



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

CARACTERIZACIÓN DE LA DINÁMICA MOLECULAR DE NUEVAS POLIAZIDAS CON POTENCIALES APLICACIONES EN INGENIERÍA

AUTOR: RONALD JOSÉ ARAUJO MONTERO

TUTORA: MARIAJ. SANCHIS SÁNCHEZ

COTUTORA: MARTA CARSÍ ROSIQUE

Curso Académico: 2017-18

RESUMEN

El uso de materiales de naturaleza polimérica está ampliamente presente en nuestra vida. Puesto que sus propiedades son determinadas por su estructura, es pertinente el realizar estudios con objeto de inferir cómo afectan ligeros cambios estructurales a sus propiedades que son las que determinan su futuro uso. Este tipo de conexión estructura-propiedades es clave para el diseño de nuevos materiales con propiedades a la carta.

En este trabajo final de grado se ha llevado a cabo la caracterización de dos materiales de naturaleza acrílica con grupos funcionales azida, de diferente longitud, en sus cadenas laterales (poliazidas). Las membranas analizadas, han sido diseñadas con objeto de actuar como membranas soporte para el diseño de sensores de distinta naturaleza. La comprensión de su dinámica molecular es clave para la mejora de las propiedades físicas de las membranas soporte diseñadas.

La caracterización de las membranas ha sido realizada empleando Análisis Termogravimétrico (TGA) y Espectroscopia de Relajación Dieléctrica (DRS). De acuerdo con TGA, la descomposición de las membranas ocurre por encima de 100°C, existiendo una diferencia de tan sólo 2°C en la temperatura de descomposición. El análisis realizado por DRS, en el intervalo de temperatura de -120°-100°C revela la existencia de diferentes procesos de naturaleza dipolar y conductivos. Así, los espectros dieléctricos de ambos polímeros muestran en el estado vítreo dos relajaciones marcadas en orden de creciente temperatura como procesos γ y β respectivamente. Por otra parte, a temperaturas elevadas y frecuencias bajas, los espectros están dominados por la conductividad óhmica y los procesos interfaciales de polarización de electrodo. Son estos últimos procesos los que se ven más afectados por el cambio de longitud de la cadena lateral, aumentando en dos décadas la conductividad al aumentar la longitud de la misma. Por otra parte, la energía de activación del proceso conductivo es similar indicando que el origen molecular del mismo es común.

RESUM

L'ús de materials de naturalesa polimèrica està àmpliament present en la nostra vida. Ja que les seves propietats són determinades per la seva estructura, és pertinent el realitzar estudis a fi d'inferir com afecten lleugers canvis estructurals a les seues propietats que, són les que determinen el seu futur utilització. Aquest tipus de connexió estructura-propietats és clau per al disseny de nous materials amb propietats a la carta.

En aquest treball final de grau s'ha dut a terme la caracterització de dos materials de naturalesa acrílica amb grups funcionals azida, de diferent longitud, en les seues cadenes laterals (poliazides). Les membranes analitzades, han estat dissenyades a fi d'actuar com membranes suport per al disseny de sensors de diferent naturalesa. La compressió de la seva dinàmica molecular és clau per a la millora de les propietats físiques de les membranes suport dissenyades.

La caracterització de les membranes ha estat realitzada emprant anàlisi termogravimètric (TGA) i Espectroscòpia de Relaxació Dielèctrica (DRS). D'acord amb TGA, la descomposició de les membranes ocorre a temperatures superiors a 100°C, amb tan sols 2°C diferència en la temperatura de descomposició. L'anàlisi realitzada per DRS, en l'interval de temperatura de 120°-100°C revela l'existència de diferents processos de naturalesa dipolar i conductius. Així, els espectres dielèctrics dels dos polímers mostren en l'estat vitri 2 relaxacions marcades en ordre de creixent temperatura com processos γ i β , respectivament. D'altra banda, a temperatures elevades i freqüències baixes, els espectres estan dominats per la conductivitat òhmica i els processos interfacials de polarització d'elèctrode. Són aquests últims processos els que es veuen més afectats pel canvi de longitud de la cadena lateral, augmentant en dues dècades la conductivitat en augmentar la longitud de la cadena. D'altra banda, l'energia d'activació del procés conductiu és similar indicant que l'origen molecular del mateix és comú.

ABSTRACT

The use of polymeric materials is widely present in our lives. Since its properties are determined by its structure, it is pertinent to carry out studies in order to infer how slight structural changes affect its properties which determine its future use in a specific application. This type of structure-property connection is key to the design of new materials with different properties.

In this final project, the characterization of two materials of acrylic nature with azide functional groups of different length in their side chains (polyazides) has been carried out. The membranes analyzed have been designed to act as support membranes in order to develop sensors of different nature. The compression of its molecular dynamics is key to the improvement of the physical properties of the designed support membranes.

The characterization of the membranes was carried out using Thermogravimetric Analysis (TGA) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS). According to TGA, the decomposition of the membranes occurs above 100°C, only a difference of 2°C in the decomposition temperature was observed. The analysis carried out by DRS, in the temperature range of -120°-100°C, reveals the existence of different dipolar and conductive processes. Thus, the dielectric spectra of both polymers show in the vitreous state two relaxations marked in order of increasing temperature as processes γ and β , respectively. On the other hand, at high temperatures and low frequencies, the spectra are dominated by the ohmic conductivity and the interfacial electrode polarization processes. The latter processes are most affected by the change in length of the side chain. It is observed an increase of two decades in the conductivity by increasing the length of the side chain. On the other hand, the activation energy of the conductive process is similar, indicating that its molecular origin is common.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

1. Memoria
2. Presupuesto

ÍNDICE MEMORIA

OBJETIVOS.....	19
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	21
1.1. GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS.....	21
1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS	21
1.3. GRUPO FUNCIONAL AZIDA.....	24
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	27
2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	27
2.2. ESPECTROSCOPIA DE RELAJACIÓN DIELECTRICA (DRS)	30
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1. MATERIALES	37
3.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	37
3.3. ACONDICIONAMIENTO MUESTRAS	38
3.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	40
3.4. ANÁLISIS ESPECTROSCOPÍA DIELECTRICA (DRS)	40
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	45
4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	45
4.2. ANÁLISIS ESPECTROSCOPÍA DIELECTRICA (DRS)	46
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	57
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA	59

ÍNDICE PRESUPUESTO

7.1 DESCRIPCIÓN	65
7.2 CUADRO DE PRECIOS MANO DE OBRA	65
7.3 CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA	66
7.4 CUADRO DE PRECIOS MATERIALES FUNGIBLES.....	68
7.5 PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL, POR CONTRATA Y BASE DE LICITACIÓN	69
7.6 ANEXO	71

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

- A: Área de la muestra.
- AIBN: Azobisisobutironitrilo.
- AzMa1: N-2-(2-(azidoetoxi)etil) metacrilamida.
- AzMa2: N-(2-(2-(2-azidoetoxi)etoxi)etil) metacrilamida.
- ARR: Arrhenius.
- a : Parámetro de forma.
- b : Parámetro de forma.
- C^* : Capacidad compleja.
- CC: Cole-Cole.
- CD: Cole-Davidson.
- °C: Grado centígrado.
- d : Espesor de la muestra.
- DRS: Espectroscopia de relajación dieléctrica.
- D_0 : Parámetro de fragilidad.
- E_a : Energía de activación.
- EDGMA: Etilenglicoldimetacrilato.
- ϵ_0 : Permitividad del vacío.
- FTIR: Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier.
- HN: Havriliak-Negami.
- Hz: Hercio.
- h: Hora.
- L_D : Longitud de Debye
- $M^*(\omega)$: Módulo eléctrico complejo.
- mg: Miligramo.
- min: Minuto.
- mL: Mililitro.
- mm: Milímetro.
- MWS: Relajación de Maxwell-Wagner-Sillars.
- OFK: Onsager-Fröhlich-Kirkwood.
- PE: Polarización de electrodo.
- PAzMa1: Polímero de N-2-(2-(azidoetoxi)etil) metacrilamida.

- PAzMa2: Polímero de N-(2-(2-(2-azidoetoxi)etoxi)etil) metacrilamida.
- R: Constante de los gases perfectos.
- RMN: Resonancia Paramagnética Nuclear.
- s: Segundo.
- $\tan \delta$: Tangente de delta.
- TFG: Trabajo Final de Grado.
- TGA: Análisis Termogravimétrico.
- T_g : Temperatura de Transición Vítrea.
- T_{amb} : Temperatura ambiente.
- T_0 : Temperatura de Vogel.
- ϵ' : Permitividad eléctrica real
- ϵ'' : Permitividad eléctrica imaginaria.
- $\Delta\epsilon$: Intensidad de relajación.
- τ : Tiempo de relajación.
- $\sigma^*(\omega)$: Conductividad compleja.
- σ^* : Permitividad dieléctrica.
- σ_{dc} : Conducción óhmica.
- τ_0 : Factor pre exponencial.
- τ_{PE} : Tiempos de relajación asociados al proceso PE.
- γ, β : Relajaciones secundarias.
- ω : Frecuencia angular.
- Z^* : Impedancia compleja.

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- **Figura 1.1.** Polímero Lineal (<https://www.portaleducativo.net/cuarto-medio/9/clasificacion-de-los-polimeros>)
- **Figura 1.2.** Polímeros Ramificados (<https://www.portaleducativo.net/cuarto-medio/9/clasificacion-de-los-polimeros>)
- **Figura 1.3.** Copolímeros (<https://www.portaleducativo.net/cuarto-medio/9/clasificacion-de-los-polimeros>)
- **Figura 1.4.** Termoplástico Amorfo (Izquierda) y Termoplástico Semicristalino (Derecha) (<https://sites.google.com/site/wwwplasticoses/termoplasticos>)
- **Figura 1.5.** Distribución de los enlaces a través de los 3 átomos de nitrógeno en el ion azida
- **Figura 1.6.** Formas resonantes del grupo azida

CAPÍTULO 2

- **Figura 2.1.** Termograma en función del tiempo (<http://gipuis.com/index.php/analisis-termogravimetrico>)
- **Figura 2.2.** Termograma en función de la temperatura (<http://www.scielo.org.co/>)
- **Figura 2.3.** Esquema equipo TGA (WILCHES, M. RUIZ, L. HERNÁNDEZ, M. *Bioingeniería VI. Fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes.* Editorial Universidad de Antioquia. 2007. Pág. 247-263)
- **Figura 2.4.** Polarización electrónica
- **Figura 2.5.** Representación de los tipos de polarización en función de la frecuencia [A.R. Blythe *Electrical properties of polymers.* Ed. Cambridge University Press. Pág.34 (1979)]
- **Figura 2.6.** Esquema de la dependencia con la frecuencia angular ($\omega=2\cdot\pi\cdot f$) de la permitividad compleja real (línea continua) e imaginaria (línea discontinua).
- **Figura 2.7.** Dependencia del tiempo de relajación con la temperatura para la relajación principal (curva azul) y relajaciones secundarias (curva roja)

CAPÍTULO 3

- **Figura 3.1.** Estructura química de las membranas PAzMa1 y PAzMa2 y los monómeros usados en su preparación
- **Figura 3.2.** Acetona utilizada en el lavado de las muestras
- **Figura 3.3.** Izquierda imagen muestra PAzMa1 y derecha muestra PAzMa2
- **Figura 3.4.** Imagen de la estufa de vacío empleada para el secado de las muestras
- **Figura 3.5.** Espesímetro digital
- **Figura 3.6.** Imagen de la celda y de los electrodos de medida con la muestra entre ellos
- **Figura 3.7.** Imagen del equipo Novocontrol Concept 80 utilizado

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 2

- **Tabla 2.1.** Técnicas de Caracterización
- **Tabla 2.2.** Modelos empíricos para la caracterización de los procesos de relajación

CAPÍTULO 3

- **Tabla 3.1.** Porcentaje de agua añadida

CAPÍTULO 4

- **Tabla 4.1.** Propiedades térmicas de las películas PAzMa1 y PAzMa2. T_5 y T_{10} son temperaturas a las que se observan 5 y 10% de pérdida de peso, respectivamente
- **Tabla 4.2.** Parámetros de ajuste de Havriliak-Negami para la muestra PAzMa1
- **Tabla 4.3.** Parámetros de ajuste de Havriliak-Negami para la muestra PAzMa2
- **Tabla 4.4.** Parámetros de ajuste de Arrhenius para los procesos dipolares y conductivos analizados

CAPÍTULO 7

- **Tabla 7.1.** Tabla de códigos según las diferentes categorías de recursos empleados en la realización del presupuesto
- **Tabla 7.2.** Cuadro de precios del presupuesto parcial de mano de obra
- **Tabla 7.3.** Cuadro de precios del presupuesto parcial de material Inventariable
- **Tabla 7.4.** Cuadro de precios del presupuesto parcial de material fungible

MEMORIA

ÍNDICE MEMORIA

OBJETIVOS.....	19
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	21
1.1. GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS.....	21
1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS	21
1.3. GRUPO FUNCIONAL AZIDA.....	24
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	27
2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	27
2.2. ESPECTROSCOPIA DE RELAJACIÓN DIELECTRICA (DRS)	30
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1. MATERIALES	37
3.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	37
3.3. ACONDICIONAMIENTO MUESTRAS	38
3.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	40
3.4. ANÁLISIS ESPECTROSCOPÍA DIELECTRICA (DRS)	40
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	45
4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	45
4.2. ANÁLISIS ESPECTROSCOPÍA DIELECTRICA (DRS)	46
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	57
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA	59

OBJETIVOS

El principal objetivo de este TFG es el estudio de la dinámica molecular de dos nuevas poliazidas. Para ello se ha llevado a cabo la caracterización térmica y dieléctrica mediante análisis termogravimétrico y espectroscopia de relajación dieléctrica. Estos tipos de caracterizaciones permitirán determinar las propiedades del material y, por tanto, sus potenciales aplicaciones en el campo de la ingeniería.

Para la consecución del objetivo principal ha sido necesario primero cumplir los siguientes dos objetivos:

1. Establecer un estado del arte y entender la naturaleza química de las poliazidas con objeto de poder determinar las aplicaciones potenciales de las mismas en Ingeniería.
2. Realizar un trabajo de formación previo para adquirir los conocimientos necesarios en relación a las técnicas de caracterización utilizadas (TGA y DRS). Dicha formación se extiende desde el manejo de los equipos para la obtención de datos experimentales hasta la interpretación de los resultados obtenidos en orden a obtener las correspondientes conclusiones.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros son compuestos químicos de gran tamaño que están contruidos por la repetición de moléculas más pequeñas. En ocasiones dicha repetición forma una cadena lineal y en otros casos se obtiene cadenas ramificadas o interconectadas mediante retículos tridimensionales. A la unidad repetitiva del polímero se la denomina monómero, siendo el número de unidades de repetición el que determina la longitud de la cadena.¹

La mayoría de los polímeros están formados por estructuras de carbón y, por tanto, se consideran compuestos orgánicos. Aunque existen polímeros naturales de gran valor como el caucho, la lana o la celulosa; gran parte de los polímeros que se usa en la vida diaria son sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas entre otros el nylon, el teflón o el polietileno.

1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Existen diferentes maneras de clasificar a los polímeros que a continuación se detallan:

1. Según su forma

a) Polímeros lineales: tienen lugar cuando el monómero que lo origina posee dos puntos de unión (puntos de ataque) de modo que la polimerización ocurre unidireccionalmente, pero en ambos sentidos formando cadenas lineales tal y como puede observarse en la **Figura 1.1**.



Figura 1.1. Polímero Lineal (<https://www.portaleducativo.net/cuarto-medio/9/clasificacion-de-los-polimeros>)

b) Polímeros ramificados: se forman debido a que tienen tres o más puntos de ataque, de modo que la polimerización ocurre en forma tridimensional, en las tres direcciones del espacio. Dentro de estos polímeros encontramos tres formas diferentes; las cuales son estrella, red y dendritas. (Véase **Figura 1.2**.)

¹ Billmeyer Jr, Fred W. Ciencia de los Polímeros. Barcelona: Editorial Reverté S.A., 2004.

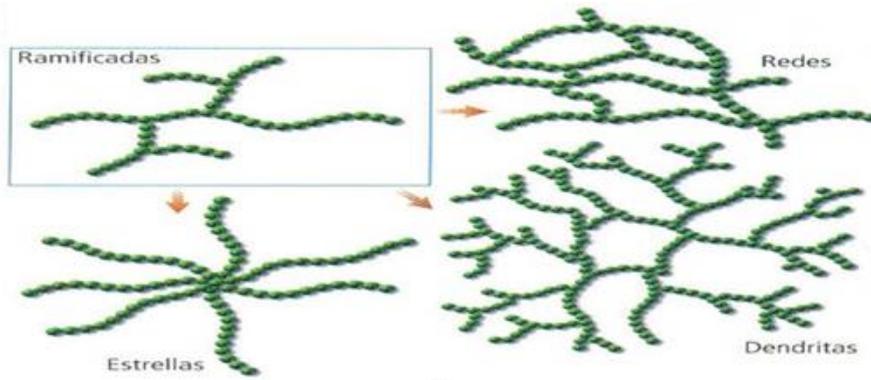


Figura 1.2. Polímeros Ramificados (<https://www.portaleducativo.net/cuarto-medio/9/clasificacion-de-los-polimeros>)

2. Según el tipo de monómero

a) **Homopolímeros:** son aquellos que presentan en su estructura una sola clase de monómeros.

b) **Copolímeros:** son aquellos que presentan en su estructura dos o más clases de monómeros, los cuales se disponen de diferente manera ya sea al azar, alternadamente, en bloque o injertados tal y como puede observarse en la **Figura 1.3.**

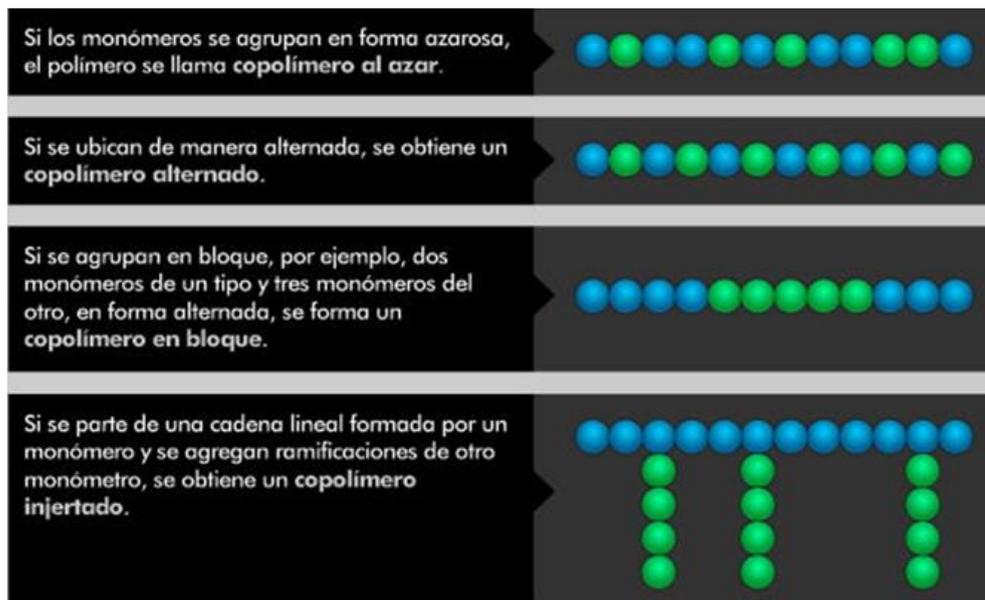


Figura 1.3. Copolímeros (<https://www.portaleducativo.net/cuarto-medio/9/clasificacion-de-los-polimeros>)

3. Según las propiedades físicas

a) **Fibras:** son polímeros de origen tanto natural como sintético los cuales están compuestos por moléculas alargadas y estiradas, formando hilos largos, delgados y muy resistentes.

b) **Elastómeros:** se refieren a los polímeros que adquieren una estructura final ligeramente reticulada gracias a los enlaces químicos. Poseen un comportamiento característico de un termoplástico antes de ser sometido a una reticulación o vulcanización, para después

comportarse como un termoestable.² Las características principales son la alta elongación y la flexibilidad al momento de ser sometidos a una fuerza antes de que se rompan.

c) Plásticos: son polímeros principalmente sintéticos que se pueden moldear con ayuda de presión o de calor y en función de sus propiedades térmicas se clasifican en termoplásticos o termoestables.

- **Termoplásticos:** son plásticos que están formados por cadenas poliméricas lineales o ramificadas y se encuentran unidas a través de fuerzas de van der Waals o fuerzas intermoleculares. Dichos materiales se forman mediante enlaces de entrecruzamiento, por lo que, mientras mayor sea el grado de entrecruzamiento mayor será la energía necesaria para separar las cadenas moleculares. La principal característica de estos polímeros es que se ablandan con el calor con lo cual se pueden obtener productos con diferentes formas que se vuelven rígidos a temperatura ambiente. Además, este tipo de polímeros son reciclables, ya que, como se ha mencionado anteriormente se funden a altas temperaturas por lo tanto se puede cambiar su forma (se vuelven blandos y moldeables) sin modificar su estructura.

Los termoplásticos se clasifican en función del orden que exista o no en la disposición de las cadenas poliméricas. Si la distribución de las cadenas poliméricas no presenta ningún tipo de orden se denominan *Termoplásticos Amorfos* (Véase **Figura 1.4.**). En cambio, si existen zonas amorfas que se entremezclan con zonas en donde la distribución de las cadenas poliméricas presenta cierto orden se denominan *Termoplásticos Semicristalinos* (Véase **Figura 1.4.**). No existen polímeros que presenten una estructura totalmente cristalina.

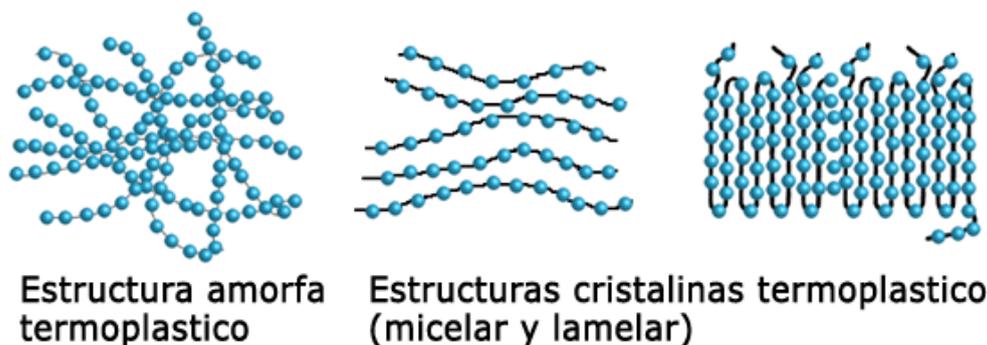


Figura 1.4. Termoplástico Amorfo (Izquierda) y Termoplástico Semicristalino (Derecha)
(<https://sites.google.com/site/wwwplasticoses/termoplásticos>)

- **Termoestables:** estos tipos de materiales no se funden y son insolubles debido a que las cadenas poliméricas forman una red tridimensional a través de procesos de reticulación; las moléculas están unidas entre sí mediante fuertes enlaces covalentes. Sus propiedades no cambian en intervalos amplios de temperatura, al elevar la temperatura las cadenas

² Balart Gimeno, Rafael; López Martínez, Juan; García Sanoguera, David; Parres García, Francisco. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Valencia: editorial UPV. 84-9705-475-X.

se compactan haciendo del polímero un material resistente y rígido pero frágil. Este tipo de polímeros no es reciclable, ya que, una vez son moldeados no se puede cambiar de forma porque no se ablandan cuando se calienta sino que pueden llegar a degradarse con lo cual su estructura se modifica.

1.3. GRUPO FUNCIONAL AZIDA

El grupo funcional azida (N_3) pertenece a una clase de iones inorgánicos y poseen propiedades similares a los halógenos. La azida es un nucleófilo, pero este grupo es capaz de conjugarse a través de sus electrones no enlazantes y actuar como un grupo donador de electrones, aplicando un efecto positivo (activante) de resonancia, el cual es responsable del efecto orientador hacia las posiciones orto y para en reacciones de sustitución aromática. Existe un tipo de azida que tiene comportamiento electrófilo y, por tanto, un buen grupo saliente, esta clase de azida se la conoce como alquil-azida (RN_3).³

Las azidas orgánicas presentan una gran estabilidad debido al tipo de enlace que presentan los tres átomos de nitrógeno. El átomo central de nitrógeno se encuentra unido a los otros nitrógenos mediante dos enlaces sigma, uno localizado π y otro deslocalizado π^3 (Véase **Figura 1.5.**)

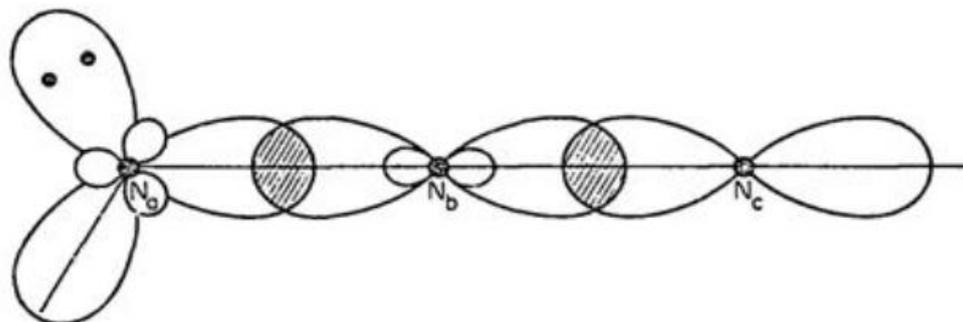


Figura 1.5. Distribución de los enlaces a través de los 3 átomos de nitrógeno en el ion azida

Los 16 electrones de valencia que posee el grupo azida se encuentran distribuidos de la siguiente forma: 6 por los tres enlaces sigma, 4 por pares no compartidos de electrones, 2 localizados en enlaces Pi y 4 Pi deslocalizados. Estas características de distribución electrónica hacen que este grupo posea 2 híbridos de resonancia tal y como se muestra en la **Figura 1.6.** En donde se observa la generación de cargas negativa en los nitrógenos vecinos al nitrógeno central.³

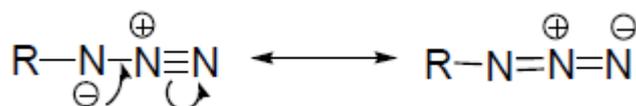


Figura 1.6. Formas resonantes del grupo azida

En los últimos años se ha dado una gran importancia a los polímeros orgánicos reactivos y funcionales ya que éstos presentan en su estructura grupos funcionales que proporcionan

³ Patai, S. (Editor) The Chemistry of the Azido Group, John Wiley & Sons: London, 1971, 1-19.

reactividad química específica o propiedades físicas las cuales permiten utilizar dichos polímeros para diferentes aplicaciones avanzadas tales como semiconductores, catalizadores, supramoleculares o polímeros biomiméticos. En el presente TFG se llevará a cabo el estudio de polímeros de naturaleza acrílica con grupo funcional azida en sus ramificaciones. Estos materiales son muy interesantes debido a que pueden considerarse como un bloque de construcción. Una de las principales características de este grupo es que puede ser transformado en varios grupos y estructuras orgánicas por reacción tanto con electrófilos como con nucleófilos. Por ejemplo, las azidas se usan en reacciones click⁴, tales como las cicloadiciones azida-alquino; además el grupo nitreno se genera fácilmente a partir del grupo azida ya sea térmicamente o fotoquímicamente, se lo puede utilizar sin la necesidad de utilizar aislamiento en cicloadiciones, inserciones C-N y expansiones de anillo. Por otra parte, se puede preparar fácilmente, ya que, generalmente posee buena estabilidad térmica por debajo de los 100°C.⁵

En este trabajo se analizarán polímeros que contienen azidas para su uso potencial en aplicaciones avanzadas. Actualmente, mis directoras de TFG, en colaboración con el grupo de investigación de la Universidad de Burgos, bajo la dirección del profesor D. José Miguel García, están trabajando en el desarrollo polímeros como los descritos sobre estas líneas para actuar como soportes en los que se ancla un sensor. En concreto, en la preparación y caracterización de dispositivos sensoriales electroactivos de ferroceno, polímeros con grupos amino para inmovilización de enzimas y polímeros de biomolécula, como la dopamina.

⁴ Sumerlin, B. S.; Tsarevsky, N. V.; Louche, G.; Lee, R. Y.; Matyjaszewski, K. Highly Efficient "Click" Functionalization of Poly(3-azidopropyl methacrylate) Prepared by ATRP. *Macromolecules* 2005, 38, 7540-7545.

⁵ Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. Organic azides: an exploding diversity of a unique class of compounds. *Angew. Chem Int. Ed.* 2005, 44, 5188-5240.

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En la actualidad el uso de materiales poliméricos ha aumentado considerablemente, de ahí la necesidad de caracterizarlos para poder determinar su estructura y propiedades, tales como peso molecular promedio, distribuciones de pesos moleculares, composición y estructura química, tamaño y forma macromoleculares, temperatura de transición vítrea y de cristalización, etc. En función de dichas propiedades se podrá establecer la potencialidad de los materiales objeto de estudio, en su uso para una determinada aplicación.

Las técnicas térmicas permiten medir una variación de las propiedades físicas o químicas en función de la temperatura. Estos métodos tienen una amplia aplicación en la industria, tanto a nivel de control de calidad como en la investigación y desarrollo de nuevos productos. En la **Tabla 2.1** se recogen algunas de las diferentes técnicas de caracterización térmica empleadas.

Tabla 2.1. Técnicas de Caracterización

TGA	Análisis Termogravimétrico
DRS	Espectroscopia de Relajación Dieléctrica
TMA	Análisis Termomecánico
DTA	Análisis Térmico Diferencial
DMA	Análisis Dinamomecánico
EGA	Análisis de Gases Desprendidos
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido

Para la caracterización de las muestras analizadas en el presente TFG se han utilizado las técnicas de TGA y DRS, los fundamentos de las cuales se detallan a continuación.

2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Es una técnica que permite el análisis de la variación de la masa cuando se somete la muestra a un programa temporal de temperaturas bajo una determinada atmósfera.⁶ La muestra puede ser sometida a diferentes tratamientos térmicos. Así, es posible realizar un análisis de la pérdida de peso en función del tiempo a una determinada temperatura, que se mantiene constante en el tiempo, tal como se refleja en la **Figura 2.1**.

⁶ Balart Gimeno, Rafael; López Martínez, Juan; García Sanoguera, David; Parres García, Francisco. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Valencia: editorial UPV. 84-9705-475-X.

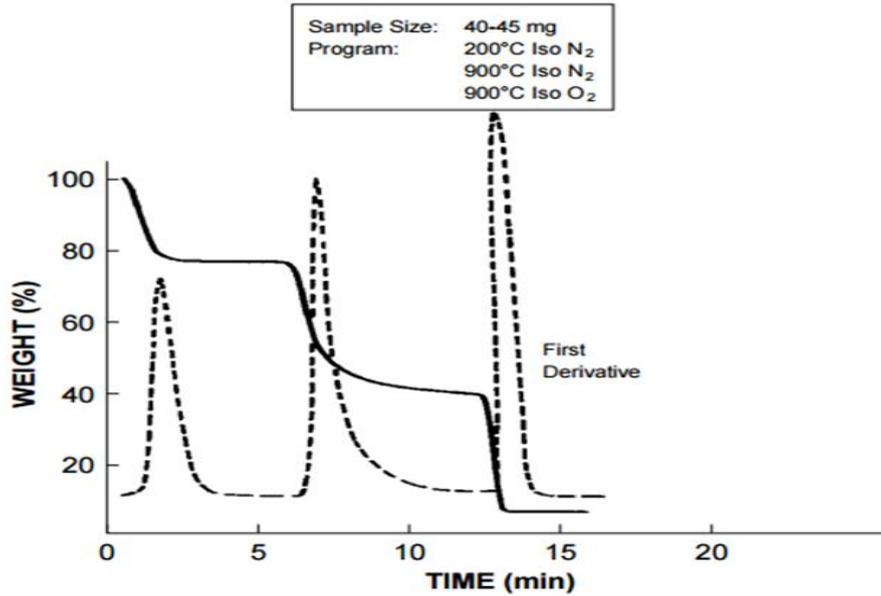


Figura 2.1. Termograma en función del tiempo (<http://gipuis.com/index.php/analisis-termogravimetrico>)

Por otro lado, el programa de temperaturas al cual es sometida una muestra también puede producirse a una temperatura variable en donde el registro de la variación de la masa se realiza tanto en función del tiempo como de la temperatura. Sea cual sea el procedimiento utilizados, en ambos casos se obtiene un termograma o curva de descomposición térmica. En ocasiones, en la curva termogravimétrica no se distinguen los saltos de variación de masa correctamente, siendo interesante para identificar dichos saltos de forma adecuada el análisis del termograma diferencial, el cual es una curva derivada de primer orden de la curva termogravimétrica inicial. Los máximos de la curva diferencial se corresponden con los puntos de máxima descomposición de la curva termogravimétrica, tal como se refleja en el termograma de la **Figura 2.2**.

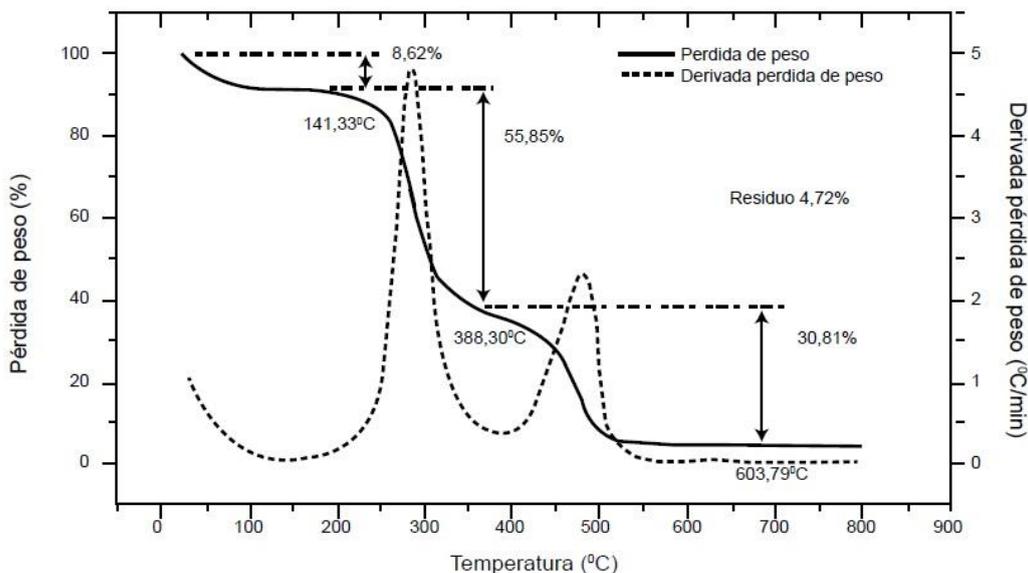


Figura 2.2. Termograma en función de la temperatura (<http://www.scielo.org.co/>)

Cada material polimérico sigue una curva diferente de descomposición con lo cual este análisis sirve, entre otras cosas, para:

- El estudio del rango de estabilidad térmica de los materiales. En este sentido, el análisis de TGA permite resolver problemas de almacenamiento de materiales explosivos, análisis de los periodos de vigencia de los fármacos, determinación de las condiciones óptimas de secado del tabaco y cultivos,....
- Realizar un control de calidad, un análisis de los aditivos presentes en la muestra
- La determinación de las temperaturas de degradación de los materiales bajo diferentes atmosferas.
- El análisis de la composición de una muestra. Identificación de materiales (uso de patrones). Determinación de contenido de refuerzo en materiales compuestos, determinación del contenido de humedad, de volátiles,....
- La determinación de cinéticas de reacción
- La estimación de la vida media de un compuesto, de su resistencia a la humedad.

En la **Figura 2.3** se muestra un esquema de un equipo de TGA. Sus principales partes y funciones se detallan a continuación:

- **Balanza:** mide el peso de muestras de entre 1 y 100mg con una precisión de hasta 10^{-4} mg.
- **Horno:** es lugar donde se coloca la muestra, debe ser capaz de soportar temperaturas desde los 25 hasta los 1500°C. Está provisto de un intercambiador de gases que permite realizar la calefacción bajo distintos tipos de atmósferas.
- **Sistemas de gases:** puede ser inertes como el N_2 o Ar las cuales permiten la evaluación térmica de los materiales únicamente por el efecto de la temperatura. Otro tipo son los oxidantes como O_2 y aire con los cuales se puede evaluar la estabilidad termo-oxidativa de los materiales por efecto de la temperatura en condiciones reales con presencia de atmósfera oxidante. También pueden ser reductores como el H_2 . El intercambio de los gases durante el proceso de calefacción permite inducir un tipo de descomposición o reacción química diferente.
- **Microprocesador:** permite el control del instrumento y la adquisición de todos los datos que se van produciendo
- **Software:** permite tanto el manejo del equipo así como el tratamiento de los datos obtenidos.

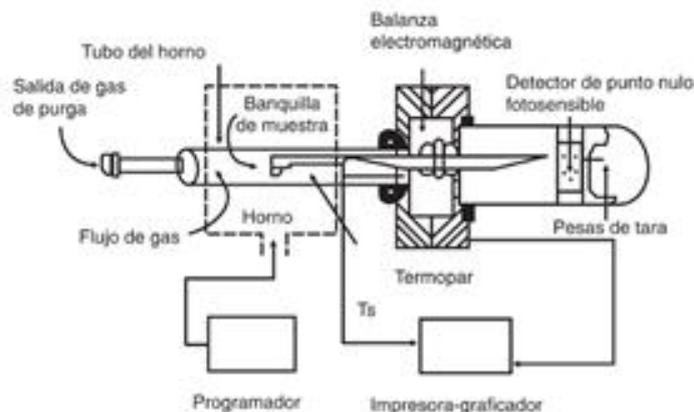


Figura 2.3. Esquema equipo TGA (WILCHES, M. RUIZ, L. HERNÁNDEZ, M. *Bioingeniería VI. Fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes.* Editorial Universidad de Antioquia. 2007. Pág. 247-263)

Las pérdidas de masa que se producen en la muestra, conforme la temperatura aumenta, están asociadas a otros procesos que se detallan a continuación:

- A temperaturas bajas se produce pérdida de componentes como agua, disolventes orgánicos de bajo peso molecular o desorción de gases.
- Generalmente a temperaturas comprendidas entre 150 y 250°C se producen pérdidas de componentes de bajo peso molecular como aditivos, agua de cristalización, plastificación o primeros productos de descomposición.
- A temperaturas superiores a 250°C se inicia la degradación térmica (gas inerte) o descomposición termo-oxidativa (O₂).
- A temperaturas superiores a 500°C da lugar a la carbonización de compuestos hidrocarbonados cuya pirolisis no conlleva la formación de volátiles, cenizas de óxidos metálicos o sales no oxidables, en función del material origen.

2.2. ESPECTROSCOPIA DE RELAJACIÓN DIELECTRICA (DRS)

Es una técnica que estudia procesos de reorientación dipolar y desplazamientos iónicos en una muestra sometida a un campo eléctrico externo. Permite el análisis de fenómenos que transcurren en un rango de frecuencias entre 10⁻³ hasta 10¹⁰ Hz. Cuando se aplica un campo eléctrico a una determinada temperatura y a un determinado rango de frecuencias, los grupos del polímero que se pueden mover se orientarán en dirección al campo y como consecuencia se genera una corriente a partir de la cual se puede determinar las propiedades del material.

Este campo eléctrico genera un momento dipolar inducido ya que se altera la posición de equilibrio, las cargas positivas y negativas se separan, es decir las cargas negativas van hacia el

electrodo positivo y cargas positivas al negativo con la cual se produce la polarización del material.

En ausencia del campo eléctrico los dipolos están orientados al azar, por lo que si se aplica un campo los dipolos se reorientarán en dirección al campo (se polariza). En este caso el polímero necesita un determinado tiempo para acomodarse a la nueva situación, dicho tiempo se denomina tiempo de relajación. El polímero intentará encontrar una configuración de mínima energía para lo cual se producirá movimientos en las cadenas poliméricas. Este fenómeno se conoce como relajación dieléctrica. Una vez se retira la perturbación eléctrica los dipolos recuperan su orientación aleatoria.⁷

Cuando se aplica un campo eléctrico a un material existen diferentes respuestas:

- Polarización electrónica: tiene lugar cuando el campo eléctrico desplaza la concentración de electrones respecto al núcleo (Véase **Figura 2.4**), se produce a muy altas frecuencias con tiempos de polarización del orden de 10^{-15} s.

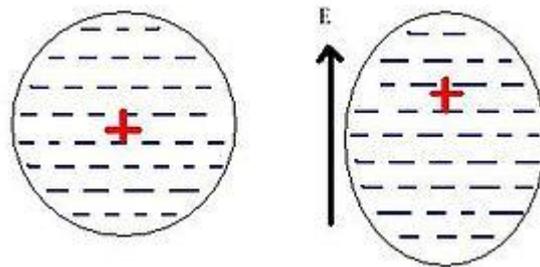


Figura 2.4. Polarización electrónica

- Polarización atómica: en este caso el núcleo atómico es lo que cambia de posición dentro de la molécula o red atómica. Dicho movimiento es más lento del que se produce cuando los electrones son los que se desplazan por lo que este tipo de polarización tiene lugar a bajas frecuencias con tiempos del orden de 10^{-13} s.
- Polarización orientacional: se produce sólo en materiales que poseen momentos dipolares permanentes. El campo aplicado provoca que los dipolos que inicialmente se encuentran orientados al azar, se orienten en su dirección cambiando la misma continuamente debido a la agitación térmica. El proceso que tiene lugar es el equilibrio entre la orientación que se produce por la aplicación del campo eléctrico y el desorden que se genera por la agitación térmica (desorienta a los dipolos), de modo que la polarización varía con el campo aplicado y la temperatura. El tiempo necesario para que se produzca esta polarización es del orden de 10^{-9} s. Es este tipo de polarización el analizado por DRS.

⁷ Blythe, A.R. *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge, UK: Cambridge University Press: 1979.

Cabe mencionar que al retirar el campo eléctrico tanto la polarización electrónica como la atómica desaparecen inmediatamente; en cambio la polarización orientacional desaparece lentamente debido a la fricción interna del material que depende de la viscosidad.

En la **Figura 2.5** se puede observar los tres tipos de polarización y sus diferencias tales como el tiempo de respuesta de cada una de ellas, la frecuencia a la que se producen, la intensidad de los procesos y el ancho de las bandas.

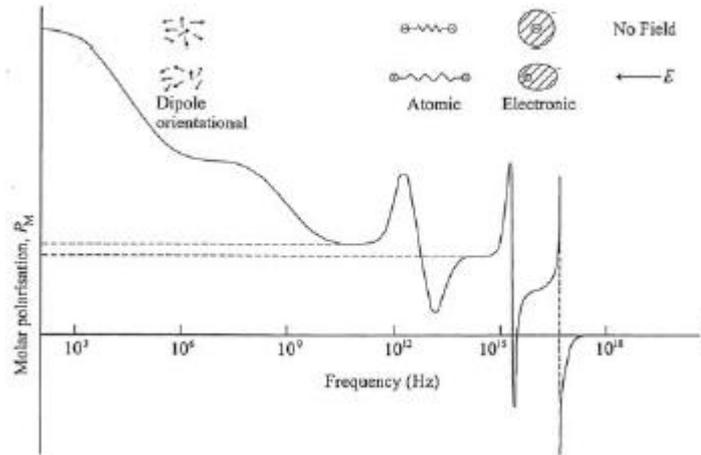


Figura 2.5. Representación de los tipos de polarización en función de la frecuencia [A.R. Blythe Electrical properties of polymers. Ed. Cambridge University Press. Pág.34 (1979)]

Al aplicar el campo eléctrico se generan diferentes procesos. Estos procesos pueden ser clasificados dentro de dos grupos:

- (i) Procesos de relajación dipolar que están relacionados con las fluctuaciones microscópicas de los dipolos moleculares.
- (ii) Procesos conductivos los cuales están relacionados con el movimiento de las cargas a través de las muestras.

En los procesos de relajación dipolar se observan dos tipos de movimientos: cooperativos y no cooperativos. Los primeros se relacionan con los movimientos que se producen en la cadena principal de la molécula, implica el movimiento de toda ella, mientras que los no cooperativos son los movimientos locales que se producen en las cadenas (laterales) y no influyen en el resto de la molécula.

En la **Figura 2.6**, recoge un esquema de un espectro de DRS que muestra la dependencia de la parte real y compleja de la permitividad dieléctrica. En la figura es posible visualizar ambos tipos de procesos, los procesos conductivos y dipolares, que ocurren al aplicar un campo eléctrico a un material ($\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{dip}^*(\omega) + \epsilon_{cond}^*(\omega)$).

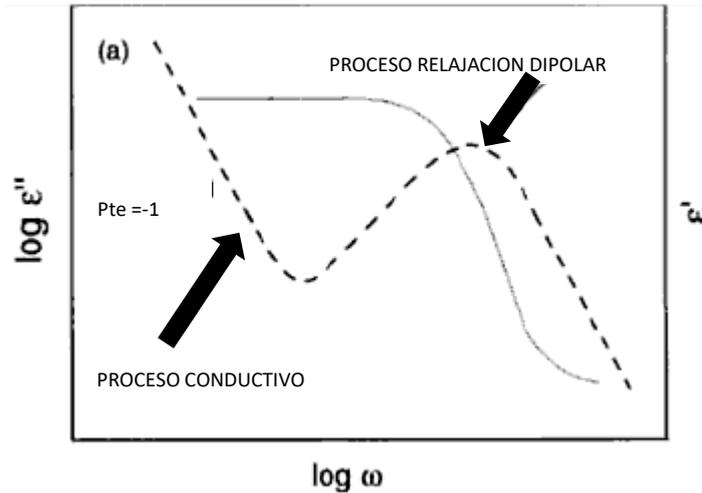


Figura 2.6. Esquema de la dependencia con la frecuencia angular ($\omega=2\cdot\pi\cdot f$) de la permitividad compleja real (línea continua) e imaginaria (línea discontinua).

La relajación principal, que se representa mediante la letra griega α , implica movimientos cooperativos de las cadenas macromoleculares. Esta relajación está directamente relacionada con la temperatura de transición vítrea (T_g). La T_g implica movimientos tanto intramoleculares (dentro de la cadena principal) como movimientos intermoleculares (con el entorno).

Los otros tipos de movimientos, es decir los no cooperativos, se conocen bajo la denominación de relajaciones secundarias. Implican movimientos localizados de segmentos de la cadena molecular. Se representan mediante las letras griegas β , γ , δ ,... siguiendo orden de temperaturas decrecientes.

Mediante la espectroscopia de relajación dieléctrica se puede caracterizar la relajación principal a temperaturas superiores a T_g ya que esta técnica permite detectar movimientos con tiempos de 10^{-6} s. Esto supone una ventaja frente a otras técnicas de caracterización térmica debido a que los tiempos de respuesta son muy superiores.⁸

La dependencia temperatura-tiempo de relajación (τ) de ambos tipos de procesos dipolares es diferente, tal como se refleja en la **Figura 2.7**. Los procesos no cooperativos presentan un comportamiento lineal siguiendo la ecuación de Arrhenius (ARR)

$$ARR: \tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (2.1)$$

donde E_a es la energía de activación del proceso, τ_0 es el factor preexponencial y R es la constante de los gases.

Estos procesos que, aunque no siempre, suelen tener menor intensidad que los primarios, están asociados con movimientos intramoleculares más simples que son activados por la temperatura. La energía de activación del proceso se refiere a la energía que se necesita para que se produzca el movimiento. Así dicha energía será menor conforme el movimiento implicado sea más fácil,

⁸ Riande, E. y Díaz Calleja, R. *Electrical Properties of polymers*, New York: Marcel Dekker, 2004.

esto ocurre en los extremos de la cadena. Su valor aumentará cuando aumenta la dificultad de movimiento, conforme el movimiento implicado está más cerca de la cadena principal.

Por el contrario, los procesos cooperativos no presentan un comportamiento lineal, sino que siguen la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH), a medida que se va acercando a la T_g la curva presenta un aumento de la pendiente.

$$VFTH: \tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{D_0 \cdot T_0}{(T - T_0)}} \quad (2.2)$$

donde T_0 es la temperatura de Vogel y D_0 es el parámetro de fragilidad

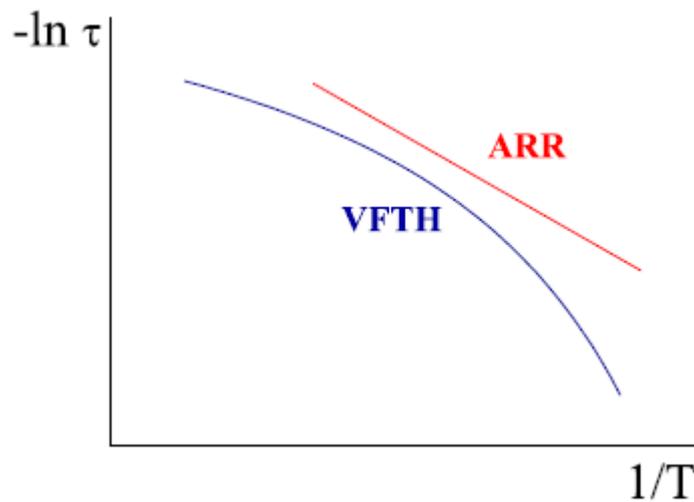


Figura 2.7. Dependencia del tiempo de relajación con la temperatura para la relajación principal (curva azul) y relajaciones secundarias (curva roja)

Existen diferentes modelos que permiten caracterizar los procesos de relajación dieléctrica, tanto en el dominio de la frecuencia como del tiempo. Todos los modelos empíricos que se indican en la **Tabla 2.2** fueron obtenidos a partir de la función de Debye.

Las hipótesis de partida del modelo de Debye son las siguientes:

- 1) No hay interacción entre los dipolos.
- 2) Un único proceso conduce al equilibrio.
- 3) Todos los dipolos se relajan con un mismo tiempo característico.

Normalmente este modelo no funciona bien. Los procesos de relajación no pueden ser descritos con un único tiempo de característico, estando caracterizarlos mediante una distribución de tiempos de relajación. Por esta razón son varios los autores (véase **Tabla 2.2**) que han propuesto modificaciones de la ecuación de Debye con el objeto de modelizar mejor el comportamiento real.

Tabla 2.2. Modelos empíricos para la caracterización de los procesos de relajación

Modelo	$\epsilon^*(\omega)$
Debye	$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{i\omega\tau}$
Cole-Cole	$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{a_{CC}}}$
Cole-Davidson	$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau_{CD})]^{b_{CD}}}$
Havriliak-Negami	$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{a_{HN}}]^{b_{HN}}}$

Todos los modelos propuestos presentan diferentes parámetros característicos. Empezando por el tiempo de relajación “ τ ”, el parámetro de forma “ a ” relacionado con la amplitud del proceso, y el parámetro de forma “ b ” que se relaciona con la simetría del proceso. Cada superíndice (CC, CD, HN) representa a cada uno de los modelos expuestos en la **Tabla 2.2**. Por último, otro de los parámetros característicos es la intensidad de la relajación $\Delta\epsilon$ ($\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$) que está relacionada con el número de identidades que participan en el movimiento y además, con el momento dipolar de la unidad macromolecular.

El modelo más empleado es de Havriliak-Negami,⁹ ya que, engloba tanto al modelo de Cole-Cole como al de Cole-Davidson, es decir, combina los parámetros de forma “ a ” y “ b ” de cada uno de los modelos anteriores.

Como se ha comentado anteriormente el parámetro de forma “ a ” se refiere a la amplitud del proceso, es decir, proporciona información de cómo está distribuido el mismo. Sus valores se encuentran entre 0 y 1, si el valor de “ a ” se aleja de 1 quiere decir que la anchura de la relajación es elevada. El parámetro “ b ”, que está relacionado con la simetría del proceso, también se encuentra entre los valores de 0 y 1; si la relajación es simétrica “ b ” será igual a uno.¹⁰ Mientras más lejos de la unidad estén los valores de ambos parámetros, el proceso diferirá más del modelo ideal de Debye.

En la **Figura 2.6**, el salto en la parte real de la permitividad compleja, representada por la línea de trazo continuo, representa la intensidad de la relajación. Este salto queda reflejado por un pico en la parte imaginaria de la permitividad, la forma y posición de dicho pico está relacionada con los parámetros de forma “ a ” y “ b ” y con el tiempo de relajación.

⁹ Kremer, F. and Schönhals, A. 2003. Broadband Dielectric Spectroscopy. Berlin: Springer, 2003.

¹⁰ Kremer, Friedrich y Schonhals, Andreas. Broadband Dielectric Spectroscopy. Heiderberg, Berlin. Springer- Verlag, 2003.

Además de la permitividad, existen otras alternativas para representar las propiedades dieléctricas de un material entre las que se encuentran el módulo complejo $M^*(\omega)$ y la conductividad compleja $\sigma^*(\omega)$, relacionadas con la anterior a través de las siguientes expresiones:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} \quad (2.3)$$

$$\sigma^*(\omega) = i \cdot e_0 \cdot \omega \cdot \varepsilon^*(\omega) \quad (2.4)$$

donde e_0 es la permitividad del vacío y $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular.

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES

En el presente capítulo se describirá la preparación de las muestras y el procedimiento experimental de las técnicas empleadas: termogravimetría y espectroscopia dieléctrica.

Las muestras analizadas en este TFG fueron sintetizadas en la Universidad de Burgos por el grupo de investigación dirigido por el Profesor José Miguel García de la Facultad de Ciencias Químicas. El procedimiento seguido en la síntesis se describe brevemente a continuación.

- **Síntesis del Monómero**

N-(2-(2-azidoeto)etil) metacrilamida (AzMa1): se disolvieron anhídrido metacrílico (2.15g, 13.96mmol) y 2-(2-azidoeto) etanamina (1.65g, 12.69mmol) en 60 ml de acetato de etilo en un matraz de fondo redondo de presión. La solución se agitó a 100°C durante 4 horas. A continuación, la reacción se enfrió a temperatura ambiente (T_{amb}) y se lavó con solución acuosa de hidróxido de sodio. Finalmente, la capa orgánica se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se eliminó a vacío. El producto líquido se purificó mediante el siguiente procedimiento:

- (a) Mezclado con la cantidad mínima de heptano caliente para formar una fase única.
- (b) Filtrado.
- (c) Enfriamiento con un baño de hielo.
- (d) Después de enfriar, se obtuvieron dos fases y se eliminó el disolvente por decantación.

N-(2-(2-(2-azidoeto)eto)etil) metacrilamida (AzMa2): se preparó y purificó siguiendo el procedimiento seguido para preparar AzMa1 a partir de anhídrido metacrílico (170mg, 1.1mmol) y 2-(2-(2-azidoeto)eto) etanamina (175mg, 1mmol).

3.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Ambas películas (PAzMa1 y PAzMa2) se prepararon por polimerización radical de los respectivos monómeros (AzMa1 y AzMa2), utilizando una cantidad molar pequeña (1%) de etilenglicoldimetacrilato (EGDMA) como agente entrecruzante, y azobisisobutironitrilo (AIBN, 1% en peso) como iniciador radical. La reacción de polimerización radical se llevó a cabo en un molde de vidrio silanizado que tenía 100µm de espesor en una atmósfera libre de oxígeno a 60°C durante 20h. A continuación, las películas fueron desmoldeadas y lavadas en acetona para eliminar los monómeros no reaccionados y otras impurezas. Finalmente, antes de su caracterización, las películas se lavaron con agua destilada y se secaron al aire a T_{amb} . Un esquema de la estructura química de monómeros y de los polímeros se representa en la **Figura 3.1**.

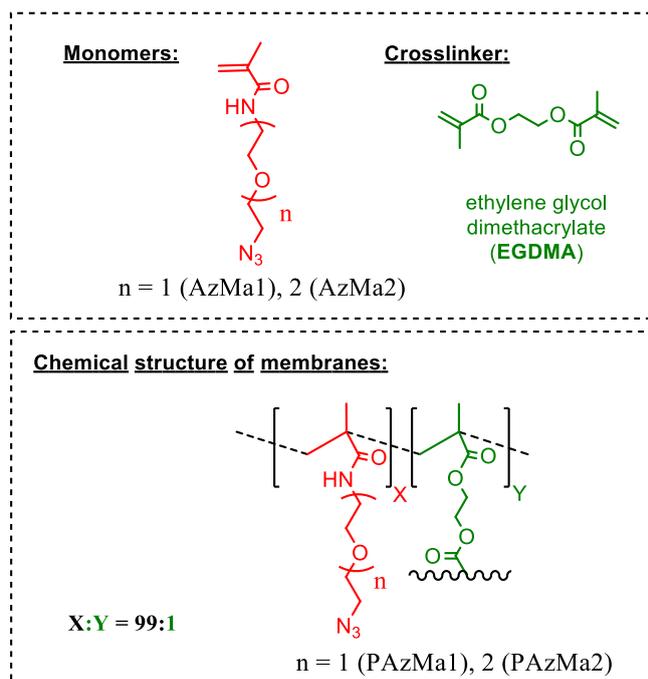


Figura 3.1. Estructura química de las membranas PAzMa1 y PAzMa2 y los monómeros usados en su preparación

En orden a establecer la pureza de las muestras se llevó a cabo en la Universidad de Burgos la caracterización química de las mismas mediante el uso de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia paramagnética nuclear (RMN). Los resultados de dichos ensayos no se recogen en este TFG, por no haber sido realizados por mí.

3.3. ACONDICIONAMIENTO MUESTRAS

Las muestras fueron enviadas desde Burgos sin lavar en orden a evitar la ruptura de las mismas. Sin embargo, previa caracterización fue necesario llevar a cabo un lavado de las mismas, tal como se describe a continuación:

1. Se coloca las membranas en una placa Petri y se cubre con acetona de alta pureza (véase **Figura 3.2**) durante 24h.
2. Se retira la acetona y se vuelve a sumergir las muestras en otro baño de acetona durante otras 24h.
3. Transcurridas las 48h, se retira el último baño de acetona y de nuevo se vuelve a cubrir las membranas con 20mL de acetona y se va añadiendo alícuotas de un 10% de volumen de agua destilada aproximadamente cada hora hasta llegar la misma cantidad de agua y de acetona.
4. La película de la muestra PAzMa1 se extrae dejando reposar la muestra sobre la parte más ancha y plana de las pinzas de plástico. Se deposita en una placa de vidrio plana. La disolución de acetona+agua se desecha al bidón de reciclado (disolventes no halogenados). La película de la muestra PAzMa2 durante el procedimiento seguido se fracturó en la zona central (véase **Figura 3.3**), por ello se decantó el líquido (acetona+agua) sin extraer la muestra. A las 17:48 se deja deslizar suavemente la muestra en 50mL de agua destilada durante 48h.

5. Transcurridos los dos días, se retira el agua y se coloca entre papel filtro con una placa Petri encima para evitar que se arrugue.
6. Se deja al ambiente durante 12h para que las muestras se sequen.
7. A continuación se mete las muestras en una estufa de vacío durante 15 días antes de proceder a medir sus propiedades en el analizador termogravimétrico (TGA) y en el analizador de espectroscopia dieléctrica (Novocontrol-DRS).

El detalle del procedimiento llevado a cabo para el acondicionamiento de las muestras se recoge en la **Tabla 3.1.**

Tabla 3.1. Porcentaje de agua añadida

Adición de agua y acetona	Tiempo	% de volumen de agua destilada
+20ml acetona	10:35	
+2 ml agua	10:40	(9.1% agua)
+2 ml agua	11:55	(16.7% agua)
+2 ml agua	12:45	(23.1% agua)
+2 ml agua	13:30	(28.6% agua)
+2 ml agua	14:10	(33.3% agua)
+2 ml agua	14:42	(38.0% agua)
+2 ml agua	15:22	(41.2% agua)
+2 ml agua	16:00	(44.4% agua)
+4 ml agua	17:00	(50.0% agua)
50 ml agua	17:48	(100% agua)



Figura 3.2. Acetona utilizada en el lavado de las muestras

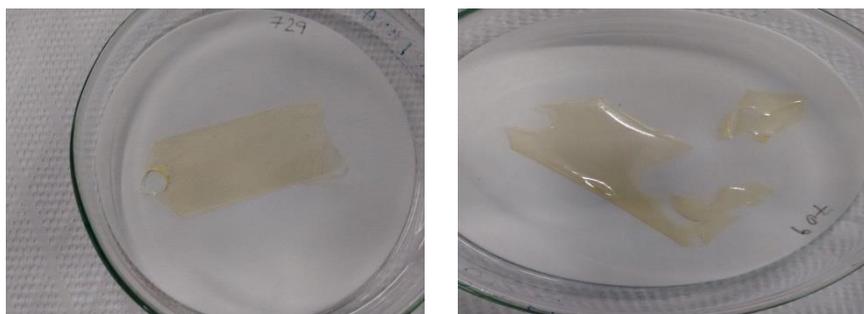


Figura 3.3. Izquierda imagen muestra PAzMa1 y derecha muestra PAzMa2



Figura 3.4. Imagen de la estufa de vacío empleada para el secado de las muestras

3.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

En orden a conocer la estabilidad térmica de las muestras se estudió como cambiaba el peso de las mismas con la temperatura. Para ello se empleó el analizador TA Instruments Q50 TGA (Véase **Figura 3.5**). El procedimiento seguido fue el siguiente:

1. Se colocó unos 5 mg de muestra en el horno.
2. Las medidas fueron realizadas bajo atmosfera de nitrógeno.
3. La temperatura se aumentó hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de 1°C·min⁻¹.



Figura 3.5. Analizador TA Instruments Q50 TGA utilizado

3.4. ANÁLISIS ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA (DRS)

Antes de medir las propiedades de la muestra en el Novocontrol se debe medir su espesor con un espesímetro de precisión (véase **Figura 3.5**). Con objeto de minimizar la posibilidad de rotura de los films, se midió el espesor de los electrodos sin muestra y con la muestra entre ellos, siendo la diferencia de entre las dos medidas realizadas el espesor de la muestra.

Los electrodos utilizados son discos de cobre recubiertos con una capa muy fina de oro para asegurar que la superficie sea lisa, además de ser buen conductor. Para mantener los electrodos

en buen estado, y de esta manera asegurar unos buenos resultados experimentales, se lavaron con dioxano para eliminar cualquier resto de polímero que pudiera quedar depositado sobre ellos (de anteriores experimentos), se lavaron a continuación con agua ambos discos. A continuación se usó limpiador de metales, distribuido sobre su superficie con ayuda de un bastoncillo de oídos, teniendo precaución de no producir ralladuras en su superficie. De nuevo se limpió con agua destilada para eliminar el limpiador de metales, y finalmente se cubrieron con acetona hasta secado.

Las muestras suministradas poseen aproximadamente $0.1\mu\text{m}$ de espesor y los electrodos utilizados son discos de 20mm de diámetro. A fin de evitar el aumento de la conductividad asociada a la presencia de agua, las muestras se secaron previamente a 40°C en una estufa de vacío durante 15 días.



Figura 3.5. Espesímetro digital

Los electrodos con la muestra entre ellos se colocaron en la celda de medida (véase **Figura 3.6**). La muestra colocada entre los dos electrodos debe cubrir toda la superficie de los mismos (véase **Figura 3.6**) con el fin de evitar que se toquen entre sí, ya que, podría producirse un cortocircuito. Además, es necesario que la superficie de la membrana sea lisa, homogénea y delgada, para asegurar un buen contacto con los electrodos, minimizando los posibles errores adicionales de las medidas asociados a la falta de homogeneidad (ruido) y exceso de espesor (conducción a través de los bordes).

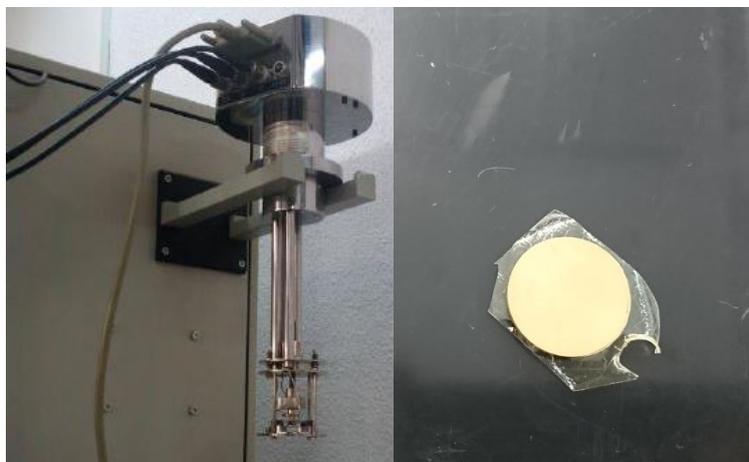


Figura 3.6. Imagen de la celda y de los electrodos de medida con la muestra entre ellos

Con la rosca se van ajustando los electrodos para asegurar de que existe un buen contacto, se enrosca desde arriba para evitar que los cables o el termopar (Pt 100, el cual permite medir la temperatura) se dañen. A continuación, se colocó la celda en el interior del equipo de medida. En la **Figura 3.7** se presenta una imagen del espectrómetro empleado, un Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer Concept 80 (Hundsagen, Alemania). Este equipo consiste en un analizador Alpha que permite realizar mediciones de 10^{-2} a 10^7 Hz.

La temperatura se controló mediante un sistema de nitrógeno líquido (QUATRO de Novocontrol) con un error de temperatura de 0.1°C durante cada barrido de frecuencia.



Figura 3.7. Imagen del equipo Novocontrol Concept 80 utilizado

Es muy importante la determinación del espesor y diámetro de las muestras (diámetro de los electrodos empleados), ya que los resultados experimentales expresados en términos de la permitividad compleja, dependen de los parámetros geométricos de la muestra tal como se refleja en las siguientes ecuaciones:

$$C^* = \varepsilon^* \cdot \frac{e_0 \cdot A}{d} \rightarrow \varepsilon^* = C^* \cdot \frac{d}{e_0 \cdot A} \quad (3.1)$$

donde C^* representa la capacidad compleja obtenida a partir de la corriente generada al aplicar un campo eléctrico a frecuencia variable, d es el espesor de la muestra y A es el área de la muestra de medida.

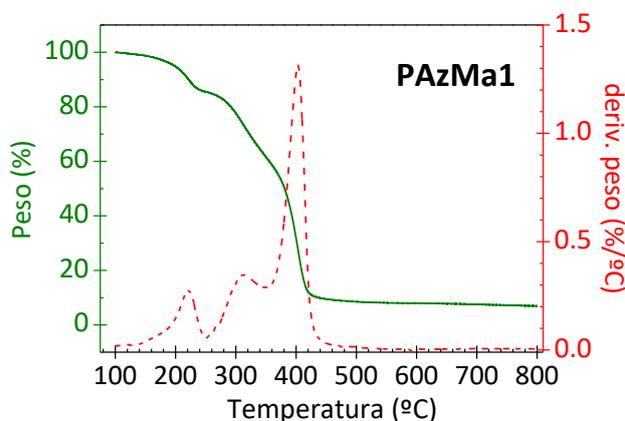
Estos parámetros deben ser introducidos correctamente en el software del Novocontrol.

El software del Novocontrol permite programar y controlar las condiciones experimentales de las medidas. Como se dijo anteriormente se puede realizar mediciones de 10^{-2} a 10^7 Hz. Las medidas realizadas a frecuencias extremas generalmente están más sujetas de error, por ello algunas de ellas fueron desestimadas en el análisis. Se realizaron medidas bajo una atmósfera de N_2 inerte en un rango de temperaturas comprendido entre $-120^{\circ}C$ y $100^{\circ}C$ con un paso de $5^{\circ}C$. Ambas muestras fueron medidas bajo las mismas condiciones con el fin de poder realizar comparaciones. Cada una de las mediciones tuvieron una duración de aproximadamente 8h.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

La estabilidad térmica de los materiales se analizó mediante TGA. La **Figura 4.1** muestra los espectros de TGA obtenidos para PAzMa1 y PAzMa2. Se observa una pérdida de peso de 5 y 10% para ambas películas a aproximadamente 200 y 220°C (véase **Tabla 4.1**). Sin embargo, la descomposición térmica del grupo azida se observa desde 100°C, mostrando la máxima velocidad de descomposición a unos 220°C y la temperatura final de descomposición a 240°C. La descomposición del grupo azida da lugar a la formación de nitrógeno y un nitreno altamente reactivo, una especie dirradical, que da lugar rápidamente a reacciones de entrecruzamiento por autoacoplamiento para producir grupos azo y otras reacciones con los grupos funcionales presentes en el material.^{11,12,13,14} La pérdida de peso a 240°C corresponde a la pérdida de una molécula de nitrógeno por grupo azida.



¹¹ Friscourt, F.; Fahrni C. J.; Boons, G. J. A. Fluorogenic Probe for the Catalyst-Free Detection of Azide-Tagged Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 18809–18815.

¹² Budyka, F.; Kantor, M. M.; Alfimov, M. V. The photochemistry of phenyl azide. *Russ. Chem. Rev.* 1992, 61, 25-39.

¹³ Trigo-López, M.; Barrio-Manso, J. L.; Serna, F.; García, F. C.; García, J. M. Crosslinked aromatic polyamides: A further step in high-performance materials. *Macromol. Chem. Phys.* 2013, 214, 2223-2231.

¹⁴ Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 6th ed., John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2007, Ch. 5.

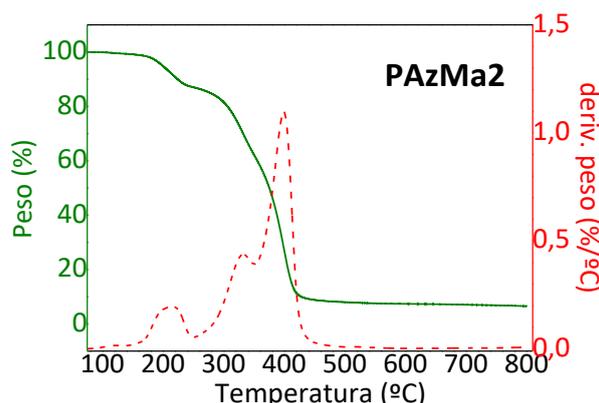


Figure 4.1. Pérdida de peso (línea verde continua) y primera derivada (línea roja a trazos) obtenida por TGA para PAzMa1 y PAzMa2.

Tabla 4.1. Propiedades térmicas de las películas PAzMa1 y PAzMa2. T_5 y T_{10} son temperaturas a las que se observan 5 y 10% de pérdida de peso, respectivamente.

Propiedades Térmicas			
Muestra	T_5 (°C)	T_{10} (°C)	Rendimiento de Carbono (%)
PAzMa1	198	222	7
PAzMa2	199	224	7

4.2. ANÁLISIS ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA (DRS)

En la **Figura 4.2** se ha representado la dependencia con la temperatura de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica. Se ha representado por claridad de la figura una única isocrona por década.

En orden de aumento de la temperatura, las isocronas ϵ' aumentan ligeramente con la temperatura en el estado vítreo y experimentan un fuerte aumento a las temperaturas situadas en la proximidad de la temperatura de transición vítrea. Por otro lado, con el aumento de la temperatura, las isocronas de la pérdida dieléctrica ϵ'' , presentan dos relajaciones débiles, denominadas γ y β (en estado vítreo), seguidas de un incremento continuo asociado con la superposición de la relajación asociada a la transición vítrea o relajación- α y los fenómenos de conducción, tales como la conducción iónica y los procesos interfaciales de polarización de electrodo (PE).^{15,16} La última contribución está relacionada con la acumulación de cargas en la interfase electrodo-polímero. Como consecuencia de la fuerte contribución de la conductividad,

¹⁵ Carsí, M; Sanchis, M.J.; Díaz-Calleja, R.; Riande, E.; Nuhent, M.J.D. Effect of Cross-Linking on the Molecular Motions and Nanodomains Segregation in Polymethacrylates Containing Aliphatic Alcohol Ether Residues. *Macromolecules* 2012, 45, 3571-3580.

¹⁶ Carsí, M; Sanchis, M.J.; Díaz-Calleja, R.; Riande, E.; Nuhent, M.J.D. Effect of slight crosslinking on the mechanical relaxation behavior of poly(2-ethoxyethyl methacrylate) chains. *European Polymer Journal* 2013, 49, 1495-1502.

principalmente a temperaturas más altas y frecuencias más bajas, la relajación α está enmascarada, siendo difícil su caracterización.

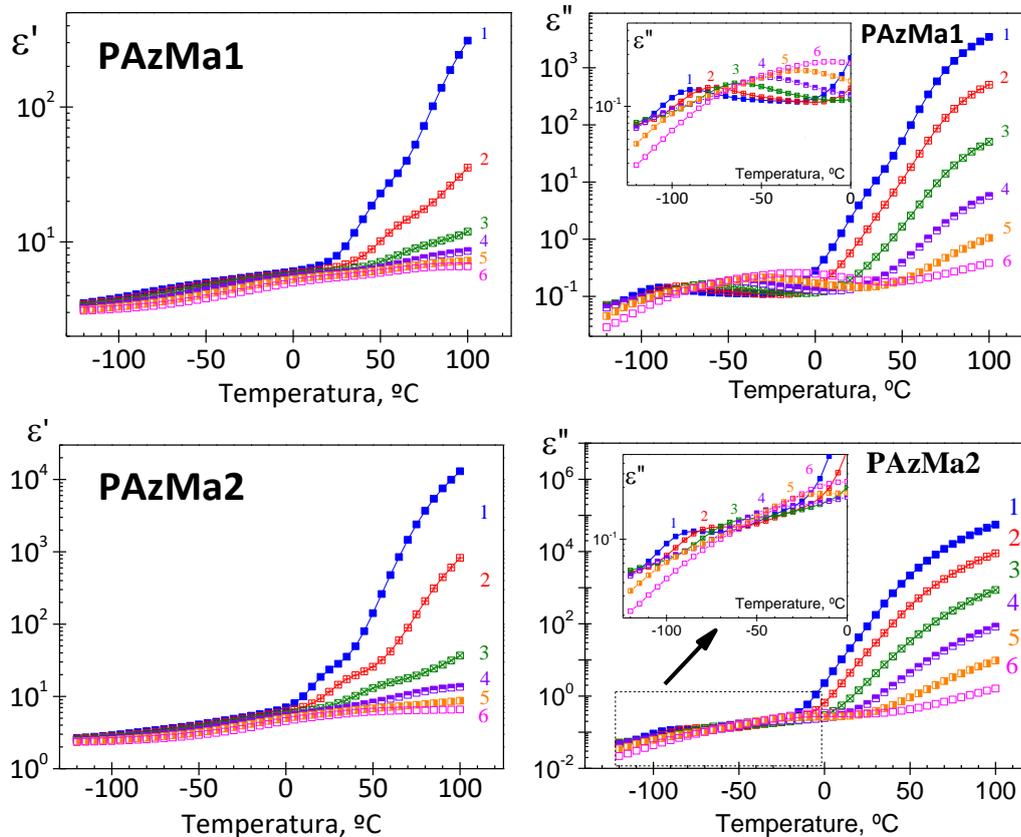


Figura 4.2. Componentes reales y de pérdidas de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura para PAzMa1 y PAzMa2 a $1.19 \cdot 10^0$ [1: azul], $8.73 \cdot 10^0$ [2: rojo], $9.52 \cdot 10^1$ [3: verde], $1.04 \cdot 10^3$ [4: violeta], $1.13 \cdot 10^4$ [5: naranja] and $1.2 \cdot 10^5$ [6: fucsia]

Para la conveniencia de más análisis y cálculos, la pérdida dieléctrica también se representó en el dominio de la frecuencia. Así, la **Figura 4.3** muestra las isotermas para la pérdida dieléctrica de ambas muestras. Ambos polímeros, presentes en altas frecuencias un proceso de relajación y seguido en orden decreciente de frecuencias por un proceso de relajación β . Ambos procesos de relajación, que aparecen superpuestos en los espectros, se asocian con los movimientos de la cadena lateral. Finalmente, a frecuencias más bajas, sobre todo a altas temperaturas, el espectro está dominado por los procesos conductivos, que ocultan la relajación α que como se comentó anteriormente es el proceso de relajación asociado con la transición vítrea.

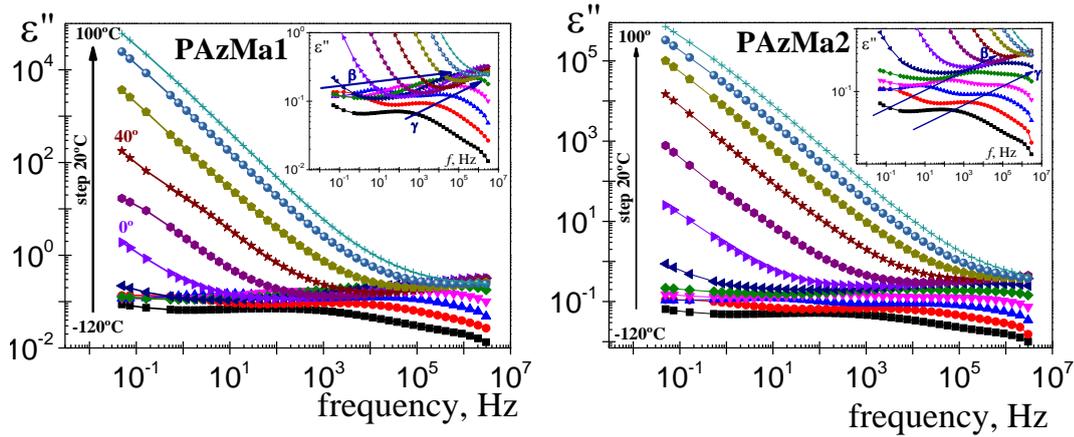


Figura 4.3. Permittividad de pérdida dieléctrica en función de la frecuencia para PAzMa1 y PAzMa2 en el rango de temperaturas de -120° a 100°C (a pasos de 20°C).

Para sistemas como PAzMa1 y PAzMa2, en los que las contribuciones del PE a la permitividad dieléctrica son importantes a bajas frecuencias, también es conveniente analizar los resultados en términos de $\tan \delta$ y de la conductividad compleja, ya que estas constantes eléctricas son muy sensibles a este tipo de fenómenos. La conductividad puede expresarse en términos de permitividad dieléctrica como $\sigma^*(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*$, donde $\omega (=2\pi f)$ es la frecuencia angular del campo eléctrico y ϵ_0 ($8.854 \text{ pF}\cdot\text{m}^{-1}$) es la permitividad dieléctrica del vacío.

En la **Figura 4.4**, como ejemplo para la isoterma de 70°C, se muestra, para ambas muestras, la dependencia de $\tan \delta$ (eje ordenadas izquierdo) y de la parte real e imaginaria de la conductividad compleja (eje ordenadas derecho). Puede observarse en ambas gráficas diferentes zonas asociadas a los procesos dipolares, conducción óhmica (σ_{dc}) y PE en orden decreciente de frecuencias. Así, como consecuencia del fuerte proceso PE que ocurre a bajas frecuencias, $\tan \delta$ presenta un pico y la parte imaginaria de la conductividad compleja presenta un mínimo. Al aumentar la frecuencia, podemos observar una región donde σ' no presenta dependencia con la frecuencia o ésta es mínima, a partir de la zona del *plateau* puede determinarse la conductividad dc del material. Como se observa en esta figura, esta región se encuentra entre el proceso PE y los procesos dipolares.

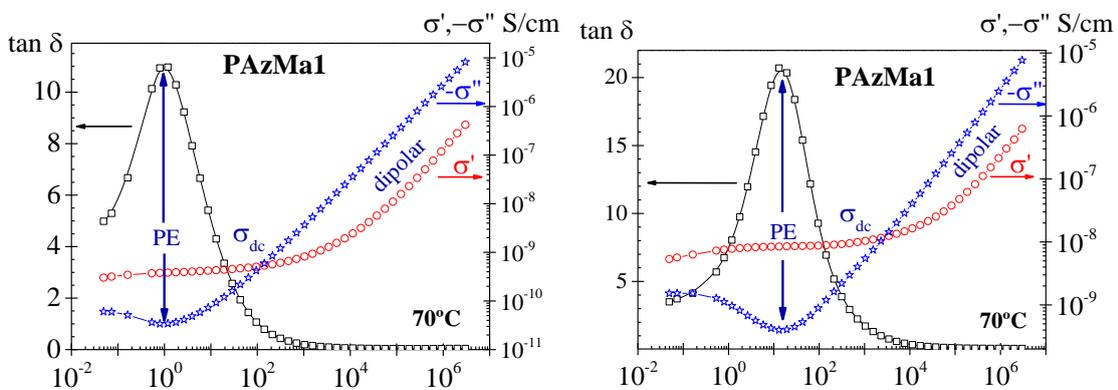


Figura 4.4. Dependencia de la frecuencia de $\tan \delta$ y de las partes real (σ') e imaginaria ($-\sigma''$) de la conductividad compleja (σ^*) para PAzMa1 y PAzMa2 a 70°C.

El análisis de los procesos γ y β superpuestos se realizó, asumiendo una regla aditiva para la permitividad, por medio de la ecuación empírica de Havriliak-Negami¹⁷:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \sum_{i=\beta,\gamma} \frac{\varepsilon_{0i} - \varepsilon_{\infty i}}{[1 + (j\omega\tau_i)^{a_i}]^{b_i}} \quad (4.1)$$

donde ω es la frecuencia angular ($=2\pi f$). El subíndice i hace referencia a los procesos de relajación β y γ , mientras que los subíndices 0 y ∞ significan, respectivamente, la permitividad dieléctrica relajada ($\omega=0$) y no relajada ($\omega=\infty$). Además, τ_i denota el tiempo de relajación asociado con el proceso i y los parámetros a_i y b_i están relacionados, respectivamente, con la distribución del proceso de relajación (cuanto menor es el valor de α , el proceso es más distribuido) y con la asimetría. Para procesos secundarios, que son simétricos, $b=1$.

La parte real e imaginaria del modelo de HN vendrían dadas por las siguientes expresiones:

$$\varepsilon'(\omega) = \sum_{i=\beta,\gamma} \varepsilon_{\infty i} + r_i^{-b_i/2} \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_i \cdot \cos b_i \theta_i \quad (4.2)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{i=\beta,\gamma} r_i^{-b_i/2} \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_i \cdot \cos b_i \theta_i \quad (4.3)$$

donde r_i y θ_i vienen expresadas como:

$$r_i = \left[1 + (\omega \cdot \tau_{0i})^{a_i} \cdot \cos \left(a_i \cdot \frac{\pi}{2} \right) \right]^2 + \left[(\omega \cdot \tau_{0i})^{a_i} \cdot \sin \left(a_i \cdot \frac{\pi}{2} \right) \right]^2 \quad (4.4)$$

$$\theta_i = \arctg \left[\frac{(\omega \cdot \tau_{0i})^{a_i} \cdot \sin \left(a_i \cdot \frac{\pi}{2} \right)}{1 + (\omega \cdot \tau_{0i})^{a_i} \cdot \cos \left(a_i \cdot \frac{\pi}{2} \right)} \right] \quad (4.5)$$

Los parámetros HN de las dos relajaciones secundarias se determinaron a varias temperaturas a partir de un análisis de regresión múltiple no lineal de los datos experimentales, permitiendo que los tres parámetros característicos de los picos ($\Delta\varepsilon_i$, a_i y τ_{0i}) varíen. En las **tablas 4.2 y 4.3** se recogen los parámetros de HN obtenidos para las dos membranas analizadas. Como ejemplo, la deconvolución de los procesos β y γ para el isoterma de -70 °C de ambos polímeros se representa en la **Figura 4.5**.

¹⁷ Havriliak, S.; Negami, S. Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials. Hanser: Munich, 1997, pp. 57.

Tabla 4.2. Parámetros de ajuste de Havriliak-Negami para la muestra PAzMa1

T (°C)	$\Delta\epsilon_\gamma$	a_γ	τ_γ (s)	$\Delta\epsilon_\beta$	a_β	τ_β (s)
-40	0.713±0.036	0.506±0.011	$10^{-6.865} \pm 10^{0.007}$	1.207±0.036	0.355±0.006	$10^{-4.233} \pm 10^{0.030}$
-45	0.722±0.082	0.487±0.049	$10^{-6.712} \pm 10^{0.044}$	1.150±0.052	0.358±0.048	$10^{-3.911} \pm 10^{0.101}$
-50	0.716±0.024	0.470±0.005	$10^{-6.573} \pm 10^{0.007}$	1.137±0.022	0.352±0.004	$10^{-3.609} \pm 10^{0.014}$
-55	0.711±0.036	0.456±0.011	$10^{-6.398} \pm 10^{0.015}$	1.090±0.042	0.355±0.009	$10^{-3.277} \pm 10^{0.025}$
-60	0.708±0.031	0.442±0.010	$10^{-6.204} \pm 10^{0.014}$	1.040±0.034	0.360±0.008	$10^{-2.937} \pm 10^{0.020}$
-65	0.700±0.029	0.425±0.010	$10^{-6.016} \pm 10^{0.017}$	1.020±0.031	0.356±0.007	$10^{-2.559} \pm 10^{0.022}$
-70	0.683±0.027	0.414±0.010	$10^{-5.812} \pm 10^{0.018}$	0.994±0.028	0.357±0.007	$10^{-2.198} \pm 10^{0.020}$
-75	0.678±0.020	0.400±0.007	$10^{-5.592} \pm 10^{0.016}$	0.955±0.022	0.362±0.006	$10^{-1.821} \pm 10^{0.014}$
-80	0.651±0.021	0.392±0.008	$10^{-5.376} \pm 10^{0.018}$	0.946±0.023	0.359±0.007	$10^{-1.436} \pm 10^{0.015}$
-85	0.660±0.015	0.373±0.005	$10^{-5.116} \pm 10^{0.015}$	0.888±0.018	0.372±0.006	$10^{-1.049} \pm 10^{0.010}$
-90	0.655±0.014	0.360±0.005	$10^{-4.847} \pm 10^{0.014}$	0.833±0.019	0.385±0.007	$10^{-0.678} \pm 10^{0.013}$
-95	0.653±0.007	0.344±0.003	$10^{-4.567} \pm 10^{0.011}$	0.809±0.012	0.392±0.004	$10^{-0.235} \pm 10^{0.010}$
-100	0.568±0.005	0.365±0.004	$10^{-4.393} \pm 10^{0.015}$	0.800±0.000	0.383±0.002	$10^{-0.010} \pm 10^{0.000}$

Tabla 4.3. Parámetros de ajuste de Havriliak-Negami para la muestra PAzMa2

T (°C)	$\Delta\epsilon_\gamma$	a_γ	τ_γ (s)	$\Delta\epsilon_\beta$	a_β	τ_β (s)
-40	0.580±0.084	0.460±0.031	$10^{-6.923} \pm 10^{0.023}$	1.340±0.078	0.339±0.010	$10^{-4.046} \pm 10^{0.056}$
-45	0.491±0.044	0.488±0.020	$10^{-6.729} \pm 10^{0.016}$	1.285±0.044	0.336±0.007	$10^{-3.791} \pm 10^{0.029}$
-50	0.466±0.025	0.481±0.011	$10^{-6.604} \pm 10^{0.014}$	1.241±0.032	0.327±0.006	$10^{-3.477} \pm 10^{0.021}$
-55	0.445±0.042	0.470±0.022	$10^{-6.458} \pm 10^{0.022}$	1.197±0.047	0.318±0.009	$10^{-3.132} \pm 10^{0.037}$
-60	0.501±0.030	0.435±0.014	$10^{-6.236} \pm 10^{0.014}$	1.030±0.032	0.341±0.008	$10^{-2.764} \pm 10^{0.022}$
-65	0.508±0.024	0.415±0.011	$10^{-6.035} \pm 10^{0.019}$	0.950±0.019	0.348±0.007	$10^{-2.399} \pm 10^{0.017}$
-70	0.540±0.014	0.389±0.006	$10^{-5.784} \pm 10^{0.014}$	0.830±0.017	0.372±0.005	$10^{-2.045} \pm 10^{0.001}$
-75	0.527±0.012	0.378±0.006	$10^{-5.562} \pm 10^{0.015}$	0.787±0.015	0.375±0.005	$10^{-1.678} \pm 10^{0.009}$
-80	0.515±0.010	0.340±0.002	$10^{-4.792} \pm 10^{0.010}$	0.752±0.013	0.378±0.005	$10^{-1.298} \pm 10^{0.008}$
-85	0.522±0.004	0.350±0.002	$10^{-5.049} \pm 10^{0.008}$	0.676±0.006	0.400±0.003	$10^{-0.954} \pm 10^{0.005}$
-90	0.508±0.004	0.340±0.002	$10^{-4.792} \pm 10^{0.010}$	0.645±0.008	0.406±0.004	$10^{-0.571} \pm 10^{0.009}$

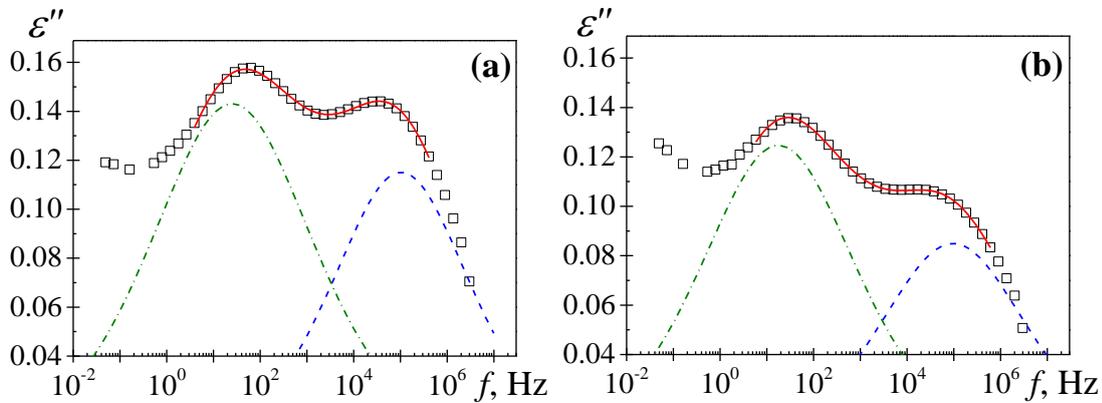


Figura 4.5. Deconvolución del factor de pérdidas para (a) PAzMa1 y (b) PAzMa2 a -70 °C. Los cuadrados representan los datos experimentales, la línea continua la curva de ajuste de HN y las líneas discontinuas los procesos individuales, γ (----) y β (-·-·-·-).

La **Figura 4.6** muestra la dependencia con la temperatura del parámetro de forma a_i ($i = \beta, \gamma$) para las relajaciones secundarias. Las dos muestras presentan tendencias similares en su dependencia de la temperatura del parámetro a_i ($i = \gamma, \beta$), para ambos procesos de relajación. Al aumentar la temperatura, el parámetro a_γ aumenta (0.35-0.5), es decir, el pico γ se estrecha, mientras que el parámetro a_β disminuye ligeramente (0.3-0.4).

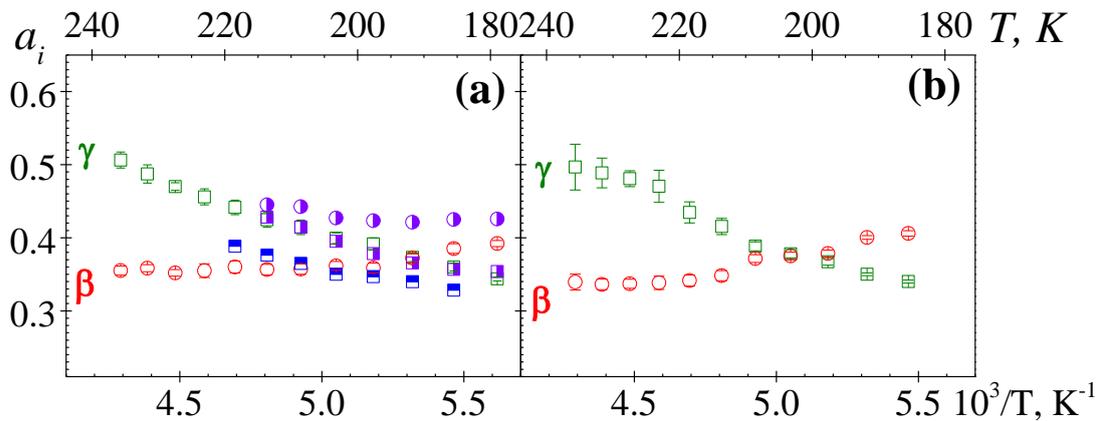


Figura 4.6. Dependencia de la temperatura de los parámetros de forma a_i ($i = \beta, \gamma$) para las relajaciones γ (verde) y β (rojo) de las muestras (a) PAzMa1 y (b) PAzMa2. En ambos procesos, el parámetro b fue igual a 1, para todas las temperaturas analizadas. En (a) se han mostrado los parámetros de forma correspondientes a las muestras PEOEMA (γ, β violeta) y CEOEMA (γ : azul).

La dependencia con la temperatura de la intensidad de la relajación para ambos procesos se muestra en la **Figura 4.7**. Esta dependencia sigue la tendencia clásica, es decir, la intensidad de la relajación aumenta (relajación β) o permanece casi constante (relajación γ) con el aumento de la temperatura. Esta tendencia es consistente con un mecanismo activado térmicamente, debido a la movilidad del dipolo, conectada con el aumento de volumen libre, aumenta con la temperatura. Para ambas relajaciones, variando la longitud de la cadena lateral, no se observan cambios significativos en la intensidad de la relajación dieléctrica.

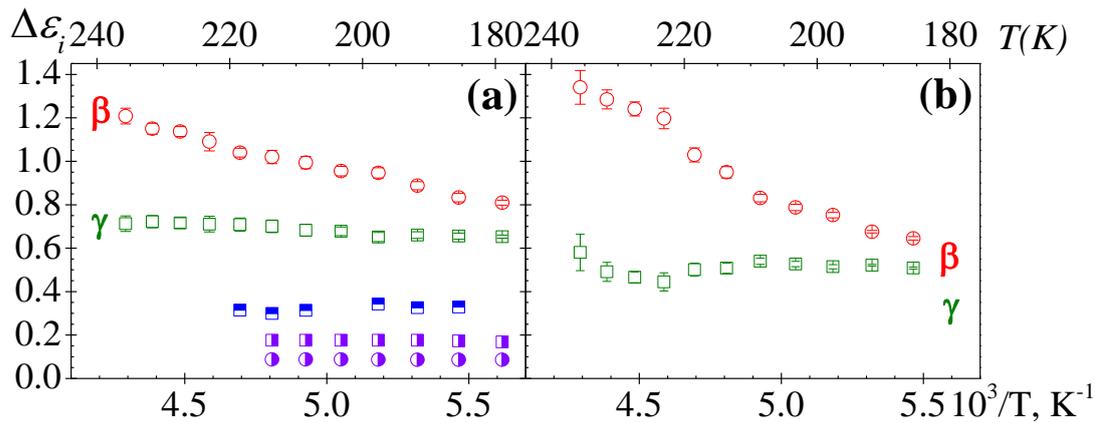


Figura 4.7. Dependencia de la temperatura de la resistencia para las relajaciones γ (cuadrados) y β (círculos) de las muestras (a) PAzMa1 y (b) PAzMa2. En (a) se han mostrado los valores de relajación de fuerza correspondientes a las muestras PEOEMA (γ , β : violeta) y CEOEMA (γ : azul).

La dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación, asociados con los máximos de los procesos secundarios γ y β , se muestra en la **Figura 4.8**. Puede observarse que ambas relajaciones secundarias son procesos térmicamente activados y presentan comportamiento tipo Arrhenius. Las energías de activación asociadas con los procesos γ y β para ambas muestras de PAzMa, obtenidas de las pendientes de las rectas en el plot de Arrhenius son $33,0 \pm 0,3 \text{ kJ/mol}$ (PAzMa1) y $35,2 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$ (PAzMa2) para el proceso de alta frecuencia (γ) y $57,4 \pm 0,6 \text{ kJ/mol}$ (PAzMa1) y $55,8 \pm 1,0 \text{ kJ/mol}$ (PAzMa2) para el proceso de baja frecuencia (β). El hecho de que las energías de activación para ambas muestras y ambos procesos sean similares sugiere que estas relajaciones tienen un origen común de movimientos de la cadena lateral.

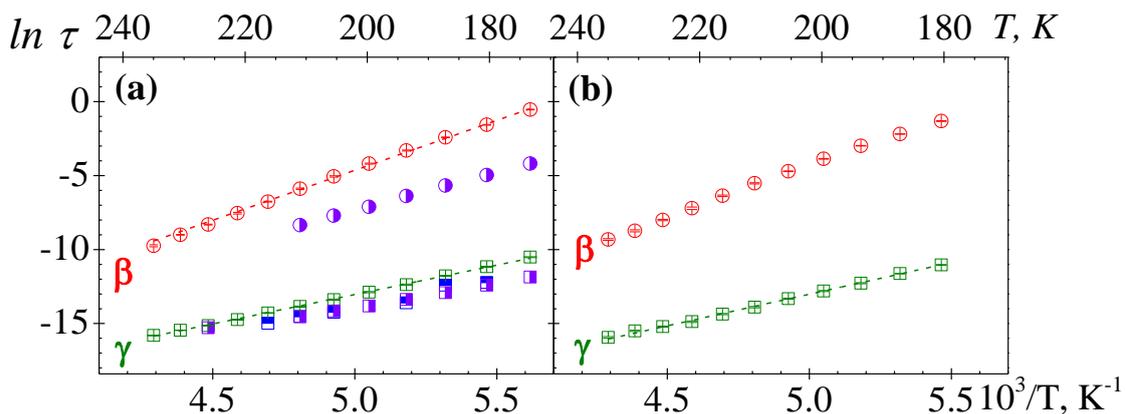


Figura 4.8. Gráfico de Arrhenius para relajaciones γ (cuadrados) y β (círculos) de las muestras (a) PAzMa1 y (b) PAzMa2. En (a) se han mostrado los valores de relajación de tiempo correspondientes a las muestras PEOEMA (γ , β : violeta) y CEOEMA (γ : azul).

En trabajos previos, mis directoras de TFG han publicado un estudio del efecto de la reticulación sobre los movimientos moleculares de poli (metacrilato de 2-etoxietilo).^{15,16} La muestra de

PAzMa1, analizada en este trabajo, es estructuralmente similar al poli (metacrilato de 2-etoxietilo) reticulado (CEOEMA) en el que el hidrógeno de la cadena lateral terminal se ha sustituido por una unidad de azida y se sustituye un -COO- (metacrilato) por un -CONH- (metacrilamina) tal como se muestra en la **Figura 4.9**.

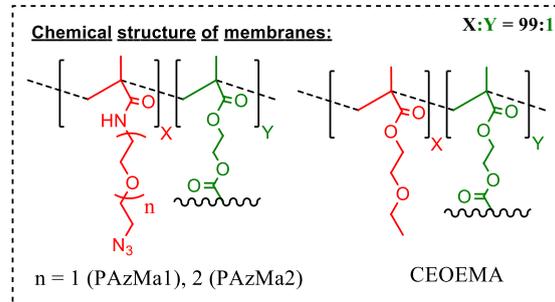


Figura 4.9. Estructura química de las membranas de PAzMa y CEOEMA.

Los espectros dieléctricos del poli (metacrilato de 2-etoxietilo) (PEOEMA) muestran dos relajaciones secundarias (γ y β), derivadas de los movimientos de las cadenas laterales que cambian la orientación de los dipolos de éter y éster, seguida a frecuencias más bajas por una bien definida relajación α y procesos de conductividad.¹⁵ Cuando se añade un 2,5% de reticulante (EGDMA), la relajación β desaparece en los espectros de la CEOEMA y aparece, a frecuencias más bajas de la temperatura de transición vítrea, otra relajación bien desarrollada atribuida a una relajación de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) derivada del transporte de cargas eléctricas en nanodominios segregados formados por las cadenas laterales rodeadas por el enlace esquelético. Probablemente, la presencia de nanodominios obstaculiza el movimiento de la cadena lateral y por este motivo la relajación β desaparece.¹⁵

En las muestras de PAzMa, no apreciamos la presencia del proceso MWS. Si existen nanodominios, éstos son despreciables, permitiendo, en este caso, la movilidad de los segmentos de la cadena lateral responsables de la relajación β . Como puede apreciarse en la **Figura 4.7** la intensidad de las relajaciones secundarias de PAzMa1 es significativamente mayor que la observada en el polímero reticulado estructuralmente relacionado, CEOEMA.¹⁵ Este cambio está relacionado directamente con las dos modificaciones estructurales añadidas.

De acuerdo con la ecuación de Onsager-Fröhlich-Kirkwood (OFK), la intensidad de las relajaciones secundarias es proporcional a (i) el número de entidades por unidad de volumen involucrada en el proceso de relajación y (ii) el momento dipolar correspondiente.¹⁸ Por lo tanto, de acuerdo a los resultados, la incorporación de un grupo terminal azida y el cambio del grupo -COO- por el grupo -CONH- en la cadena lateral favorece uno o ambos factores. El momento dipolar neto del -COO- es menor que el correspondiente al -CONH-.¹⁹ Por otra parte, la energía de activación de relajación γ obtenida para ambas muestras de PAzMa es cercana a la que corresponde a CEOEMA (véase **Tabla 4.4**), siendo ligeramente superior para PAzMa2. La energía de activación obtenida para ambas muestras de PAzMa para la relajación β es similar, pero superior a la obtenida para

¹⁸ Fröhlich, H. Theory of Dielectrics, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, 1959.

¹⁹ Riande, E.; Saiz, E. Dipole moments and birefringence of polymers. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1992.

PEOEMA.¹⁵**Tabla 4.4.** Parámetros de ajuste de Arrhenius para los procesos dipolares y conductivos analizados.

		PAzMa1	PAzMa2	PEOEMA*	CEOEMA*
Relajación γ	E_a [kJ/mol]	33.0±0.3	35.2±0.4	29.9±0.4	30.1±0.4
	τ_0 [s]	$10^{-14.3\pm0.1}$	$10^{-14.8\pm0.1}$	$10^{-14.0}$	$10^{-14.0}$
Relajación β	E_a [kJ/mol]	56.1±0.5	55.4±1.2	41.6±0.3	–
	τ_0 [s]	$10^{-17.0\pm0.1}$	$10^{-16.4\pm0.3}$	$10^{-13.9}$	–
Proceso PE	E_a^{PE} [kJ/mol]	51.2±1.1	59.3±1.8	144.95±	77.03±
	τ_0 [s]	$10^{-2.7\pm0.1}$	$10^{-9.4\pm0.3}$		
Proceso σ	E_a^σ [kJ/mol]	63.3±1.8	61.3±1.6	122.9±0.8	93.9±1.2
	τ_0 [s]	$10^{-2.1\pm0.3}$	$10^{-3.2\pm0.2}$		

*Datos tomados de Carsí, M; Sanchis, M.J.; Díaz-Calleja, R.; Riande, E.; Nuhent, M.J.D. *Macromolecules* **2012**, 45, 3571-3580

Se pueden emplear diferentes procedimientos para analizar el proceso de transporte de cargas, que dominan la respuesta dieléctrica en los espectros de pérdidas dieléctricas en la zona de baja frecuencia. Una de ellas implica el análisis de los datos en términos de la impedancia. Los diagramas Cole-Cole de impedancias son arcos deformados descritos aproximadamente por²⁰:

$$Z^*(w) = \frac{R_p}{[1 + (j\omega\tau)^a]^b} \quad (4.6)$$

donde τ es un tiempo de relajación medio, R_p es la resistencia a la polarización y, a y b son los parámetros de forma situados en el rango $0 < a, b < 1$. Los arcos intersectan el eje de abscisas en las frecuencias extremas de tal manera que $Z'(\infty)=0$ y $Z'(0)=R_p$. De R_p podemos estimar σ_{dc} usando la relación: $\sigma_{dc}=L/AR_p$, donde A y L son la sección y el grosor de la muestra intercalada entre los electrodos, respectivamente. Los valores de σ_{dc} , tal como se indicó anteriormente, también pueden evaluarse a partir de la meseta a frecuencias bajas de las gráficas σ' vs f .^{21,22} Los valores estimados por ambos procedimientos se muestran en la **Figura 4.10**. La conductividad de PAzMa2 es dos décadas más alta que la de PAzMa1. Para ambas muestras, el proceso de conductividad muestra un comportamiento tipo Arrhenius. Como se muestra en la **Tabla 4.4**, la energía de activación, obtenida a partir de las pendientes de las rectas en el plot de Arrhenius, es similar para ambas muestras (63.2±1.8 kJ/mol (PAzMa1)) y 61.3±1.6 kJ/mol-1 (PAzMa2), siendo inferior a la reportada para su homólogo estructuralmente CEOEMA (93.9±1,2 kJ/mol).

²⁰ Barsoukov, E.; Macdonals, J. R. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*. Wiley Interscience: New York, 2005.

²¹ Jonscher, A.K. *Universal Relaxation Law: A Sequel to Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, 1996, Chapter 5.

²² Dyre, J.C.; Schrøder, T.B. *Universality of ac conduction in disordered solids*, *Reviews of Modern Physics* 2000,72 , 873–892.

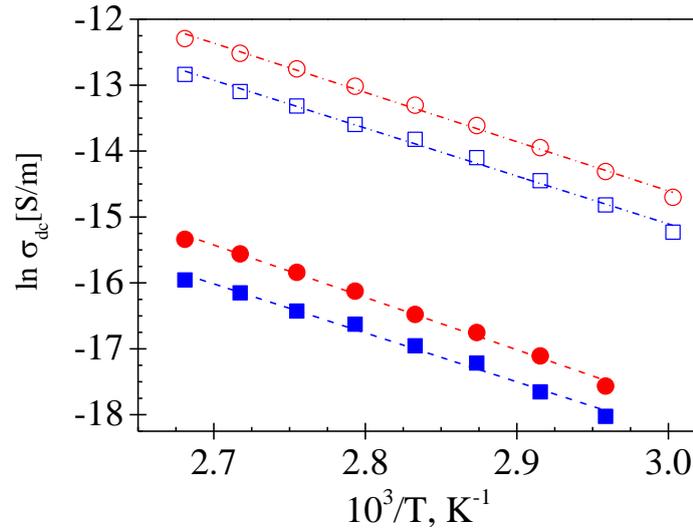


Figura 4.10. La dependencia de la temperatura de la conductividad σ_{dc} (S/m) para PAZMa1 (símbolos completos) y PAZMa2 (símbolos abiertos) evaluada desde la meseta a bajas temperaturas de σ' vs f (círculos) y de las gráficas Cole-Cole de impedancia (cuadrados).

Como se ha descrito anteriormente, el proceso PE se manifiesta en el dominio de la frecuencia a frecuencias muy bajas como un incremento en ϵ' y como un pico en $\tan \delta$. Este proceso es el resultado de las relajaciones del macrodipolo, producidas por cargas situadas en la interfase polímero-electrodos, que siguen el campo eléctrico a muy bajas frecuencias. Las cargas proceden de impurezas contenidas en disolventes y compuestos químicos utilizados en la síntesis de las muestras. Este proceso de polarización puede ser representado por una relajación de Debye como:²³

$$\tan \delta = \frac{\omega \tau_{PE}}{1 + \omega^2 \tau_{PE}^2 \left(\frac{2L_D}{L} \right)} \quad (4.7)$$

donde L_D es la longitud de Debye, y τ_{PE} son los tiempos de relajación asociados con el proceso PE.

Estos dos parámetros pueden evaluarse mediante las coordenadas del máximo (ω_{max} y $\tan \delta_{max}$) del proceso de baja frecuencia en el espectro $\tan \delta$ vs ω , como:

$$\left(\frac{(L/2L_D)^{1/2}}{\tau_{PE}}, \frac{1}{2} \left(\frac{L}{2L_D} \right)^{1/2} \right) \quad (4.8)$$

La dependencia con la temperatura de τ_{PE} y $10^{-3} L/L_D$ para las muestras PAZMa1 y PAZMa2 se ha representado en la **Figura 4.11** (eje izquierdo). Se puede observar que el tiempo característico sigue el comportamiento de Arrhenius con un valor de la energía de activación de 51.2 ± 1.1 y 59.3 ± 1.8 kJ/mol para PAZMa1 y PAZMa2, respectivamente. Los resultados sugieren que las restricciones en la movilidad de las cadenas producidas por los segmentos adicionales presentes en PAZMa2 dificultan el mecanismo de transporte de carga en las interfaces polímero-electrodos.

²³ Klein, R. J.; Zhang, S. H.; Dou, S.; Jones, B. H.; Colby, R. H.; Runt, J. Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy: ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes. J. Chem. Phys. 2006, 124(14), 144903.

Estos valores son significativamente inferiores a los correspondientes al CEOEMA (77.03 kJ/mol).¹⁵

Por otra parte, la dependencia con la temperatura de la longitud de Debye obtenida, eje derecho de la **Figura 4.11**, muestra que L_D disminuye a medida que la temperatura sube. Para PAzMa1, el L_D cambia de 717Å a 1916Å cuando la temperatura pasa de 333K a 373K, mientras que para PAzMa2 este parámetro cambia de 309 Å a 200 Å cuando la temperatura pasa de 333K a 373K. Una tendencia similar de la longitud de Debye con temperatura creciente se ha divulgado para algunos polímeros relacionados.

El promedio geométrico de los coeficientes de difusión de las especies iónicas en las muestras de PAzMa se puede escribir como $D_{\pm}=RT\sigma/FC$, donde F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases, σ es la conductividad y C es la concentración de las especies iónicas. Se ha llevado a cabo una estimación de los coeficientes de difusión asumiendo que las especies difusivas son monovalentes y teniendo en cuenta que las concentraciones de aniones y cationes son las mismas. De acuerdo con esta estimación, los valores de los coeficientes de difusión iónica correspondientes a PAzMa2 son mayores que los correspondientes a PAzMa1. Esto parece señalar que con el aumento de la longitud de la cadena lateral aumenta el transporte iónico.

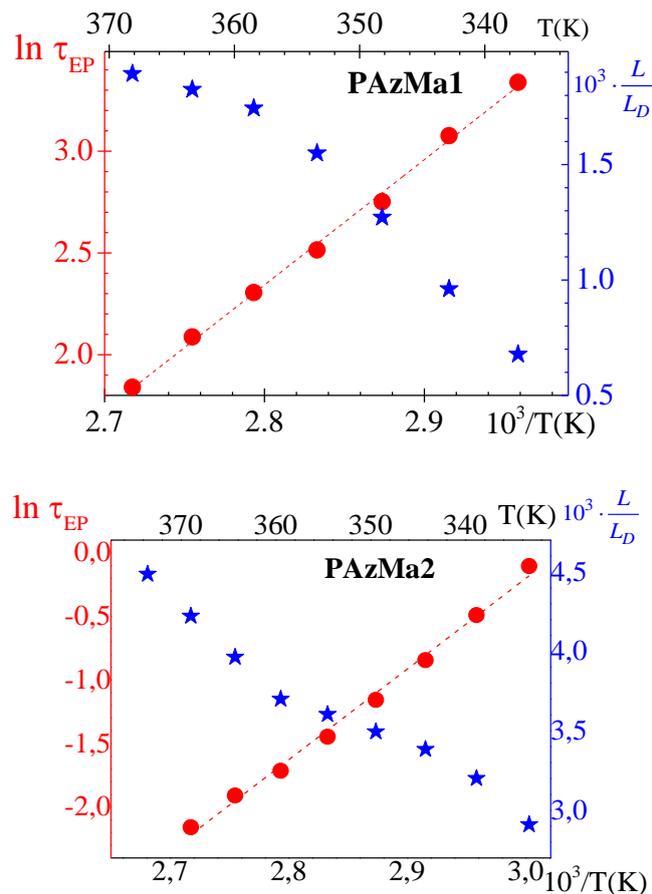


Figura 4.11. Dependencia de la temperatura de τ_{pE} [s] (eje izquierdo) y de la longitud de Debye, $10^{-3} L/L_D$ (eje derecho) para PAzMa1 (arriba) y PAzMa2 (abajo)

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

La dinámica molecular de las dos muestras entrecruzadas de PAzMa con diferentes longitudes de cadena colgante de oligoxietileno $[-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}_3]$, $n = 1$ (poli(*N*-2-(2-azidoetoxi)etil)metacrilamida), PAzMa1) o $n = 2$ (poli(*N*-2-(2-(2-azidoetoxi)etoxi)etil)metacrilamida), PAzMa2, se ha sintetizado y analizado. Los espectros de DRS de ambas muestras presentan dos absorciones secundarias bien desarrolladas etiquetadas como relajaciones γ y β en el estado vítreo. La longitud de la cadena colgante de oligoxietileno no tiene un efecto significativo en estos procesos de relajación secundarios. De acuerdo con las energías de activación obtenidas en nuestro análisis, el origen de estos procesos es probablemente similar al del poli (metacrilato de 2-etoxietilo). Por lo tanto, la relajación γ está, probablemente, asociada con los movimientos del residuo de alcohol, mientras que las relajaciones β están probablemente relacionadas con los movimientos locales de la cadena principal del polímero. Sin embargo, se produce un cambio significativo en la intensidad de estos procesos tras la incorporación de un grupo terminal de azidas. El cambio del grupo $-\text{COO}-$ por el grupo $-\text{CONH}-$ en la cadena lateral, favorece y ensalza estos procesos dipolares. Este cambio se atribuye principalmente al momento dipolar más alto del grupo $-\text{CONH}-$ a causa del correspondiente al grupo $-\text{COO}-$.

La relajación α asociada con la transición vítrea no se ha caracterizado debido a que los espectros están dominados por los procesos conductores fuertes a altas temperaturas y frecuencias más bajas. La conductividad aumenta en más de dos décadas al aumentar la longitud de la cadena lateral de oligoxietileno, pero la energía de activación del proceso de conductividad permanece prácticamente sin cambios, señalando un origen similar para ambos. Por otra parte, la energía de activación del proceso PE aumenta con la longitud de cadena lateral de oligoxietileno. Este resultado sugiere que el mecanismo de transporte de carga en las interfaces polímero-electrodo presenta más restricciones por la inclusión de los segmentos adicionales presentes en PAzMa2.

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Billmeyer Jr, Fred W. *Ciencia de los Polímeros*. Barcelona: Editorial Reverté S.A., 2004.
- (2) Balart Gimeno, Rafael; López Martínez, Juan; García Sanoguera, David; Parres García, Francisco. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Valencia: editorial UPV. 84-9705-475-X.
- (3) Patai, S. (Editor) *The Chemistry of the Azido Group*, John Wiley & Sons: London, 1971, 1-19.
- (4) Sumerlin, B. S.; Tsarevsky, N. V.; Louche, G.; Lee, R. Y.; Matyjaszewski, K. Highly Efficient “Click” Functionalization of Poly(3-azidopropyl methacrylate) Prepared by ATRP. *Macromolecules* 2005, 38, 7540-7545.
- (5) Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. Organic azides: an exploding diversity of a unique class of compounds. *Angew. Chem Int. Ed.* 2005, 44, 5188-5240.
- (6) Balart Gimeno, Rafael; López Martínez, Juan; García Sanoguera, David; Parres García, Francisco. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Valencia: editorial UPV. 84-9705-475-X.
- (7) Blythe, A.R. *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge, UK: Cambridge University Press: 1979.
- (8) Riande, E. y Díaz Calleja, R. *Electrical Properties of polymers*, New York: Marcel Dekker, 2004.
- (9) Kremer, F. and Schönhals, A. 2003. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin: Springer, 2003.
- (10) Kremer, Friedrich y Schonhals, Andreas. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Heiderberg, Berlin. Springer- Verlag, 2003.
- (11) Friscourt, F.; Fahrni C. J.; Boons, G. J. A. Fluorogenic Probe for the Catalyst-Free Detection of Azide-Tagged Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18809–18815.
- (12) Budyka, F.; Kantor, M. M.; Alfimov, M. V. The photochemistry of phenyl azide. *Russ. Chem. Rev.* **1992**, 61, 25-39
- (13) Trigo-Lopez, M.; Barrio-Manso, J. L.; Serna, F.; Garcia, F. C.; Garcia, J. M. Crosslinked aromatic polyamides: A further step in high-performance materials. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 2223-2231.

- (14) Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 6th ed., John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2007, Ch. 5.
- (15) Carsí, M; Sanchis, M.J.; Díaz-Calleja, R.; Riande, E.; Nuhent, M.J.D. Effect of Cross-Linking on the Molecular Motions and Nanodomains Segregation in Polymethacrylates Containing Aliphatic Alcohol Ether Residues. *Macromolecules* 2012, 45, 3571-3580.
- (16) Carsí, M; Sanchis, M.J.; Díaz-Calleja, R.; Riande, E.; Nuhent, M.J.D. Effect of slight crosslinking on the mechanical relaxation behavior of poly(2-ethoxyethyl methacrylate) chains. *European Polymer Journal* 2013, 49, 1495-1502.
- (17) Havriliak, S.; Negami, S. *Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials*. Hanser: Munich, 1997, pp. 57.
- (18) Fröhlich, H. *Theory of Dielectrics*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, 1959.
- (19) Riande, E.; Saiz, E. *Dipole moments and birefringence of polymers*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1992.
- (20) Barsoukov, E.; Macdonals, J. R. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*. Wiley Interscience: New York, 2005.
- (21) Jonscher, A.K. *Universal Relaxation Law: A Sequel to Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, 1996 ,Chapter 5.
- (22) Dyre, J.C.; Schrøder, T.B. Universality of ac conduction in disordered solids, *Reviews of Modern Physics* **2000**,72 , 873–892
- (23) Klein, R. J.; Zhang, S. H.; Dou, S.; Jones, B. H.; Colby, R. H.; Runt, J. Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy: ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes. *J. Chem. Phys.* 2006, 124(14), 144903.

PRESUPUESTO

ÍNDICE PRESUPUESTO

7.1 DESCRIPCIÓN.....	65
7.2 CUADRO DE PRECIOS MANO DE OBRA.....	65
7.3 CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA.....	66
7.4 CUADRO DE PRECIOS MATERIALES FUNGIBLES.....	68
7.5 PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL, POR CONTRATA Y BASE DE LICITACIÓN.....	69
7.6 ANEXO.....	71

7.1 DESCRIPCIÓN

En este capítulo se estudia el presupuesto del proyecto para determinar su viabilidad económica mediante el cálculo del coste que requeriría el proyecto. Para determinar dicha viabilidad, se ha presupuestado la mano de obra, la maquinaria y los materiales fungibles utilizados durante la realización de este trabajo, obteniéndose el cuadro de precios parcial para cada uno de ellos.

A partir de estos recursos, se ha determinado el presupuesto de ejecución material, el presupuesto de ejecución por contrata y, finalmente, el presupuesto general del proyecto o también conocido como presupuesto base de licitación

Para todos estos cálculos, se han tomado en consideración las *Recomendaciones en la Elaboración de Presupuestos en Actividades de I+D+I (revisión del 2017) de la UPV* de acuerdo al art.83 de la Ley Orgánica de Universidades, que contempla la contratación de trabajos de carácter científico, técnico o artístico por parte de los organismos universitarios. Dicho documento aparece recogido en el Anexo.

Los recursos del presupuesto se han clasificado mediante un código según se recoge en la **Tabla 7.1**.

Tabla 7.1. Tabla de códigos según las diferentes categorías de recursos empleados en la realización del presupuesto

Código	Descripción del código
MO	Mano de Obra
MQ	Maquinaria
MF	Material Fungible

7.2 CUADRO DE PRECIOS MANO DE OBRA

En la **Tabla 7.2** se describe los precios de mano de obra en la realización de este TFG. En la cantidad de horas empleadas se han considerado aspectos como; preparación de muestras, recopilación y análisis de resultados así como las reuniones de planificación, seguimiento y corrección en conjunto con la directora y co-directora del proyecto. Además se considerado como mano de obra la del autor del TFG (Ingeniero Químico)

Tabla 7.2. Cuadro de precios del presupuesto parcial de mano de obra.

Código	Descripción	Importe		
		Coste (€/h)	Cantidad (h)	Precio (€)
MO.1	Graduado en Ingeniería Química	13.50	300	4050.00
MO.2	Director Responsable del Proyecto	37.70	60	2262.00
MO.3	Co-Director Responsable del Proyecto	23.40	60	1404.00
Precio Total Mano de Obra				7716.00

7.3 CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA

Para los equipos utilizados se ha calculado la amortización según la **Ecuación 7.1**, considerando un periodo de amortización según se indica en la **Tabla 7.3**.

$$C_A = \frac{C_{eq} \cdot t_{uso}}{Per_{amort}} \quad (7.1)$$

Las variables de la ecuación son:

C_{eq} : Coste del equipo adquirido

t_{uso} : Tiempo de uso

Per_{amort} : Periodo de amortización

Tabla 7.3. Cuadro de precios del presupuesto parcial de material Inventariable.

Código	Descripción	Importe			
		Coste (€)	Amortización (años)	Tiempo (mes)	Precio (€)
MQ.1	Q50 TGA TA Instruments	120.000	10	1	1000.00
MQ.2	Ordenador	550	6	6	45.83
MQ.3	Software Thermal Advantage	4900	6	1	408.33
MQ.4	NOVOCONTROL broadband Dielectric Spectrometer	121.000	10	1	1808.33
MQ.5	Dewar de 100 L	4000	6	1	66.67
MQ.6	Software OriginPro 9.0	850	6	2	23.61
MQ.7	Estufa termostática de vacío	4000	10	2	66.67
MQ.8	Software TA Instruments	600	6	6	50.00
MQ.9	Balanza de precisión	4000	10	2	66.67
Precio Total Maquinaria					3536.11

7.4 CUADRO DE PRECIOS MATERIALES FUNGIBLES

En la **Tabla 7.4** se indica el cuadro de precios de los materiales utilizados para el desarrollo del trabajo.

Tabla 7.4. Cuadro de precios del presupuesto parcial de material fungible.

Código	Descripción	Importe		
		Coste (€/ud)	Cantidad	Precio(€)
MF.1	Nitrógeno Seco	2.5	20 L	50.00
MF.2	Nitrógeno liquido	5	80 L	400.00
MF.3	Placa Petri (60x15mm)	1.5	2 ud	3.00
MF.4	Pinzas de acero inoxidable (BOCHEM)	7.33	2 ud	14.66
MF.5	Vaso precipitados AFORA	6.92	4 ud	27.68
MF.6	Agua destilada	19.3	1 L	19.30
MF.7	Acetona alta pureza	39.25	1 L	39.25
MF.8	Guantes de Seguridad Térmicos	34	1 ud	34.00
MF.9	Papel Filtro 90mm	0.3	4 ud	1.20
MF.10	Lámina de Teflón (38x38cm)	79.25	0.5 ud	39.63
MF.11	Espesímetro digital	24.99	1	24.99
MF.12	Gafas de seguridad	20	1	20.00
MF.13	Botas de seguridad	70	1	70.00
MF.14	Electrodos recubiertos de oro Novocontrol para el ensayo DRS	65	4	260.00
Precio Total Materiales Fungibles				1003.71

7.5 PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL, POR CONTRATA Y BASE DE LICITACIÓN

En primer lugar se obtiene el presupuesto de ejecución material como la suma de los presupuestos parciales de mano de obra, maquinaria y material fungible en los que es necesario considerar unos costes indirectos del 25% del total de costes directos.

El presupuesto de ejecución por contrata resulta de la suma del presupuesto de ejecución material y los gastos generales aplicables a este presupuesto (13% del presupuesto de ejecución material).

Por último, para obtener el presupuesto base de licitación se debe aplicar el porcentaje de IVA (21%) sobre este último presupuesto.

Presupuesto de Ejecución Material, por Contrata y Base de Licitación

1.Presupuesto Parcial Mano de Obra	7716.00 €
2.Presupuesto Parcial Maquinaria	3536.11 €
3.Presupuesto Parcial Material Fungible	1003.71 €
Total Parcial	12255.82 €
Costes Indirectos (25%)	3063.96 €
Total Ejecución Material	15319.78 €

El presupuesto de Ejecución Material asciende a la expresada cantidad de **QUINCE MIL TRESCIENTOS DIECINUEVE EUROS CON CINCUENTA Y TRES CÉNTIMOS**

Presupuesto de Ejecución Material	15319.78 €
Gastos Generales (13%)	1991.57 €
Beneficio Industrial (0%)	0 €
Total Ejecución por Contrata	17311.35 €

El presupuesto de Ejecución por Contrata asciende a la expresada cantidad de **DIECISIETE MIL TRESCIENTOS ONCE EUROS CON TRIENTA Y CINCO CÉNTIMOS**

Presupuesto de Ejecución por Contrata	17311.35 €
IVA (21%)	3635.38 €
Total Base de Licitación	20946.73 €

El presupuesto Base de Licitación asciende a la expresada cantidad de **VEINTE MIL NOVECIENTOS CUARENTA Y SEIS EUROS CON SETENTA Y TRES CÉNTIMOS**

7.6 ANEXO



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



RECOMENDACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PRESUPUESTOS EN ACTIVIDADES DE I+D+I

REVISIÓN 2015

INTRODUCCIÓN

El art. 83 de la LOU contempla la contratación de trabajos de carácter científico, técnico o artístico por parte de los profesores universitarios. El **precio** de dichos trabajos puede fijarse libremente entre las partes, pero en todo caso debe cubrir los **gastos directos** que ocasionen los mismos. Adicionalmente, el Marco Comunitario de Ayudas de Estado a la I+D ([DOCE C 323 de 30 de diciembre de 2006](#)) establece que se puede ocasionar una subvención indirecta a una empresa si en el precio pagado a la universidad por trabajos de I+D+i por los que la empresa obtenga todos los derechos es inferior al **coste íntegro más un margen razonable** (art. 3.2.1).

La fijación del precio de los trabajos está siempre condicionada por el valor que el mercado asigna a los mismos, que puede resultar diferente según se trate de uno u otro sector industrial o según se trate de una actividad corta de un análisis de laboratorio, una consultoría técnica, un trabajo de I+D, etc. También puede estar condicionada por estrategias de comercialización (atracción de nuevas actividades, fidelización, etc.). En este sentido, el precio puede ser diferente al del **presupuesto** del trabajo. El presente documento atiende solamente a criterios de cálculo de presupuesto, para el cual se recomienda que deben repercutirse todos los **costes íntegros** que el mismo tenga. Cuando estos trabajos estén subvencionados por alguna entidad, estarán, además, sujetos a la definición de costes y métodos de cálculo establecidos en las bases de las ayudas y habrá que elaborar el presupuesto siguiendo sus indicaciones.

De acuerdo con su Carta de Servicios, el CTT presta asesoramiento al PDI en la elaboración de propuestas y negociación de contratos art. 83. Con el objetivo de prestar apoyo en la elaboración de presupuestos de los mismos, a continuación se exponen recomendaciones para la anualidad 2015, contruidos bajo el principio de que el **presupuesto refleje el coste real de los trabajos**. Los presentes criterios se establecen con carácter orientativo y como ayuda a la fijación del precio de los trabajos, que finalmente podría resultar diferente al calculado en el presupuesto conformado con arreglo a los criterios que se exponen.



La elaboración del presente documento se basa en información de costes incurridos en el año anterior y, por lo tanto, hay estimaciones basadas en proyecciones.

CONCEPTOS DE COSTES

En la elaboración del presupuesto se deben tener en cuenta los siguientes conceptos:

1. Personal
2. Material inventariable
3. Material fungible
4. Dietas y viajes
5. Subcontratación
6. Otros gastos
7. Costes Indirectos

1. Costes de Personal Criterios

con carácter general

El presupuesto del personal de plantilla de la UPV participante en el proyecto se elaborará de la forma siguiente:

$$\text{Coste (€)} = Ch \times Dh$$

Siendo:

Ch = Coste horario (€)

Dh = Dedicación en horas

El coste horario puede referirse a las categorías laborales de la UPV (CU, TU, Ayudante, etc.). Sin embargo, puede resultar más adaptado a un mercado profesional de servicios de I+D referir las categorías a la función de cada participante en la ejecución de los trabajos (responsable, investigador/experto, técnico de apoyo, etc.). En la Tabla 1 del Anexo se publican las tarifas recomendadas por el CTT bajo ambos criterios.



En proyectos de duración superior a un año, el coste se incrementará en un 2,5% anual a partir del 2º año, que compense la inflación previsible. Como criterio general, el coste horario de personal de administración y servicios no es un gasto directo y queda englobado en el overhead cargado sobre el proyecto.

En el caso de personal a contratar temporalmente, el coste presupuestable viene indicado en la Tabla 2 del Anexo, con un intervalo entre coste mínimo y máximo, a fijar por el responsable del trabajo. Este rango permite adaptar el coste del recurso a las características del perfil funcional o profesional de la persona a incorporar o el valor de dicho recurso en el mercado. El Servicio de RRHH de la UPV facilita en la herramienta [VERD](#) de la Intranet UPV un simulador de cálculo del coste de contratación.

En el caso de becas de colaboración para estudiantes, se atenderá a lo dispuesto en el [Reglamento de Prácticas en Empresas e Instituciones de los Estudiantes de la UPV](#)

Consideraciones en la elaboración de presupuesto para Acciones subvencionadas

El presupuesto de personal de plantilla en acciones financiadas con subvenciones de administraciones públicas está sujeto a que sea un gasto elegible y a las indicaciones de presupuestación que se fijan en cada subvención. **El CTT proporcionará información específica en cada uno de estos programas.**

2. Material inventariable

Se presupuestará la amortización de los equipos que deban ser comprados específicamente para el proyecto objeto de presupuesto (la amortización del resto de equipos que se utilicen queda cubierta por el overhead). La amortización de los equipos se calculará de la forma:

(A/B) x C x D

Donde:

A= número de meses que el equipo se va usar en el proyecto, después de la fecha de compra

B= periodo de amortización, que varía según la naturaleza del bien:

Clasificación económica del gasto		Amortización (años)
68358	Adquisición de equipos para procesos de información	6
68359	Adquisición de aplicaciones informáticas	6
68360	Adquisición de maquinaria	12
68361	Adquisición de instalaciones técnicas	12
68362	Adquisición de útiles y herramientas	12
68363	Adquisición de otro inmovilizado material	12
68364	Adquisición de equipos didácticos y de investigación	10

C= coste del equipo

D= porcentaje de uso del equipo en el proyecto

Los equipos alquilados deberán cargarse en la partida de fungible o en otros gastos.

3. Material Fungible

Este concepto cubre el material fungible y aparatos de vida útil baja que vayan a ser empleados en la realización de los trabajos. Debe entenderse igualmente como material fungible todo material utilizado en la construcción de un prototipo, aunque individualmente pudiera ser considerado material inventariable. Esta situación habrá de ser indicada a los servicios económicos de la UPV en el momento de tramitar la



compra, con objeto de que no se inventaríe dicho material sino el prototipo que se construya. El presupuesto del material fungible debe cubrir su valor de adquisición.

1. DIETAS Y VIAJES

Se presupuestará el gasto en dietas y viajes de acuerdo con las normas habituales de gasto de la UPV.

2. SUBCONTRATACIÓN

Este concepto cubrirá los gastos de las actividades del proyecto que se externalicen fuera de la UPV y que estén directamente relacionadas con el objeto científico o técnico de los trabajos. Igualmente, cubrirá los gastos de alquiler de equipos en los casos en que no estén identificados como “otros gastos”.

3. OTROS GASTOS

En este concepto se incluirán gastos que deban ser diferenciados en el proyecto por su carácter singular.

4. COSTES INDIRECTOS

Los Overheads (o Costes Indirectos) representan aquellos gastos que no se pueden repercutir directamente en el proyecto, pero que están ligados a actividades del proyecto o de la universidad, de las cuales el proyecto se beneficia. Incluyen gastos de administración y gasto corriente de las diferentes unidades estructurales (sede central, centros docentes, departamentos, institutos y servicios). Pueden repercutirse de varias maneras:

- Como porcentaje, sobre los gastos directos.
- Como porcentaje, sobre los gastos directos de personal
- Como cantidad de euros/hora, sobre el tiempo dedicado por personal directo del trabajo.

La mayor parte de los organismos públicos que financian I+D contemplan costes indirectos y establecen criterios para su estimación, si bien no siguen un criterio único ni uniforme. Pero en todos los casos, dicha estimación se basa en gasto ejecutado y contabilizado, por lo que sólo es posible fijarlos para ejercicios cerrados. Con carácter general, el CTT recomienda aplicar costes indirectos por hora de investigador, resultantes de dividir la cifra total de costes indirectos en I+D proporcionada por el Servicio de Gestión Económica entre el número de horas en I+D de personal técnico e investigador proporcionada por el Servicio de Evaluación, Planificación y Calidad. Se utilizarán los datos del último ejercicio disponible.



De acuerdo con dichos criterios, el Anexo recoge el importe, en euros/hora, a aplicar sobre el coste hora de personal directo.

Bibliografía

http://www.upv.es/entidades/VIIT/menu_urlc.html?/entidades/VIIT/info/U0735197.pdf