laurence Ramos, Slow dynamics in glassy soft matter, J. Phys.: Condens. Matter 17, 253 (2005).

F. Sciortino, Disordered Materials: One liquid, two glasses Nature Materials, 1, 145 (2002).

M. Rubinstein and A. V. Dobrynin, Curr. Opin. Coll. Int. Sci. 4, 83 (1999).

Mentre l'arresto strutturale di tipo vetroso è stato brillantemente indagato, bisogna ora spostare le capacità sviluppate nella direzione degli altri fenomeni di arresto strutturale, in particolar modo verso i processi di arresto strutturale che avvengono a basse frazioni di volume occupato, i cosiddetti stati gel. La ricerca in questo campo risulta assai affascinante. Infatti coesistono questioni di carattere generale ---quali ad esempio gli aspetti unificanti del processo di transizione vetroso e di gelazione, e l'interferenza tra separazione di fase e gelazione--- sia aspetti più dipendenti dai sistemi specifici (struttura del gel), sia questioni riguardanti le possibili modalità di formazione di un gel, sia questioni riguardanti le analogie tra gelazione fisica (termoreversibile) e chimica (irreversibile). La possibilità di unire in un unico progetto le conoscenze sui sistemi polimerici e la gelazione chimica, le conoscenze sulla dinamica lenta in sistemi colloidali, e le conoscenze sulla materia biologica, spesso arrestata in fasi disordinate, costituisce garanzia di successo nella gestione del presente progetto.

Recentemente, numerosi lavori hanno affrontato lo studio delle possibili strade per la formazione di stati gel in sistemi colloidali. [Bergenholz and Fuchs 1999, Bergenholz et al 2003, Kroy et al 2004, Sciortino et al 2004, Sator et al 2004, Puertas et al 2002, Del Gado et al 2003]. Nella maggior parte dei casi, una separazione di fase o una microseparazione di fase precede il processo di gelificazione. Un quench all'interno della separazione di fase induce, via decomposizione spinodale, una separazione in zone ad alta concentrazione colloidale e zone a bassa concentrazione. In condizioni appropriate, l'arresto dinamico nelle zone di alta densità produce un arresto della morfologia generata durante la separazione di fase.

Il tempo di gelificazione e la struttura del gel dipendono dal processo di separazione [Bos et al 1996, Sappelt and Jackle 1997, Lodge and Heyes 1997, Soga et al 1999, Zaccarelli et al 2003]. In questo caso di gelificazione indotta dalla separazione di fase, la formazione di uno stato arrestato non può essere seguita con continuità, innescandosi solo a valle della separazione. Questo è distintamente differente dal caso dell'arresto dovuto a vetrificazione per cui il rallentamento della dinamica può essere caratterizzato in termini di stati di equilibrio metastabile, in un modo reversibile e riproducibile.

In linea di principio, la gelificazione potrebbe anche avvenire in assenza di separazione di fase, se la curva di equilibrio liquido-gas fosse soppressa o se la curva di gelificazione venisse incontrata prima della curva di separazione di fase. In questo caso l'approccio allo stato gel potrebbe essere seguito in equilibrio e reversibilmente. Alcuni gruppi sperimentali infatti favoriscono questa ipotesi [Shah et al 2003] ponendo un interrogativo alla comunità scientifica riguardante la possibilità di osservare gelificazione in assenza di transizione di fase, un problema che affronteremo nel presente progetto.

La trasformazione di un liquido monomero in una struttura dinamicamente arrestata a seguito della progressiva polimerizzazione dei monomeri costituenti è analoga alla formazione di un gel fisico. Il processo di polimerizzazione coinvolge la formazione di legami chimici irreversibili ed è capace di modificare i moti molecolari in sistemi chimicamente reattivi in maniera fortemente simile all'effetto reversibile prodotto da una riduzione di temperatura o un aumento di pressione in liquidi chimicamente stabili, oppure prodotto, per esempio, da un aumento di frazione di volume occupato in sospensioni colloidali. Similmente nei vari casi citati, è possibile ottenere uno stato arrestato di tipo vetroso o di tipo gel. Al pari dell'arresto di natura fisica, l'arresto chimico ricorre frequentemente nella nostra esperienza. Esso si trova alla base del processo di indurimento di resine naturali e sintetiche (quali ambra e colle epossidiche) e della formazione della maggior parte dei materiali utilizzati nelle plastiche ingegneristiche, nei composti ad alta prestazione e nelle preparazioni farmaceutiche. Un recente lavoro dell'Unità di Perugia [Corezzi et al 2002] ha

rivelato che la riduzione di entropia configurazionale controlla il rallentamento della dinamica in prossimità della transizione vetrosa di natura chimica così come avviene per la vetrificazione fisica, malgrado le differenze nei processi molecolari coinvolti. Lo studio dei sistemi in fase di polimerizzazione può avere un ruolo importante non solo per capire quanto siano generali le manifestazioni del congelamento dei processi diffusivi microscopici nella materia, ma anche nella identificazione dei meccanismi che causano gelazione e vetrificazione e nella comprensione della relazione esistente tra i due processi. Esistono infatti ampie categorie di sistemi (polimeri a network) nei quali è possibile attraversare in successione, durante il processo di polimerizzazione, sia la linea di gel che la linea di vetro muovendosi lungo una isoterma nel diagramma di fase del sistema [Young and Lovell 1994, Pascault et al. 2002]. Particolarmente promettenti appaiono i risultati relativi a sistemi step polymers [Corezzi et al. 2005], dai quali emerge che la polimerizzazione a step costituisce un processo di self-aggregazione che porta alla formazione di clusters su scala molecolare molto simili ai clusters dinamici osservati in liquidi sottoraffreddati [Donati et al. 1998, Giovambattista et al. 2003] e ai clusters sopra-molecolari presenti in soluzioni colloidali o proteiche [Trappe and Weitz 2000, Segre' et al. 2001]. La ricerca di base sulla formazione di stati ge...

Criteri di verificabilità

Il presente programma riguarda sostanzialmente la ricerca di base; ciò implica che il giudizio finale sui risultati ottenuti non potrà prescindere da una valutazione della quantità e soprattutto qualità dei lavori scientifici prodotti. Benché una valutazione obiettiva della qualità scientifica non sia banale, l'uso di fattori più imparziali come il fattore di impatto delle riviste, o il numero delle citazioni ottenute dai lavori pubblicati dai partecipanti al programma, può costituire una buona base per giudicare il valore dei risultati raggiunti. È da considerare, comunque, che i lavori pubblicati appaiono con un ritardo dell'ordine di mesi dall'invio alle riviste, e che l'invio stesso potrà probabilmente avvenire anche dopo la conclusione del presente progetto. Questa situazione andrà tenuta presente in sede di valutazione finale.

Elenco delle Unità di Ricerca

Sede dell'Unità	Università degli Studi di ROMA "La Sapienza"
Responsabile Scientifico	Francesco SCIORTINO
Finanziamento assegnato	Euro 60.000

Compito dell'Unità

L'Unità di Roma ha il compito di coordinare ed armonizzare la ricerca teorica/numerica e sperimentale svolta nella propria sede con la ricerca sperimentale svolta nelle sedi di Perugia e Firenze. La aggregazione di queste tre sedi nasce proprio dalla necessità sentita di sviluppare un progetto di ricerca sulla dinamica lenta in sistemi disordinati soffici che bilanci gli aspetti teorico/numerici e gli aspetti sperimentali.

L'unità di Roma, come descritto in dettaglio nel modello B, si focalizzerà sulla modellizzazione dei processi di aggregazione in particolari sistemi soffici, con particolare enfasi su star-polymers, liposomi, colloidi carichi, laponite.

Per tutti questi sistemi si studieranno teoricamente (dove possibile) e numericamente, l'interplay tra le curve isocrone e le curve termodinamiche.

Questo lavoro ci consentirà di distinguere i sistemi in cui il processo di gelificazione è assistito da un processo termodinamico dai sistemi in cui i due fenomeni sono indipendenti. Studieremo in dettaglio le fasi cluster, recentemente osservate sperimentalmente in soluzioni colloidali e proteiche, per capire in profondità come il potenziale di interazione di coppia influisca sulla struttura mesoscopica degli aggregati e come la dinamica lenta di tali aggregati si modifichi al variare dei parametri di controllo (temperatura, forza ionica, densità concentrazione di depletant). La formazione di fasi cluster risultanti dalla competizione tra forze a lungo range repulsive e forze a corto range attrattive verrà studiata in collaborazione con l'Unità di Firenze nello studio di sistemi micellari. L'esperienza della Unità di Firenze è indispensabile per riuscire a modulare opportunamente le proprietà fisiche che controllano l'interazione tra micelle.

Il lavoro teorico/numerico inoltre ci fornirà strumenti per interpretare i risultati sperimentali, potendo teoricamente o numericamente calcolare gli stessi osservabili che saranno misurati sperimentalmente nelle tre Unità.

Studieremo numericamente anche le resine epossidiche, una delle più importanti classi di step polymers in grado di formare una struttura a network, e quindi una fase gel. Questo sistema sarà indagato sperimentalmente dalla unità di Perugia, che ha già grossa esperienza di lavoro su tali sistemi. Svilupperemo insieme una lettura del processo di vetrificazione e di gelificazione in questo sistema in cui i legami sono permanenti, da confrontare con i risultati che avremo per gli altri sistemi in cui i legami tra i monomeri sono invece dipendenti dal tempo.

Il lavoro teorico/numerico che sarà svolto a Roma affronterà anche l'interessante ipotesi di elementi unificanti nella fisica del processo di gel termoreversibile in colloidali con interazioni attrattive localizzate (sticky points) e la fisica dei liquidi network forming vicino la transizione vetrosa.

L'unità di Roma affiancherà al lavoro teorico/numerico anche lavoro sperimentale su alcuni sistemi di rilevanza industriale (laponite) e biologica (liposomi). In entrambi i casi, si osserva clustering e gelificazione in opportune condizioni fisiche ma non è ancora stato chiarito il meccanismo di aggregazione. Anche qui, si parte da una solida base preesistente di preparazione e caratterizzazione dei campioni. Con collaborazioni già in atto con università europee affronteremo il problema della gelificazione

in star-polymers e in soluzioni di proteine globulari, con la speranza di contribuire con le idee sviluppate in questo progetto alla comprensione dei meccanismi di aggregazione in questi sistemi di rilevanza tecnologica e biologica, già studiati o in corso di studio con tecniche sperimentali dai nostri colleghi

Sede dell'Unità	Università degli Studi di FIRENZE
Responsabile Scientifico	Cecilia Maria Cristina GAMBI
Finanziamento assegnato	Euro 40.000

Compito dell'Unità

L'Unità di Firenze contribuirà al progetto con lo studio di microemulsioni di acqua in olio, per fissati valori del rapporto di diluizione acqua/tensioattivo A/T. L'unità ha in passato studiato campioni omogenei, trasparenti e isotropi fino al 76% in frazione di volume, con viscosità che aumenta enormemente avvicinandosi a tale valore limite, oltre il quale si ha separazione di fase. Le misure di scattering di luce e di neutroni dimostrano che per alta diluizione in olio il sistema è formato da sfere dure mentre a diluizione intermedia, ma prima della soglia percolativa, è formato da sfere dure adesive.

Nell'ambito di questo progetto vorremmo studiare il comportamento dielettrico dei campioni nella zona non ancora esplorata del diagramma di fase cioè fra il 60% e il 76% di fase dispersa (a 20 C) con una nuova campagna di misure, al variare della concentrazione e della temperatura, per caratterizzare il sistema dal punto di vista dei processi di rilassamento che avvengono all'interfase del sistema e che sono rivelabili a frequenze maggiori di quelle usate per lo studio del fenomeno percolativo. Contiamo di esplorare la zona gel con le recenti tecniche di Transient Grating (TG) sviluppate a Firenze, che risultano particolarmente adatte per misurare i cambiamenti dinamici (range temporale 10^{-9} - 10^{-3} secondi) in funzione della concentrazione delle particelle e di effetto Kerr ottico impulsivo (OKE), per la misura di processi dinamici veloci (10^{-13} - 10^{-9} secondi) di tipo vibrazionale. Studieremo la propagazione di ultrasuoni e scattering Brillouin per stabilire se le gocce possono formare un networks di durata temporale sufficiente a trasmettere onde di taglio. Collaboreremo con Perugia per lo scattering Brillouin e per la spettroscopia dielettrica nei rispettivi ranges non disponibili a Firenze.

Uno degli aspetti innovativi è la realizzazione di fasi "cluster" a partire da sistemi di micelle ioniche con interazione micella-micella di tipo sfera dura con sovrapposta una componente repulsiva di Coulomb schermata. Occorra scegliere un sistema ben conosciuto e aggiungere un depletant che sia compatibile con il sistema micellare e consenta di aggiungere una componente attrattiva a lungo range nel potenziale di interazione. In pratica sarà necessario fare studi di diagramma di fase per verificare che la sostanza aggiunta si solubilizzi nel sistema di base e non induca transizioni di fase verso altri stati della materia tipo, per esempio, cristalli liquidi o emulsioni instabili. Se il campione sarà trasparente e omogeneo, con misure di scattering di luce, sarà possibile misurare il coefficiente di diffusione dei clusters di particelle dispersi nel solvente per capire se si sono formati aggregati più grandi delle micelle. In tal caso, da studi sistematici di scattering di luce e di scattering di neutroni a piccolo angolo sarà possibile ricavare informazioni sul potenziale di interazione fra clusters. Sarà inoltre possibile effettuare studi di spettroscopia dielettrica volti a caratterizzare i processi di rilassamento rispetto al sistema di base di micelle ioniche. Tramite calorimetria differenziale (DSC) sarà possibile studiare gli stati dell'acqua bulk e legata, sempre rispetto al sistema micellare di base. La ricerca sulle fasi 'cluster' si svolgerà anche in un'altra direzione. Cercheremo un sistema noto di microemulsioni di acqua in olio con interazione di sfera dura più interazione adesiva a corto range al quale aggiungere una opportuna sostanza per sovrapporre una componente repulsiva a lungo range. L'unità di Roma parteciperà sviluppando modelli realistici dei sistemi sperimentali, contribuendo alla interpretazione dei risultati e alla comprensione intima del processo di aggregazione.

Sede dell'Unità	Università degli Studi di PERUGIA
Responsabile Scientifico	Daniele FIORETTO
Finanziamento assegnato	Euro 42.000

Compito dell'Unità

Il compito principale dell'Unità di Perugia è quello di studiare il rallentamento della dinamica e la gelificazione che hanno luogo a seguito della formazione di legami chimici irreversibili durante la polimerizzazione di monomeri in fase liquida. I recenti progressi che abbiamo compiuto nello studio della vetrificazione fisica e chimica delle resine epossidiche saranno di sostegno al lavoro che sarà svolto, in quanto ci guidano a ricercare profonde analogie fra i processi di natura chimica e fisica malgrado le differenze nei processi molecolari coinvolti. Focalizzeremo la nostra attenzione su di una importante classe di sistemi reattivi, gli step polymers'. In questi sistemi la polimerizzazione procede attraverso la formazione random di legami chimici fra coppie di gruppi mutuamente reattivi e la gelificazione chimica è attribuita alla formazione incipiente di strutture a network infinite. Durante tale polimerizzazione sussiste la possibilità che vengano attraversate in successione la linea di gel e la linea di vetro muovendosi lungo una isoterma nel diagramma di fase del sistema. Questo ci consentirà di distinguere i meccanismi responsabili dei due processi di transizione.

La polimerizzazione a step può anche essere visualizzata come un processo di self-aggregazione che porta alla formazione di

cluster. Le caratteristiche di questi cluster appaiono simili a quelle possedute dai cluster dinamici osservati nei liquidi sottoraffreddati e dai cluster sopra-molecolari presenti nelle soluzioni colloidali e proteiche, cioè nei sistemi che vengono indagati dalle altre due Unità. Lo studio della gelificazione chimica contribuirà così a sviluppare una visione più completa del modo in cui vincoli introdotti su scala microscopica determinano i comportamenti critici macroscopici associati alla formazione di vetri e fasi gel.

Durante i due anni di durata del progetto condivideremo con i nostri colleghi delle Unità di Roma e Firenze competenze che difficilmente possono essere reperite al di fuori di questa collaborazione. Nel corso del primo anno, il nostro gruppo eseguirà a Firenze le misure calorimetriche che servono a determinare la conversione di gruppi reattivi (cioè il grado di reazione) in funzione del tempo, durante le reazioni che saranno oggetto di studio. Sugli stessi campioni eseguiremo, a Roma, le misure dinamico-meccaniche che servono a determinare la viscosità macroscopica durante la reazione, e quindi in funzione della conversione. La divergenza della viscosità di shear servirà a identificare sperimentalmente il punto di gel. Nel corso del secondo anno, eseguiremo a Perugia esperimenti di fotocorrelazione, scattering Brillouin, e spettroscopia dielettrica, mentre a Firenze eseguiremo esperimenti di Transient Grating di effetto Kerr ottico. La combinazione di queste tecniche permetterà di accedere sperimentalmente a quel vasto range temporale (che va dai ps alle centinaia di s) che è interessato dalla dinamica strutturale nei sistemi prossimi a formare stati arrestati. L'uso di tecniche sensibili a diverse scale spaziali risulta particolarmente adatto ad investigare il ruolo che le eterogeneità statiche e dinamiche hanno nella transizione gel e nella transizione vetrosa. Le simulazioni numeriche eseguite dall'Unità di Roma completeranno il quadro, fornendo informazioni su scala mesoscopica (fra 1 e 10 distanze intermolecolari). Affiancheremo l'Unità di Roma nello sviluppo di modelli molecolari realistici dotati di una distribuzione spaziale di sticky points capace di mimare quella presente nei sistemi step polymers. La possibilità di riprodurre i risultati sperimentali mediante la dinamica molecolare offrirà una opportunità eccezionale per stabilire una connessione quantitativa fra i fenomeni macroscopici legati all'arresto strutturale e le proprietà microscopiche (forma e interazioni molecolari) che sono importanti al fine di produrre stati strutturalmente arrestati.
