

УДК 541.64 : 539.2 : 547.458.82

© 1990 г. М. М. Тепляков, А. И. Ковалев, И. А. Хотина,

[В. В. Коршак]

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛКЕТАЛЕЙ
4,4'-ДИАЦЕТИЛДИФЕНИЛОКСИДА И 5-АЦЕТИЛАЦЕНАФТЕНА
И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ
2,3-ДИХЛОР-5,6-ДИЦИАН-1,4-БЕНЗОХИНОНОМ**

Путем совместной полициклоконденсации этилкеталей 4,4'-диацетилдифенилоксида, 5-ацетилаценафтина и ацетофенона синтезированы олигофенилены с различным содержанием аценафтиленильных групп. При их обработке 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохиноном, в условиях найденных на модельных реакциях дегидрирования аценафтилена и превращения 1,3,5-триис-(5'-аценафтиленил)бензола в 1,3,5-триис-(5'-аценафтиленил)бензол, были получены олигофенилены с аценафтиленильными группами, причем часть аценафтиленильных групп находилась, по-видимому, в виде π-комплексов с 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохиноном. Приведены некоторые термические характеристики для образцов олигофениленов с аценафтиленильными группами, структурированных при 200–300°.

Новым подходом к проблеме пространственного структурирования ароматических полимеров является введение в их состав аценафтиленильных групп, способных реагировать при относительно невысоких температурах и без выделения низкомолекулярных летучих продуктов [1]. С этой целью были предложены способы превращения аценафтиленильных групп полимеров в аценафтиленильные с использованием реакции бромирования N-бромусукцинимидом с последующим дегидробромированием [1, 2], а также путем дегидрирования *n*-хлоранилом [3, 4]. Второй способ представляется достаточно простым и удобным, а используемый *n*-хлоранил является вполне доступным соединением. Однако в работе [4] было показано, что процесс в зависимости от температуры реакции приводит к синтезу либо олигомеров, содержащих *n*-хлоранил в виде комплексов с аценафтиленильными группами полимерной цепи, либо к получению олигомеров с аценафтиленильными группами с образованием в процессе их синтеза значительного количества (до 85%) гель-фракции. Следует отметить, что хотя вышеупомянутые олигомеры с комплексными группами и способны к процессам пространственного структурирования с формированием трехмерных тепло- и термостойких полимеров, образующийся при этом тетрахлоргидрохинон, который трудно удалить из конечного полимера отформованного как правило в виде готового изделия, существенно ухудшает некоторые их свойства и усложняет сам процесс переработки олигомера в изделия.

В настоящей статье приведены результаты синтеза аценафтиленодержащих реакционноспособных олигофениленов, получаемых дегидрированием соответствующих аценафтенодержащих олигофениленов 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохиноном (ДДБ), применение которого в отличие от *n*-хлоранила позволило синтезировать первые из указанных олигофениленов с большим выходом и с высокой степенью конверсии аценафтиленильных групп в аценафтиленильные, причем в таких мягких условиях, при которых практически исключаются реакции пространственного структурирования за счет процессов димеризации, циклизации и полимеризации образующихся аценафтиленильных групп [5]. Полученные результаты согласуются с известными из органической химии данными о большей дегидрирующей активности ДДБ по сравнению с *n*-хлоранилом [6].

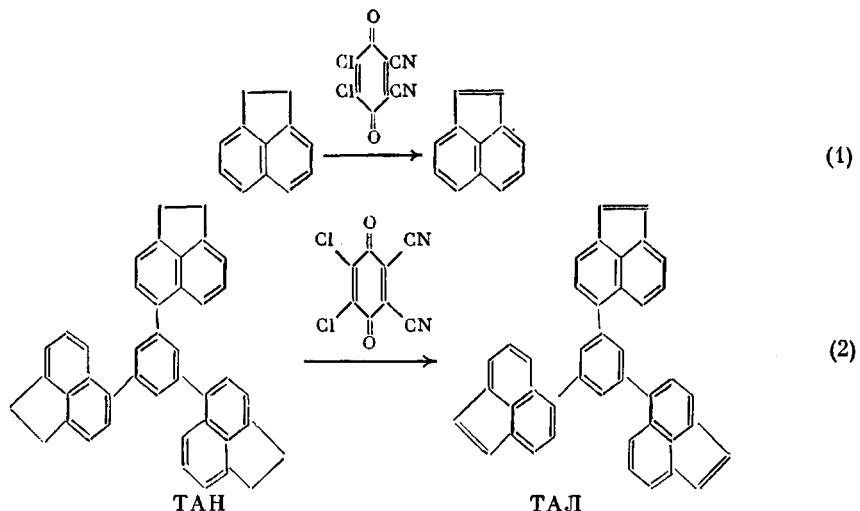
Таблица 1

Зависимость выхода аценафтилена от условий проведения реакции дегидрирования

Опыт, №	растворитель	Условия синтеза				Результаты синтеза		
		температура синтеза, °С	продолжительность, ч	количество ДДБ на 1 моль аценафтилена, моль/л	концентрация ДДБ в растворе, моль/л	количество аценафтиленовой фракции, %	содержание аценафтилена во фракции, %	выход аценафтилена, %
1	Бензол	80	6	1,0	0,9	37	75	28
2	»	80	6	1,0	0,4	43	85	36
3	»	80	6	1,2	0,4	44	95	42
4	»	80	6	1,2	0,1	47	100	47
5	»	20	6	1,2	0,1	63	8	5
6	»	20	24	1,2	0,1	50	40	20
7	»	80	4	1,2	0,1	59	73	38
8	Хлороформ	60	6	1,2	0,1	43	75	33
9	Тетрахлорэтан : бензол (1 : 1)	80	6	1,2	0,1	—	—	76
10	Тетрахлорэтан	80	6	1,2	0,1	—	—	99
11	»	80	1	1,2	0,1	—	—	29

Кроме того, в настоящей статье приводятся данные по синтезу олигофениленов на основе этилкеталей 4,4'-диацетилдифенилоксида, 5-ацетилаценафтилена и ацетофенона, содержащих в своем составе различное количество аценафтиленильных групп, что позволило исследовать некоторые свойства конечных полимеров, полученных на основе таких олигофениленов в зависимости от содержания в последних реакционных аценафтиленильных групп, определяющих густоту сетки конечных трехмерных полимеров.

Оптимальные условия превращения аценафтенильных групп олигофенилена в аценафтиленильные были определены с помощью модельных реакций — дегидрирования аценафтилена до аценафтилена и получения 1,3,5-триис-(5'-аценафтилил)бензола (ТАЛ) из 1,3,5-триис-(5'-аценафтилил)бензола (ТАН)



Условия проведения первой модельной реакции, т. е. условия превращения аценафтилена в аценафтилен (схема (1)), а также выход конечного продукта представлены в табл. 1. Выход аценафтилена определяли титрометрически на основе реакции аценафтиленовой двойной связи с уксусно-кислой ртутью по известной методике [7].

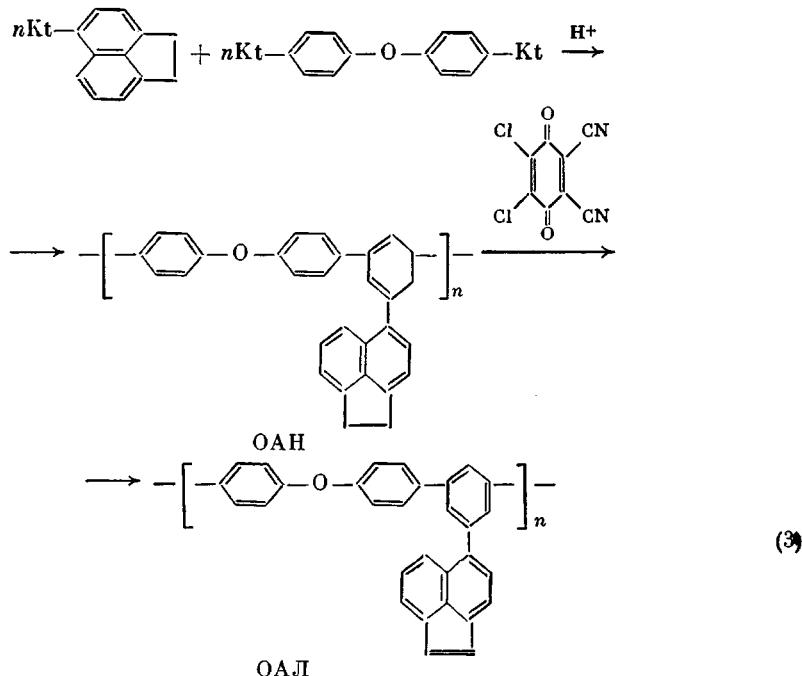
Как видно из табл. 1, использование тетрахлорэтана в качестве растворителя в некоторых условиях (опыт 10) приводит к образованию аценафтилена с практическим количественным выходом. В этих условиях, т. е. в

растворе тетрахлорэтана при 80° , была проведена другая модельная реакция — дегидрирование ТАН (схема (2)), в результате которой после хроматографического разделения выделили продукт реакции. В нем по данным титрования уксуснокислой ртутью произошла практически полная замена аценафтенильных групп на аценафтиленильные. Полученное соединение дает в масс-спектре молекулярный ион $M^+=528$, что соответствует молекулярной массе ТАЛ. В ИК-спектре продукта по сравнению со спектром ТАН исчезают полосы в области 2840 и 2930 см^{-1} , характерные для аценафтенильных групп [8], и возрастает интенсивность полосы поглощения при 1420 см^{-1} , характерной для аценафтиленового кольца [8]. Интенсивность этой полосы значительно превышает интенсивность полосы поглощения аценафтеновым кольцом, находящейся в той же области [8].

В ПМР-спектре продукта содержится сигнал 7,1 м. д., обусловленный протонами пятичленного цикла аценафтиленового кольца [9], и в то же время полностью отсутствует сигнал в области 3,4 м. д., характерный для аценафтенового кольца [9]. Исходя из изложенного выше, можно сделать вывод о том, что продукт модельной реакции дегидрирования (схема (2)) представляет собой практически чистый ТАЛ. Это соединение не удалось получить с количественным выходом, что можно объяснить, по-видимому, образованием плохо растворимых π-комплексов аценафтиленильных групп ТАЛ с ДДБ [10, 11], что приводит к некоторым потерям ТАЛ при его хроматографическом выделении.

В целом, однако, исходя из результатов обеих модельных реакций, в оптимальных условиях следует ожидать достаточно высокой степени превращения аценафтенильных групп олигофениленов в аценафтенильные, что позволит с высокой конверсией проводить процесс пространственного структурирования олигофениленов.

Синтез олигофениленов осуществляли в две стадии по следующей схеме:



Прежде всего, совместной полиликлоонденсацией эквимольных количеств этилкеталя 5-ацетилаценафтина (КАА) с этилкеталем 4,4'-диацетилдифенилоксида (КДДО) получали аценафтэнсодержащий олигофенилен (ОАН). Следует отметить, что формула ОАН в схеме (3) является идеализированной, так как в процессе полиликлоонденсации кроме тризамещен-

Таблица 2

Свойства ОАН (общей формулы (4)) и ОАЛ на их основе

Опыт, №	<i>x</i>	Выход	$\eta_{\text{пр}}$ (CHCl ₃ , 25°), дл/г	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	$\frac{D_{1420}}{D_{840}}$	Гель-фрак- ция *, %	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ (CHCl ₃ , 25°), дл/г	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	$\frac{D_{1420}}{D_{840}}$	Cl, %		Гель-фрак- ция *, %
											найдено	вычислено **	
ОАН													
1	0,00	85	0,11	125–130	0,13	4	—	—	—	—	—	—	—
2	0,25	92	0,11	130–135	0,15	2	90	0,13	165–185	0,21	3,1	4,5	100
3	0,50	91	0,10	135–145	0,16	2	90	0,12	210–225	0,36	5,0	7,5	100
4	0,75	97	0,10	145–160	0,20	2	91	0,14	Не плавится	0,53	4,7	9,7	100
5	1,00	90	0,11	145–160	0,18	2	90	0,13	Не плавится	0,63	9,3	11,4	100

* Определено после экстракции в CHCl₃ олигофенилена структурированного при 250°.

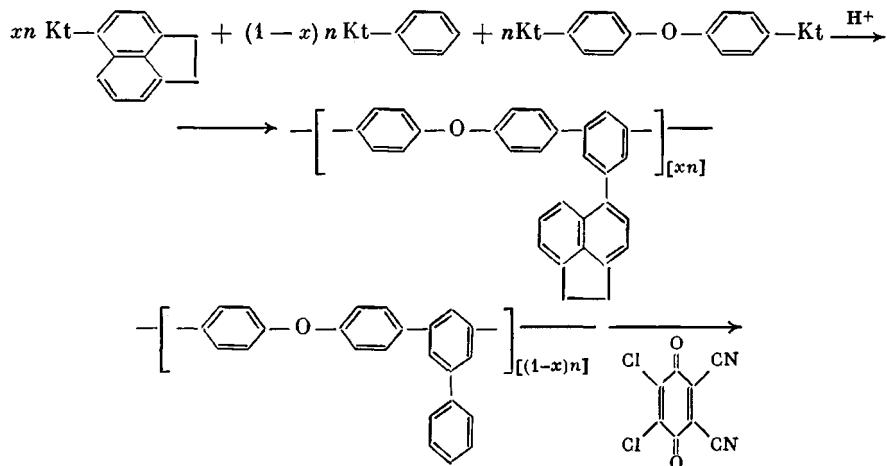
** Вычислено для элементарного звена олигофенилена, содержащего π-комpleксы с ДДБ.

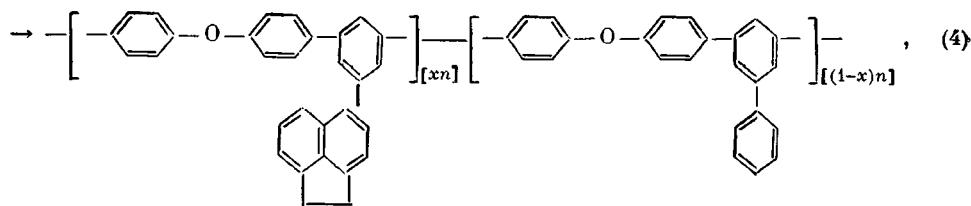
ных бензольных колец образуются, хотя и в небольшом количестве, β -метилхалконовые, поливиниленовые и другие дефектные фрагменты [12]. Далее, в оптимальных условиях, найденных на модельных реакциях, т. е. в среде тетрахлорэтана при 80° , ОАН обрабатывали ДДБ и получали олигофенилен с аценафтенильными фрагментами (ОАЛ). В табл. 2 (опыт 5) сопоставлены свойства ОАН и ОАЛ. У ОАЛ по сравнению с ОАН существенно увеличивается относительная интенсивность полосы 1420 cm^{-1} (по данным ИК-спектроскопии), что, как отмечено выше, подтверждает факт превращения аценафтенильных групп олигофенилена в аценафтенильные. Кроме того, в ПМР-спектре ОАЛ, как и у ТАЛ, практически полностью исчезает сигнал в области $3,4\text{ м. д.}$ и в то же время увеличивается относительная интенсивность сигнала при $7,1\text{ м. д.}$ по сравнению с ПМР-спектром ОАН, что также является подтверждением указанного превращения.

Однако ОАЛ, судя по наличию в нем Cl (табл. 2, опыт 5), содержит в своем составе ДДБ, вероятнее всего в виде π -комплексов с аценафтенильными группами [10, 11, 13, 14], чему не противоречат данные ИК-спектроскопии. Так, в спектре ОАЛ имеется полоса поглощения в области 2240 cm^{-1} , относящаяся к $C=N$ -группе ДДБ. Спектр 2,3-дихлор-5,6-дициангидрохинона имеет полосу поглощения при 2255 cm^{-1} . О подобном смешении в сопряженных системах относительно ароматических свидетельствуют и литературные данные [15]. В ИК-спектре ОАЛ появляется также полоса связей $C-Cl$ в области 735 cm^{-1} [15], характерная для ДДБ. Экстракция ОАЛ горячим этанолом приводит лишь к уменьшению содержания хлора в олигофенилене с 11,4 до 4,0%. Не исключено, что наличие остаточного хлора связано с возможным протеканием реакции ДДБ с макрорадикалами [16, 17], а также реакции Паттерно – Бюхи с образованием оксетанов [18].

С целью определения оптимальной температуры структурирования ОАЛ была исследована теплостойкость термообработанных образцов этих олигофениленов. На рис. 1 представлены деформационные кривые образцов ОАЛ, полученных по схеме (3) и структурированных при различных температурах. Здесь же приведена деформационная кривая образца ОАН термообработанного при 300° (кривая 1). Как видно, образец ОАЛ, структурированный при 250° (кривая 3), по своей теплостойкости не уступает образцу полимера, полученного полициклоценденсацией эквимольных количеств КДДО и этилового кетала ацетофенона (КА), структурированного при 450° [19], в то время как образец ОАН, термообработанный при 300° , начинает деформироваться уже при 100° .

Для исследования влияния количества аценафтенильных групп в олигофениленах на теплостойкость конечных полимеров, был получен ряд олигофениленов по схеме





где $x=0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$. $Kt=-C(O\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$.

Вначале были синтезированы ОАН с различным содержанием аценафтиенильных групп путем изменения соотношения исходных КАА и КА при сохранении эквимольного соотношения моно- и дифункциональных компонентов. Следует отметить, что формула ОАН в схеме (4), как и в схеме (3), идеализирована. Дегидрированием ДДБ аценафтиенильных групп ОАН получали ОАЛ.

В табл. 2 приведены свойства олигофениленов и конечных полимеров. При переходе в ряду ОАЛ от опыта 2 к опыту 5 резко увеличивается относительная интенсивность полосы 1420 см^{-1} , что связано с увеличением содержания аценафтиенильных групп. В ИК-спектрах всех ОАЛ содержатся полосы при 735 и 2240 см^{-1} , подтверждающие наличие в олигофениленах ДДБ, который содержится, по всей вероятности, в виде π -комплекса с аценафтиенильными группами, о чем свидетельствуют и результаты элементного анализа. У ОАЛ по сравнению с ОАН несколько возрастает вязкость и значительно увеличивается температура плавления, причем два последних ОАЛ в табл. 2 (опыты 4 и 5) вообще не плавятся. Тем не менее все олигофенилены с аценафтиенильными группами так же, как и аценафтиенильными, хорошо растворимы в диоксане, хлороформе, ДМФА, тетрахлорэтане и N-метилпирролидоне.

ОАЛ после прогревания при 250° в течение 4 ч, судя по результатам экстракции хлороформом, количественно переходят в трехмерный полимер.

Температура начала деформации образцов ОАЛ, структурированных при 250° , повышается со 120 до 230° (рис. 2) с ростом доли аценафтиенильных групп в исходных олигофениленах, что связано с увеличением густоты сетки в отверженном полимере. Таким образом, для получения конечных полифениленов на основе ОАЛ, обладающих наиболее высокой теплостойкостью, при прочих равных условиях следует использовать ОАЛ с максимальным содержанием аценафтиенильных групп.

Термостойкость всех ОАЛ, структурированных при 250° , не уступает термостойкости полимера марки «Кеталефен» (полифенилен на основе этилкеталей *n*-диацетилбензола и ацетофенона) [20]. Так, по данным динамического ТГА на воздухе, образцы полифениленов на основе ОАЛ при 400° теряют всего 3–5 % первоначального веса.

Таким образом, использование в качестве дегидрирующего агента ДДБ позволило получить ОАЛ достаточно простым способом. При этом следует отметить, что часть аценафтиенильных групп в ОАЛ находится, вероятно, в виде π -комплексов с ДДБ.

Структурированные образцы ОАЛ имеют высокие термические характеристики, свойственные другим полимерам этого типа [1, 2, 4, 19, 20].

Исходные вещества. Аценафтен имел $T_{\text{пл}}=93-94^\circ$ (по лит. данным [5] $T_{\text{пл}}=95^\circ$). ДДБ фирмы «Флюка», $T_{\text{пл}}=210-215^\circ$ [21]. ТАН синтезировали согласно методике [22]; $T_{\text{пл}}=295-296^\circ$ (из бензола) с разложением (по лит. данным [22] $T_{\text{пл}}=308^\circ$). Кетали ацетилароматических соединений получали, обрабатывая соответствующий кетон триэтилортотормиатом в среде абсолютного спирта в присутствии HCl [23]. КА – жидкость с $n_D^{20}=1,4769$ (по лит. данным [24] 1,4773). КАА – кристаллическое вещество с $T_{\text{пл}}=46,5-48,0^\circ$ (по лит. данным [3] $T_{\text{пл}}=46,5-48,0^\circ$). КДДО – жидкость с $n_D^{24}=1,5166$ (по лит. данным [25] 1,5140).

Реакция дегидрирования аценафтена. Дегидрирование аценафтена проводили по методике [6] в условиях, приведенных в табл. 1. Аценафтен-аценафтиленовую фракцию отделяли с помощью колоночной хроматографии (силикагель, тексан, $R_f=0,4$). Выход аценафтилена определяли по методу [7], который основан на титровании выделяющейся при взаимодействии аценафтилена с уксусной кислотой ртутью уксусной кислоты щелочью.

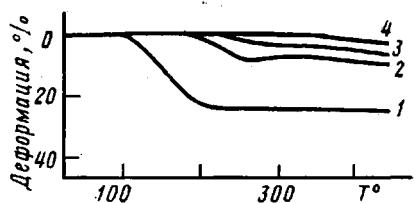


Рис. 1. Деформационные кривые (пластометр) ОАН (1) и ОАЛ (2-4), структурированных при 300 (1, 4), 200 (2) и 250° (3)

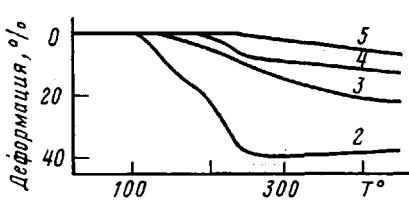


Рис. 2. Деформационные кривые (пластометр) ОАЛ, структурированных при 250°. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 2

ТАЛ. В колбу загружали 1,60 г (0,003 моля) ТАН и 90 мл тетрахлорэтана и при 80° перемешивали содержимое колбы до полного растворения тримера. Затем добавляли 2,45 г (0,0108 моля) ДДБ и продолжали перемешивание при той же температуре в течение 6 ч. После окончания синтеза содержимую колбы приливали 100 мл гексана и полученную смесь разделяли на хроматографической колонке (силикагель, бензол – гексан, 1 : 1, $R_f = 0,5$). Выход ТАЛ 44%. $T_{разл} = 240^\circ$. Вычислено, %: С 95,42; Н 4,58. C_4H_{24} . Найдено, %: С 94,30; Н 4,77.

ОАН. В колбу загружали 5,0 г (0,0125 моля) КДДО, 1,7 г (0,00625 моля) КАА, 1,3 г (0,00625 моля) КА и 30 мл абсолютного бензола. Через раствор при перемешивании пропускали ток сухого HCl (объемный расход 125 см³/мин) в течение 17 мин. Содержимое колбы выливали в этанол. Выпавший олигофенилен отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме. Меняя соотношение монофункциональных кеталей (табл. 2), аналогично получали и другие ОАН.

ОАЛ. К раствору ОАН в тетрахлорэтане при 80° и перемешивании добавляли ДДБ в таком количестве, чтобы на одну аценафтиленовую группу олигофенилена приходилось 1,2 молекулы тетразамещенного хиона, а концентрация последнего в растворе составляла 0,1 моль/л. Не прекращая перемешивания, выдерживали реакционный раствор при 80° в течение 6 ч, после чего выливали его в горячий этиловый спирт. Выпавший в осадок ОАЛ отфильтровывали, промывали горячим этанолом и сушили в вакууме.

Титрование щелочью уксусной кислоты, образующейся в ходе определения аценафтилена и ТАЛ, осуществляли на титрометрической установке Т-108.

ТАЛ, ОАН и ОАЛ термообрабатывали методом горячего прессования при удельном давлении 100 МН/м² в течение 1 ч, либо в атмосфере инертного газа в конденсационных пробирках в течение 4 ч.

Термомеханические испытания проводили на плоскостном пластометре ПП-1 [26] при удельной нагрузке 20 МН/м² и скорости нагревания 10 К/мин.

Для определения растворимой фракции термообработанные образцы подвергали 24-часовой экстракции в хлороформе в аппарате Сокслета.

ТГА осуществляли на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания 5 К/мин. ИК-спектры снимали на приборе UR-10, НМР-спектры – на приборе «Bruker WP-200-SY» (200,13 МГц). Масс-спектрометрические исследования проводили на приборе AEIMS-30.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тепляков М. М., Дмитренко А. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 88.
2. Тепляков М. М., Дмитренко А. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1128.
3. Михайлов В. Н., Дворикова Р. А., Тепляков М. М., Коршак В. В., Никонова С. Н., Голубенкова Л. И., Семерницкая М. Н., Денисова Л. Я. А. с. 994481 СССР // Chem. Abstrs. 1983. V. 98. № 26. Р. 216233Z.
4. Коршак В. В., Тепляков М. М., Ковалев А. И., Хотина И. А., Дворикова Р. А., Гильман Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 36.
5. Дащевский М. М. Аценафтен. М., 1966. С. 48, 9.
6. Braude E. A., Brook A. G., Linstead R. P. // J. Chem. Soc. 1954. Р. 3569.
7. Соловейчик Л. С., Николаева А. П. // Завод. лаб. 1957. Т. 23. № 8. С. 916.
8. Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds. V. 2: Data Table – Compounds A-B. 2nd ed, Cleveland, 1975. Р. 1.
9. Jones L. A., Watson R. // Canad. J. Chem. 1973. V. 51. № 11. Р. 1835.
10. Foster R. Organic Charge – Transfer Complexes. London; New York, 1969. Р. 204.
11. Mahr L., Kovacs G., Hardy G. // Magy Kem. Folyoirat. 1976. K82. № 12. Old. 567. // РЖХим. 1978. 4C122.
12. Тепляков М. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 348.
13. Slough W. // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. Р. 2360.
14. Tokito S., Tsutsui T., Saito S. // Polymer J. 1985. V. 17. № 8. Р. 962.
15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 378, 471.
16. Гавриленко И. Ф., Стефановская Н. Н., Тетерина М. П., Шиманко Н. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 3. С. 607.
17. Фомин Г. В., Блюменфельд Л. А., Сухоруков Б. И. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. № 5. С. 1199.

18. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. М., 1976. С. 307.
19. Коршак В. В., Тепляков М. М., Дворикова Р. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 279.
20. Тепляков М. М., Дмитренко А. В., Харьковская В. А., Полякова А. М., Тугов И. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1710.
21. Fluka Catalogue: Chemika-Biochemika, Switzerland, Buchs, 1988/89, № 16, S. 474.
22. Buu-Hoi N. P., Delcey M., Jacquignon P., Perin F. // J. Heterocycl. Chem. 1968, V. 5. № 2. P. 259.
23. Pfeiffer G. J., Adkins H. // J. Amer. Chem. Soc. 1931, V. 53, № 3. P. 1043.
24. Fuson R. C., Burness D. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1946, V. 68, № 7. P. 1270.
25. Коршак В. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 497.
26. Лиознов Б. С., Краснов А. П. Материалы и приборы для испытаний материалов. М., 1971. С. 96.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
23.06.89

M. M. Teplyakov, A. I. Kovalev, I. A. Khotina, V. V. Korshak

**SYNTHESIS OF POLYMERS ON THE BASIS
OF ETHYL KETALS OF 4,4'-DIACETYLDIPHENYL OXIDE
AND 5-ACETYLACENAPHTHENE AND THEIR DEHYDRATION
WITH 2,3-DICHLORO-5,6-DICYANE-1,4-BENZOQUINONE**

Summary

Oligophenylenes containing various amounts of acenaphthenyl groups have been synthesized by copolycondensation of ethyl ketals of 4,4'-diacetyldiphenyl oxide, 5-acetylacenaphthene and acetophenone. Their treatment with 2,3-dichloro-5,6-dicyane-1,4-benzoquinone (DDQ) in conditions found in model reactions of dehydration of acenaphthene to acenaphthylene and transformation of 1,3,5-tris-(5'-acenaphthenyl)benzene into 1,3,5-tris-(5'-acenaphthylene)benzene results in formation of oligophenylenes containing acenaphthylene groups (OAL), some fraction of these groups apparently exists in the form of π -complexes with DDQ. Some thermal characteristics of OAL samples structurized at 200-300° are presented.