

Giuseppe Allegra
Fabio Ganazzoli
Stefano V. Meille
Guido Raos

La visione molecolare nello sviluppo dei materiali polimerici

The molecular insight in the development of polymeric materials

Few people have the profound molecular-level insight which is necessary for the development of an entirely new class of structural materials, such as stereoregular polymers. Giulio Natta was one of them. With a group of highly gifted collaborators, in 1954 Natta synthesized isotactic polypropylene and, mostly important, *he understood its molecular structure*, namely that *all its repeating units have the same spatial arrangement* [see Figure 1']. Such a result had not been achieved for instance by other scientists working in American industrial laboratories, even though they had obtained "solid" polypropylene (this was their definition) before him. Afterwards, the molecular perspective provided a powerful impetus for the developments of the original discovery, allowing Natta and his School in the following decades to obtain and characterize many new polymers for textiles, plastics, films and rubbers, thus bringing about a revolution in the field of synthetic materials. Borrowing his own words, we may say that Natta managed "to obtain conclusive results about the genesis and structure of new classes of macromolecules" at a time when, after the inevitable initial disbelief, the polymer concept was becoming a central theme in many scientific and technological fields.

Giulio Natta had already provided examples of his "insight". During his apprenticeship at the Politecnico with professor Giuseppe Bruni, he determined the crystal structures of the halogen acids by X-ray diffraction. These studies arose his

Lo sviluppo di una classe interamente nuova di materiali strutturali, come quella dei polimeri stereoregolari, richiede una capacità di visione a livello molecolare che pochi uomini possiedono. Giulio Natta era uno di questi. Coll'aiuto di collaboratori di grande valore, nel 1954 Natta ha sintetizzato il polipropilene isotattico e soprattutto *ne ha capito la struttura molecolare*, consistente nel fatto che *tutte le unità hanno una comune orientazione spaziale* [vedi Figura 1']. Questo non era riuscito ad esempio ad alcuni ricercatori operanti in laboratori industriali americani, che pure avevano ottenuto prima di lui il polipropilene "solido" (così da loro definito). La visione molecolare ha in seguito rappresentato una spinta assai potente per lo sviluppo dell'invenzione originaria, che ha permesso nei decenni successivi a Natta e alla sua Scuola di ottenere e caratterizzare molti nuovi polimeri per filati, plastiche, film, gomme, rivoluzionando il campo dei materiali sintetici. Utilizzando le sue stesse parole, possiamo dire che Natta è riuscito "a ottenere risultati conclusivi relativamente alla genesi e alla struttura di nuove classi di macromolecole", nel momento in cui il concetto di polimero, dopo le inevitabili resistenze iniziali, diventava protagonista in molti ambiti scientifici e tecnologici.

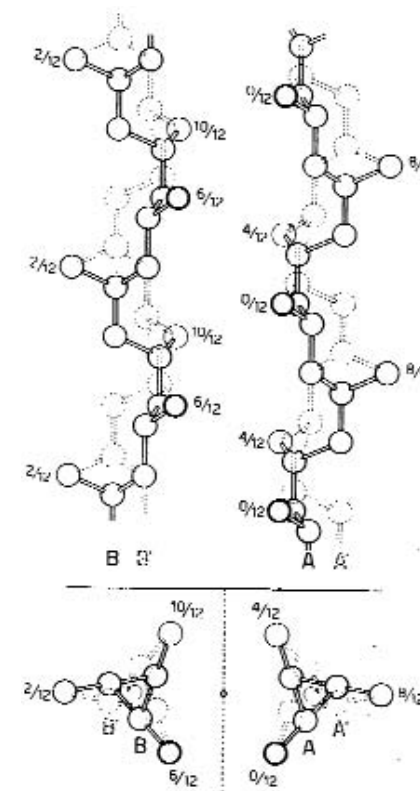
Giulio Natta aveva già dato prova della sua capacità di "visione". Gli studi mediante la diffrazione di raggi X delle strutture cristalline degli acidi alogenidrici, perseguiti durante l'apprendistato al Politecnico con il professor Giuseppe Bruni, avevano stimolato la sua curiosità, convincendolo delle potenzialità del metodo. Di fondamentale importanza è stato poi l'incontro di Natta nel 1932 a Freiburg con Hermann Staudinger, raccontato nella sua Nobel Lecture. Questi ottenne a sua volta il premio Nobel nel 1953, per aver chiarito la nozione di polimero alla comunità scientifica. Natta fu attratto immediatamente dallo studio degli alti polimeri lineari, e subito tentò "di determinarne la struttura del reticolo cristallino". È proprio nell'associazione tra questa coscienza del fondamentale significato della struttura molecolare, la lucida visione della dinamica industriale, e le eccezionali capacità organizzative, che possiamo cogliere il significato più vivo ed attuale dell'avventura di Natta.

Quando al Politecnico di Milano Natta utilizza per differenti monomeri i catalizzatori che Karl Ziegler (premio Nobel con Natta) aveva individuato per polimerizzare l'etilene, non solo è in grado di ottenere nuove macromolecole, ma si mette in condi-

curiosity and convinced him of the potentialities of the method. The encounter with Hermann Staudinger in Freiburg in 1932, which he recalled in his Nobel Lecture, was also very important. Staudinger was to receive the Nobel prize in 1953 for clarifying the polymer notion to the scientific community. Natta was attracted at once by the study of high linear polymers, and soon set out to "establish the structure of their crystal lattice". It is precisely in his blend of awareness of the central importance of molecular structure, his sound view of the industrial applications and his outstanding organisation skills, that we may draw the most lively and modern lesson from Natta's adventure. When, at the Politecnico di Milano, Natta uses for different monomers the same catalysts that Karl Ziegler (later to share with Natta the Nobel prize) had used to polymerize ethylene, not only is he able to obtain new polymers, but he can also understand their structure as well as their potential applications. Using X-ray diffraction, Natta and his co-workers succeed in defining precise three-dimensional models of the molecules they investigate. From this starting point they develop the concept of stereoregularity – i.e., regularity of both atomic enchainment and spatial orientation of the chain atoms – as a basic pre-requisite to obtain crystallinity in synthetic as well as biological polymers. The stereoregular forms of polypropylene and poly- α -olefins may be isotactic or syndiotactic. The conformation, i.e., the shape actually adopted by the macromolecule in the crystal, is the fundamental property resulting from the analysis of the diffraction data; from its knowledge we may derive the polymer stereoregularity. In view of the relatively poor quality of the experimental data available in the case of polymers, the development of simple and effective molecular model-building approaches was decisive for Natta's group. Similar methods of investigation had already been adopted by Linus Pauling in 1950 (Nobel prize in 1954) to determine the α -helix structure as the conformational leitmotiv of proteins, and by Francis Crick and James Watson in 1953 (Nobel prizes in 1962) to unveil the structure of DNA and its implications for the transmission of genetic information. The basic ideas proposed by Natta for synthetic polymers are: 1) the polymer conformation in the crystal is close to that of minimal energy for the isolated molecule, and 2) all the monomer units are geometrically equivalent. Today, we see the natural development

1. Rappresentazione del polipropilene isotattico nella conformazione elicoidale assunta allo stato cristallino, così come descritta originariamente da Natta e Corradini. Sono rappresentate un'elica destrorsa (a sinistra) e un'elica sinistrorsa (a destra), sia di lato che in proiezione assiale. Queste contengono tre monomeri CH₂CHCH₃ per ogni spirale. Sono visualizzate le posizioni dei soli atomi di carbonio, mentre quelle degli idrogeni sono omesse.

Representation of isotactic polypropylene in the helical conformation adopted in the crystalline state, as originally described by Natta and Corradini. A right-handed helix is shown on the left, and a left-handed helix on the right; both the sides and the axial projections are shown. The helices contain three CH₂CHCH₃ monomers per turn. Only the positions of the carbon atoms are shown, while those of the hydrogens have been omitted.



of this approach in the combined use of diffraction and spectroscopic data and of computer modelling techniques to elucidate molecular structures of ever greater complexity. Perhaps the most up-to-date and relevant examples are those of proteins and of nucleic acids, where the construction of accurate three-dimensional models is one of the basic steps to understand their biological activity.

In his investigations Natta goes beyond the structural properties of the single chains, showing a clear interest for their aggregation properties – i.e., what is presently defined as chains' self-organization, especially in crystals – reflecting in turn their intermolecular interactions. Natta already perceives that the properties of materials depend largely on these forces, but it is only in the last few years that the acquired knowledge has given birth to the discipline of molecular and supra-molecular engineering (Nobel prizes to Donald Cram, Jean-Marie Lehn and Charles Pedersen, 1987).

Today the molecular approach adopted by Natta to obtain new crystalline polymers pervades not only chemistry, but material science at large, especially for the most advanced materials. As we shall try to illustrate in the following few pages, we have witnessed a tremendous growth in the ability of synthetic chemists to control molecular architecture at all scales, starting from the monomer unit, through the overall structure of the macromolecule, up to their mutual organization into larger and more complex structures (the “bottom-up” approach to nanomaterials). On the other hand, our physico-chemical knowledge has also expanded, to the point that not only can we understand several aspects of a polymer's behaviour as a function of its structure, but in many cases we can also “design” its architecture as a function to the desired properties.

After the exciting developments in the synthesis of stereoregular polymers in the 50's, due primarily to Natta and his School, the following decades have witnessed substantial progress in the understanding of their physical properties. The concept – due primarily to Pierre-Gilles de Gennes (Nobel prize for Physics in 1991) and the French school – that a long chain behaves similarly at different scales of observation, has been extremely useful to understand the behaviour of high polymers in solution as well as in the liquid or amorphous state. The resulting self-similarity may be regarded as a new aspect of polymers' self-organisation, even though this is

zione di capirne la struttura ed il campo di applicazione potenziale. Con la diffrazione dei raggi X Natta ed i suoi collaboratori riescono a definire precisi modelli tridimensionali delle molecole studiate. A partire da questi è stato sviluppato il concetto di stereoregolarità — regolarità di concatenamento e di orientazione spaziale degli atomi della catena — come prerequisito fondamentale perché si abbia cristallizzazione sia nei polimeri sintetici che biologici. Il polipropilene e le poli- α -olefine stereoregolari possono essere isotattici o sindiotattici. La conformazione, ovvero la forma assunta dalla macromolecola nel cristallo, è la proprietà fondamentale che risulta dall'analisi dei dati di diffrazione; dalla sua conoscenza possiamo risalire alla stereoregolarità del polimero. A causa della limitata qualità dei dati sperimentali disponibili nel caso di polimeri, in queste ricerche per il gruppo di Natta è stato essenziale sviluppare semplici ed efficaci approcci modellistici. Metodi di indagine di questo tipo erano stati già utilizzati da Linus Pauling nel 1950 (premio Nobel nel 1954) quando determinò la struttura ad α -elica come motivo strutturale delle proteine, e da Francis Crick e James Watson nel 1953 (premi Nobel nel 1962) nella scoperta della struttura del DNA e delle sue implicazioni per la trasmissione dell'informazione genetica. Le idee centrali proposte da Natta per i polimeri sintetici sono:

- 1) la conformazione del polimero nel cristallo corrisponde (all'incirca) a quella di minima energia per la molecola isolata;
- 2) tutte le unità monomeriche sono equivalenti dal punto di vista geometrico.

Possiamo vedere lo sviluppo logico di questo approccio nell'uso combinato di dati di diffrazione e spettroscopici e della modellistica al calcolatore, per costruire modelli molecolari di sistemi sempre più complessi. Gli esempi più attuali e rilevanti sono forse quelli delle proteine e degli acidi nucleici, per i quali l'ottenimento di strutture tridimensionali accurate è un passo indispensabile per comprenderne l'attività biologica.

Natta nei suoi lavori va anche al di là delle proprietà strutturali della catena singola, mostrando un chiaro interesse per le proprietà di aggregazione — cioè per quella che ora definiamo la capacità di auto-organizzazione vicendevole delle catene, in particolare nei cristalli — in funzione delle forze intermolecolari. Già in Natta c'è la percezione che le proprietà dei materiali dipendono in larga parte

based on statistical properties, instead of the geometrical order of crystals. We may also say that the macromolecule behaves as a “fractal” object. As an example we have a scaling relationship (or power law) between the average dimension R of a single macromolecule and its molecular mass M , of the type $R = \text{const} \cdot M^{\nu}$. Usually we have $\nu = 0.5$ in the melt or in the glassy state and $\nu = 0.6$ in dilute solution, independent of the precise chemical nature of the monomer units (see also the preceding contributions of Paul J. Flory, Nobel prize 1974). An analogous relationship holds for the mass viscosity η (or for the polymer's contribution to the viscosity in solution): $\eta = \text{const} \cdot M^a$, where $a = 3.4$ in a large-molecular-mass melt and 0.75-0.80 in dilute solution. These laws are very important for the practical characterization of polymer materials and may be explained by the joint usage of statistical-mechanical arguments and dimensional analysis, taking into account the molecular features of the polymer. In particular, the equation $\eta = \text{const} \cdot M^a$ for the viscosity of polymer melts has been justified using the assumption that, because of the transverse obstacles represented by the surrounding chains, each macromolecule moves as a reptile (hence the name “reptation theory”), by sliding along the line that represents its conformation at any given instant [see Figure 2']. The theoretical value of the exponent, $a = 3$, is in substantial agreement with the experimental data. It is also important to point out that even in the liquid state the macromolecules' instantaneous structure generally consists of a sequential arrangement of ordered strands, as they exist in the crystalline state.

Continuing with the “molecular insights” into the behavior of polymeric materials, computer simulations are now playing an important role as a support and complement to both experimentation and theory. The main static and dynamic properties of macromolecules can be predicted, starting from the knowledge of the chemical composition and a few general principles. It is interesting to observe that computer simulations represent the mathematical equivalent of the empirical modelling approaches based upon experience and chemical intuition, which were mentioned above. Monte Carlo and Molecular Dynamics techniques have been widely used to investigate macromolecular conformations in solution and in the melt, thus permitting for instance an in-depth check of the quoted relationship between molecular mass and size. In addition,

da queste forze, ma è solo oggi che le conoscenze acquisite hanno consentito la nascita di una disciplina che prende il nome di ingegneria molecolare e supramolecolare (premi Nobel a Donald Cram, Jean-Marie Lehn e Charles Pedersen, 1987).

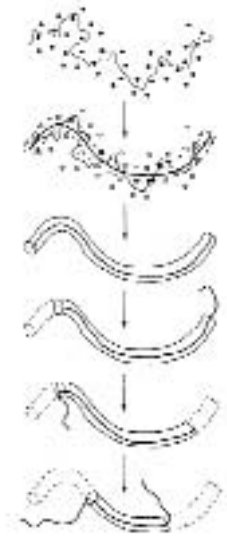
L'approccio fondato sulla visione molecolare, utilizzato da Natta per l'ottenimento di nuovi polimeri cristallini, pervade ora non solo la chimica ma tutta la scienza dei materiali, specialmente quelli più avanzati. Come cercheremo di esemplificare nel breve spazio a disposizione, è cresciuta enormemente la capacità del chimico sintetico di controllare l'architettura molecolare su tutte le scale, a partire da quella dell'unità monometrica, passando per la struttura globale delle macromolecole, per arrivare alla loro reciproca organizzazione in strutture via via più complesse (l'approccio “bottom-up” alla costruzione di nanomateriali). D'altro canto, sono aumentate di pari passo le nostre conoscenze chimico-fisiche, al punto che non solo è possibile comprendere diversi aspetti del comportamento di un determinato polimero in relazione alla sua struttura, ma in molti casi consentono di progettare “a tavolino” l'architettura in funzione delle proprietà desiderate.

Dopo che, per merito principale di Natta e della sua Scuola, negli anni '50 si è avuta l'esplosione della sintesi chimica dei polimeri stereoregolari, i decenni successivi hanno visto un grande sviluppo dello studio delle proprietà fisiche. Il concetto – dovuto principalmente a Pierre-Gilles de Gennes (premio Nobel per la Fisica nel 1991) e alla Scuola Francese – che una lunga catena si comporta in modo simile a diverse scale di osservazione, è stato fondamentale per la comprensione del comportamento in soluzione e allo stato liquido o amorfo degli alti polimeri. L'auto-similarità che ne risulta può essere considerata come un nuovo aspetto della organizzazione strutturale dei polimeri, anche se questa si fonda ora su proprietà statistiche, e non geometricamente determinate come nel caso dei loro cristalli. Si usa anche affermare che la macromolecola si comporta come un oggetto “frattale”. Nasce ad esempio una relazione di scala (o legge di potenza) tra la dimensione media R della singola macromolecola e la sua massa molecolare M , del tipo $R = \text{const} \cdot M^{\nu}$; normalmente $\nu = 0.5$ nello stato fuso o vetroso e $\nu = 0.6$ in soluzione diluita, indipendentemente dalla precisa natura chimica delle unità monomeriche (vedi anche i contributi precedenti di Paul Flory, premio Nobel 1974). Una relazione

2.

Il modello della "reptation": il moto Browniano di una lunga catena nel polimero fuso è simile a quello di un rettile. Sono così rispettati gli ostacoli, rappresentati dalle altre catene, al movimento trasversale della catena di riferimento.

[Figura tratta da: M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford University Press, 1988].



molecular simulations enable us to obtain information on properties that are not directly measurable or easily accessible. We quote for example the local rigidity of polymer chains, which affects their packing in condensed phases, or the behaviour of macromolecules close to a surface, or more generally at the interface with other materials. In all these cases, computer simulations allow us to focus the attention on the area of interest, with a degree of detail which is limited only by the accuracy of the model adopted to represent the atomic interactions. Also as a consequence of the fast develop-

The "reptation" model: the Brownian motion of a long chain in a molten polymer resembles that of a reptile.

The lateral motion of a given reference chain is suppressed by the constraints produced by the other chains.

[Picture taken from: M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford University Press, 1988].

analoga vale per la viscosità in massa η (o il contributo alla viscosità in soluzione diluita): $\eta = \text{cost} \cdot M^a$, dove $a=3.4$ nel fuso ad alta massa molecolare e 0.75-0.80 in soluzione diluita. Queste relazioni sono di grande importanza nella caratterizzazione pratica dei materiali polimerici, e possono essere spiegate con criteri di meccanica statistica associati a considerazioni di analisi dimensionale, mettendo in conto gli aspetti molecolari del polimero. In particolare, l'equazione $\eta = \text{cost} \cdot M^a$ per la viscosità dei polimeri fusi ha potuto essere dimostrata assumendo che, a causa degli ostacoli trasversali rappresentati dalle altre catene, ogni macromolecola si muova come un rettile (da cui il nome di "teoria della reptation") scivolando lungo la linea curva che ne rappresenta la conformazione in ogni dato istante [vedi Figura 2']. Si è così ottenuto il valore $a=3$, in sostanziale accordo coi dati sperimentali. È anche importante notare che l'analisi statistica dimostra che anche allo stato liquido la struttura istantanea delle macromolecole consiste generalmente nella successione di porzioni ordinate, simili a quelle che si hanno allo stato cristallino.

Nell'ambito della "visione molecolare" dei materiali polimerici, le simulazioni al computer hanno oggi un ruolo importante di supporto e complemento alla sperimentazione ed alla teoria. Partendo da pochi principi generali e dalla composizione chimica, si possono prevedere le principali proprietà delle macromolecole, sia statiche che dinamiche. È interessante notare che, in sostanza, le simulazioni rappresentano la traduzione matematica degli approcci modellistici basati sull'esperienza e l'"intuito" chimico a cui si accennava precedentemente. Tecniche Monte Carlo e di Dinamica Molecolare sono state ampiamente utilizzate per lo studio conformazionale di macromolecole in soluzione o nel fuso, permettendo per esempio di determinare con grande accuratezza la relazione appena citata fra le dimensioni e la massa molecolare. In aggiunta, le simulazioni molecolari permettono di ottenere informazioni su proprietà non facilmente accessibili o direttamente misurabili. Citiamo ad esempio la rigidità locale delle catene, da cui può dipendere il loro impaccamento in fase condensata, o il comportamento di macromolecole in prossimità di una superficie o più in generale all'interfaccia con altri materiali, polimerici e non. In tutti questi casi, le simulazioni permettono di focalizzare l'attenzione sulla zona di interesse, con un livello di dettaglio limitato soltanto dall'accu-

3.

Rappresentazione schematica di un copolimero lineare a due blocchi (in alto) e di polimeri ramificati a stella, a pettine e dendrimeri (in mezzo). Il controllo sulla natura chimica delle unità monomeriche e sulla loro connessione possono essere combinati, per ottenere ad esempio copolimeri ramificati a blocchi (in basso).

Scheme of a diblock copolymer (above) and of branched star, comb and dendrimer polymers (in the middle). Control over the chemical nature of the monomers and over their connectivity can be combined, to produce for example branched block copolymers (below).



ments in computing technology, the area of polymer simulation is progressing to the point that we may predict the mechanical properties (Young modulus, Poisson ratio, etc.), the glass transition temperature or the structural/morphological properties on mesoscopic scales - i.e., intermediate between the molecular ($<10^{-9}$ m) and the macroscopic scales ($>10^{-6}$ m) - that characterise nanomaterials and nanotechnologies.

The connectivity of the monomer units produces cooperative phenomena that are virtually unknown in the field of low-molecular-mass compounds. Even very slight differences in the structure and the interactions between different monomers may be amplified, to the point for example that molten polyethylene and polypropylene are mutually immiscible (unlike the respective monomers, before polymerization). This is sometimes considered a drawback, for it makes plastics recycling difficult. On the other hand, it may also be exploited to create new materials, provided one is able to precisely control the structure of the polymer chains. The developments in "living polymerisation" techniques (i.e., where chain termination reactions are suppressed) have permitted for example the synthesis

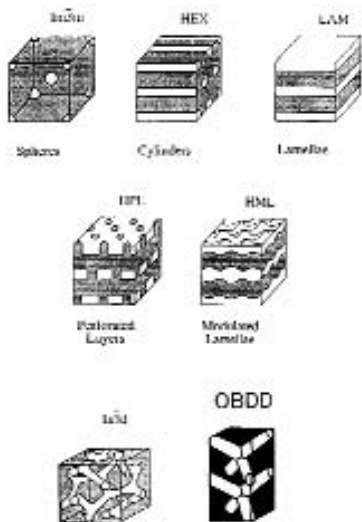
tezza del modello impiegato per rappresentare le interazioni tra gli atomi. Grazie anche agli sviluppi nella tecnologia dei calcolatori, il settore delle simulazioni di polimeri in massa sta progredendo fino al punto di poter prevedere le proprietà meccaniche (modulo di Young, rapporto di Poisson, ecc.), la temperatura di transizione vetrosa o le caratteristiche strutturali/morfologiche sulle scale mesoscopiche — intermedie tra quella molecolare ($<10^{-9}$ m) e quella macroscopica ($>10^{-6}$ m) — che caratterizzano i nanomateriali e le nanotecnologie. La connessione delle unità monomeriche fa nascere degli effetti cooperativi che sono praticamente sconosciuti nel campo dei composti a basso peso molecolare. Anche minime differenze nella struttura e nelle interazioni intermolecolari tra i monomeri possono essere amplificate, al punto ad esempio che il polietilene e il polipropilene fusi risultano immiscibili l'uno con l'altro (a differenza dei rispettivi monomeri, prima della polimerizzazione). Questo fatto viene talvolta considerato svantaggioso, dal momento che rende difficoltoso il riciclo delle materie plastiche. Tuttavia, esso può anche essere sfruttato per creare nuovi materiali, qualora questo si accompagni alla capacità di controllare in

Possibili modi di auto-organizzazione di copolimeri a due blocchi (AA...AABB...BB). L'adozione di una particolare morfologia dipende principalmente dalla lunghezza relativa dei blocchi A e B, e dal prodotto tra la lunghezza complessiva delle catene e la disparità nell'energia di interazione tra le unità monomeriche.

[Figura tratta da: F.S. Bates et al., J. Chem. Soc., Faraday Discuss. 98, 7 (1994)].

Possible modes of self-organization of diblock copolymers (AA...AABB...BB). The adoption of a specific morphology depends mainly on the relative lengths of the A and B blocks, and on the product of the overall chain length times the disparity in interaction energy among the monomer units.

[Picture taken from: F.S. Bates et al., J. Chem. Soc., Faraday Discuss. 98, 7 (1994)].



of block copolymers, wherein long chains of a given type ("AA...A") are chemically welded to another type ("BB...B") to yield the system AA...AABB...BB [see Figure 3', above]. The conflict produced by the tendency to phase separation and the monomers' connectivity produces the self-organization of these polymers into nanometric domains with precisely-controlled shape (spherical, cylindrical, lamellar, or other), size and periodicity [see Figure 4']. These materials may be used as such, in special applications such as thermoplastic rubbers, or they may also be exploited as "templa-

modo preciso la struttura delle catene polimeriche. Gli sviluppi della polimerizzazione "vivente" (nella quale cioè viene soppressa la reazione di terminazione delle catene che polimerizzano) hanno permesso ad esempio la sintesi di copolimeri a blocchi, in cui lunghe catene di un determinato tipo ("AA...A") sono saldate chimicamente a catene di un altro tipo ("BB...B"), a dare il sistema AA...AABB...BB [Figura 3', in alto]. Il conflitto fra la tendenza alla separazione di fase e i vincoli imposti dalla connessione dei blocchi produce la auto-organizzazione di questi materiali in domini nanometrici di forma (sferica, cilindrica, lamellare, o altro), dimensioni e periodicità ben controllate [vedi Figura 4']. Questi materiali possono essere utilizzati tal quali, ad esempio come gomme termoplastiche per applicazioni speciali, ma offrono anche la possibilità di agire da "templato" per la sintesi di altri materiali. Come una specie di "pantografo chimico", la loro struttura può essere trascritta in particelle magnetiche o metalliche con dimensioni e organizzazione tridimensionale ben definite. Anche in questo campo le simulazioni molecolari hanno fornito un prezioso contributo, permettendo di razionalizzare la morfologia dei domini nanometrici dei copolimeri a blocchi tramite "esperimenti" al computer su modelli relativamente semplici.

I medesimi progressi nella sintesi dei polimeri hanno anche permesso di ottenere macromolecole a struttura altamente controllata, anche in direzioni diverse da quelle più tradizionali dei polimeri lineari. Ci riferiamo a polimeri a stella, a pettine e più recentemente a dendrimeri [vedi Figura 3']. In questi sistemi le unità ripetitive e la densità di ramificazione possono essere agevolmente controllate così da fornire composti estremamente versatili. Dopo un iniziale interesse come materiali strutturali dotati di peculiari proprietà reologiche o viscoelastiche, l'interesse si è ora spostato sull'aspetto funzionale di queste molecole. Così, le cavità presenti all'interno di una molecola di dendrimero possono essere utilizzate come trasportatori ("carriers") di molecole piccole o per il rilascio controllato di farmaci. La funzionalizzazione degli estremi liberi aggiunge un ulteriore grado di libertà che aumenta ancora la flessibilità di queste molecole. Ad esempio, l'aggiunta di cromofori terminali a dendrimeri costituiti da sistemi coniugati permette la preparazione di sistemi "light-harvesting" estremamente efficienti, capaci di raccogliere un nume-

tes" for the synthesis of other materials. Much as a "chemical pantograph", their structure can be transcribed onto magnetic or metallic nanoparticles with well-defined size and spatial organization. Molecular simulations have made important contributions also in this specific field, helping the rationalization of the observed morphologies of block copolymers by computer "experiments" on relatively simple models.

The same advances in polymer synthesis have also allowed the production of macromolecules with highly controlled branched architectures. Star and comb polymers and dendrimers have expanded the domain of macromolecules beyond the traditional one of linear structures [see again Figure 3']. The repeating units and degree of branching may be controlled relatively easily, making them very versatile. After an initial interest in these systems as structural materials with unusual rheological and viscoelastic properties, interest has now shifted towards their usage as functional elements. Thus, the cavities within a dendrimer may be used as "carriers" of small molecules or for controlled drug release. The additional degrees of freedom associated with the possibility to functionalize their free ends increases their flexibility of use. For example, appropriate chromophores on the free ends and within the core of conjugated dendrimers allow them to operate as extremely efficient "light-harvesting" systems, which capture a high number of photons at the periphery and transmit their energy to the centre. In highly branched comb polymers, the main chain has an unusually high stiffness, since it tends to preserve its initial direction because of the interactions among the lateral branches. This explains the tendency of these molecules to organize in liquid-crystalline domains. Highly branched comb polymers have also been used as templates in the production of μm -long conducting nanowires.

To sum up, the original insights and discoveries of Natta have opened the way to an extremely fertile research field, where the synthetic control over the molecular structure of polymers and the physico-chemical understanding of their properties are exploited synergistically in the rational development of new advanced materials.

ro elevato di fotoni grazie all'alto numero dei cromofori terminali e di concentrarne l'energia nel centro, dove si ha un altro appropriato cromoforo. Nei polimeri a pettine ad elevata densità di ramificazione, la catena principale mostra una rigidità insolitamente alta, perché tende a mantenere la direzione iniziale per effetto dell'interazione fra le braccia laterali. Queste proprietà spiegano la tendenza di queste molecole a dar luogo a domini con ordine liquido-cristallino. Macromolecole a pettine con alta densità di ramificazione e aventi opportuni copolimeri a blocchi sulle braccia laterali sono anche usati come templati per la produzione di nano-fili conduttori lunghi anche diversi μm . In conclusione, le scoperte e le intuizioni originali di Natta hanno aperto la strada ad un campo di ricerca estremamente fecondo, in cui il controllo sulla struttura molecolare dei polimeri e la comprensione delle loro proprietà chimico-fisiche vengono sfruttati in modo sinergico per lo sviluppo razionale di nuovi materiali avanzati.

The Nobel Lectures di Giulio Natta e di tutti gli altri laureati sono disponibili sul sito web della Nobel Foundation (<http://www.nobel.se>).

Per una discussione più dettagliata del contributo di Natta alla struttura dei polimeri cristallini:

G. Natta, P. Corradini et al., Nuovo Cimento, supplemento al vol. XV, serie X (1960).

Per la struttura frattale e le leggi di scala nei polimeri:

T. A. Witten, "Polymer Solutions: a Geometric Introduction", Rev. Mod Phys. 70, 1531 (1998).

Per i copolimeri a blocchi e l'auto-organizzazione dei materiali polimerici: M. Muthukumar, C. K. Ober and E. L. Thomas, "Competing Interactions and Levels of Ordering in Self-Organizing Polymeric Materials", Science 277, 1225 (1997).

F. S. Bates and G. H. Fredrickson, "Block Copolymers — Designer Soft Materials", Physics Today, p. 32 (February 1999).

The Nobel Lectures by Giulio Natta and all the other laureates are available on the web site of the Nobel Foundation (<http://www.nobel.se>).

For Natta's in-depth original discussion of the structure of crystalline polymers:

G. Natta, P. Corradini et al., Nuovo Cimento, supplemento al vol. XV, serie X (1960).

For the fractal structure and scaling laws in polymers:

T. A. Witten, "Polymer Solutions: a Geometric Introduction", Rev. Mod Phys. 70, 1531 (1998).

For block copolymers and self-organization in polymer materials: M. Muthukumar, C. K. Ober and E. L. Thomas, "Competing Interactions and Levels of Ordering in Self-Organizing Polymeric Materials", Science 277, 1225 (1997).

F. S. Bates and G. H. Fredrickson, "Block Copolymers — Designer Soft Materials", Physics Today, p. 32 (February 1999).