

УДК 541.64:543.422.25

# ПРОТОННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСТВОРАХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ МЕЗОГЕННЫЕ ЗВЕНЬЯ, РАЗДЕЛЕННЫЕ РАЗВЯЗКАМИ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНЫ<sup>1</sup>

© 1998 г. Е. Р. Гасилова, С. С. Скороходов, З. А. Удалова,  
В. А. Шевелев, С. Я. Френкель

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 13.04.98 г.

Принята в печать 03.06.98 г.

С помощью двухимпульсной ( $90^\circ - t - 180^\circ$ ) и многоимпульсной ( $90_x^\circ - t - 180_y^\circ - \Delta t - 180_y^\circ - \Delta t \dots$ ) последовательностей радиочастотных импульсов изучена спин-спиновая протонная магнитная релаксация в дейтерохлороформе двух ЖК-полиэфиров, содержащих в основной цепи звенья фумароил-бис-4-оксибензоата, разделенные метиленовыми развязками  $(\text{CH}_2)_6$  и  $(\text{CH}_2)_{10}$ . Определены параметры обмена звеньев полимера между кластером и изотропным раствором: времена жизни, населенности состояний и разности значений локального магнитного поля. Установлено влияние ММ полимера, длины развязки, концентрации полимера в растворе и температуры на параметры обмена.

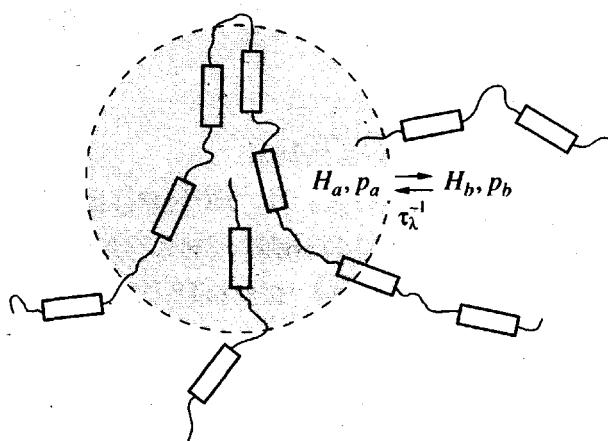
## ВВЕДЕНИЕ

ЖК-полимеры, содержащие в повторяющемся звене фрагмент мезоген–развязка, можно подразделить на полимеры с жесткими мезогенными звеньями, разделенные гибкими развязками в основной цепи (ЖГ–ЖК-полимеры), и гребнеобразные ЖК-полимеры, в которых или ЖГ-фрагмент находится в боковом радикале, или длина гибких боковых радикалов достаточна для самоупорядочения. До сих пор основная часть работ, посвященных исследованию растворов ЖК-полимеров, содержащих фрагменты мезоген–развязка, была посвящена изучению растворов гребнеобразных ЖК-полимеров [1, 2]. Однако в последнее время стали появляться и работы, в которых исследуются и растворы ЖГ–ЖК-полимеров [3–6]. В концентрированных растворах обоих типов ЖК-полимеров образуются ассоциаты. Действительно, исследования диэлектрической релаксации в растворах гребнеобразных ЖК- [7] и ЖГ–ЖК-полимеров [5] показали существование области ре-

лаксации дипольной поляризации с высокой энергией активации порядка 100 кДж/моль, не свойственной молекулярным растворам. Этот процесс связан с заторможенной подвижностью звеньев полимеров в долгоживущих кластерах.

В предыдущем нашем исследовании магнитной релаксации растворенного ЖГ–ЖК-полимера [6] наблюдали необычную колоколообразную форму затухания поперечной намагниченности (ЗПН) протоков и зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от временной задержки в многоимпульсной последовательности Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG). Данные явления могут быть связаны [8–10] с обменом звеньев полимера между состояниями, отличающимися по подвижности, населенности и по значениям локальных магнитных полей (т.е. химическим сдвигом  $\delta\omega = \gamma(H_a - H_b)$ , где  $\gamma$  – гидромагнитное отношение,  $H_a - H_b$  – разность значений локальных магнитных полей состояний). В работе [6] нами было сделано предположение, что обмен происходит между кластером и изотропным раствором (рис. 1).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32658).



**Рис. 1.** Модель обмена звеньев полимера между кластером и изотропным раствором:  $p_a$  и  $p_b$  – насыщенности состояний в кластере ( $a$ ) и изотропном растворе ( $b$ ),  $(p_a + p_b = 1)$ ,  $H_a$  и  $H_b$  – магнитные поля,  $1/\tau_\lambda$  – скорость обмена.

Образование ассоциатов в растворах ЖГ–ЖК-полимеров может быть связано как с различным качеством растворителя для жесткого и гибкого фрагментов макроцепи, так и с предпереходными явлениями, имеющими место в изотропной фазе низко- и высокомолекулярных жидкых кристаллов [11–13]. Предпереходные явления встречаются и в изотропной фазе кристаллизующихся молекул, но в очень узком по сравнению с жидким кристаллом интервале температур [14]. Согласно модели Ландау–de Gennes, в изотропной фазе жидких кристаллов существует широкая предпереходная область (простирающаяся выше температуры изотропизации на десятки градусов), и это связано с тем, что переход ЖК → изотроп – слабый переход первого рода.

Исследование условий образования ассоциатов в растворах ЖГ–ЖК-полимеров важно с точки зрения изучения генезиса формирования ЖК-структуры на локальном уровне. Поскольку известно [15, 16], что ММ полимера и длина развязки играют активную роль в реализации ЖК-состояния, в этой связи нас интересовал вопрос об их влиянии на кинетику кластерообразования. Таким образом, целью настоящего исследования являлось выяснение влияния длины развязки и молекулярной массы ЖГ-полиэфиров на кинетику межмолекулярного обмена (клuster ⇌ изотропный раствор) с помощью анализа данных спин-спиновой протонной релаксации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезировали полимеры, содержащие фумароилоксибензоатные звенья с гексаметиленовой

$X = (\text{CH}_2)_6$  и декаметиленовой развязками  $X = = (\text{CH}_2)_{10}$  (Ф-6 и Ф-10 соответственно). Структурная формула фрагмента цепи исследованных полимеров приведена ниже.



Соответствие структурной формуле было подтверждено спектрами протонного магнитного резонанса растворов в дейтерированном хлороформе, которые регистрировали на спектрометре "Bruker AC-200" на частоте ядерного магнитного резонанса 200 МГц. Полимеры получали методом безакцепторной поликонденсации, основные принципы синтеза описаны в работах [17, 18]. Данные полимеры, как известно [18], в конденсированном состоянии обладают мезоморфизмом.

Исследовали образцы полимеров различной ММ. Характеристическая вязкость  $[\eta]$  в хлороформе при 23°C составляет 1.10, 0.74 и 0.47 дL/g для Ф-6 и 1.10 дL/g для Ф-10.

Изучали спин-спиновую протонную магнитную релаксацию растворов Ф-6 и Ф-10 в дейтерированном хлороформе на релаксометре РРП-1 производства СКБ "Нефтехимавтоматика". Частота ядерного магнитного резонанса 16 МГц. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 1^\circ$ . Время "парализации" приемника 10 мкс, длительность 90°-го импульса 2.7 мкс. ЗПН измеряли как с помощью двухимпульсной последовательности Хана  $90^\circ - t - 180^\circ$ , так и с помощью последовательности CPMG  $90_x^\circ - t - 180_y^\circ - \Delta t - 180_y^\circ - \Delta t - 180_y^\circ \dots (\Delta t = 2t)$ . Данная многоимпульсная последовательность применяется для исключения дополнительного затухания, вызванного самодиффузией в градиенте внешнего магнитного поля и(или) химическим обменом (т.е. обменом между состояниями с различными локальными магнитными полями). При обмене спинов между подсистемами, отличающимися локальной подвижностью и(или) значениями локального магнитного поля как форма ЗПН, измеренного с помощью последовательности  $90^\circ - t - 180^\circ$  [8], так и зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от  $\Delta t$  [9] могут быть чувствительны к обмену. (Результаты работ [8–10] подробнее будут изложены ниже, где они будут использованы для определения параметров обмена.)

Исследовали растворы полимеров в дейтерированном хлороформе в диапазоне концентраций 8–20 мас. %. Относительная погрешность измерения времен  $T_2$  зависит от концентрации полимера

в растворе  $c$  и составляет 5% для  $c = 20$  мас. % и 12% для  $c = 8$  мас. %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены примеры ЗПН для растворов Ф-6 ( $[\eta] = 0.74$  и  $1.10$  дл/г), и Ф-10 ( $[\eta] = 1.1$  дл/г) в дейтерированном хлороформе. Концентрации полимеров в растворе 12 мас. %. Использована многоимпульсная последовательность с временной задержкой  $t = 1$  мс. При температуре  $30^\circ\text{C}$  ЗПН экспоненциальны, описываются уравнением  $A(t)/A_0 = \exp(-t/T_2)$  ( $A$  и  $A_0$  – соответственно амплитуды поперечной намагниченности в текущий и нулевой моменты времени).

Как видно на рис. 2, рост ММ полимера и уменьшение длины связки приводят к сокращению времени  $T_2$ , что свидетельствует об увеличении времени корреляции сегментальной подвижности. Интересно, что с понижением температуры появляется быстроспадающий компонент и ЗПН начинает описываться суммой двух экспонент:  $A(t)/A_0 = p_a \exp(-t/T_{2a}) + p_b \exp(-t/T_{2b})$ , где величины  $p_a$  и  $p_b$  представляют собой населенности подсистем  $a$  и  $b$ ,  $p_a + p_b = 1$ . (На рис. 2 подобные ЗПН демонстрируются для раствора Ф-6,  $[\eta] = 0.74$  дл/г при  $-20^\circ\text{C}$ .) Быстrozатухающий компонент отражает заторможенную подвижность звеньев в кластерах. Возникновение его связано с тем, что при понижении температуры время жизни ассоциатов становится больше, чем  $T_2$ . Ниже мы подтверждим это на основе анализа сделанных оценок кинетики обмена.

На рис. 3 изображены ЗПН раствора Ф-10 при  $30^\circ\text{C}$ , измеренные с помощью двухимпульсной последовательности. Подобно тому, что мы наблюдали в работе [6] для растворов Ф-6, ЗПН в области температур выше комнатной приобретает необычный (по крайне мере для изотропных растворов полимеров) колоколообразный вид. Колоколообразная форма ЗПН наблюдается в растворах всех изученных полимеров при температурах выше комнатной. Подобные формы ЗПН могут иметь место в случае так называемого химического обмена [8], под которым подразумевается обмен звеньев макромолекул между окружениями, отличающимися значениями локального магнитного поля  $H$ .<sup>2</sup> Поскольку формулы

<sup>2</sup> Самодиффузия макромолекулы как целого в неоднородном внешнем магнитном поле в принципе тоже приводит к колоколообразной форме ЗПН, но наблюдать ее можно при достаточно больших импульсных градиентах магнитного поля 30 Тл/м. В нашем магните постоянный градиент магнитного поля составлял 0.003 Тл/м, что явно недостаточно для наблюдения влияния поступательной подвижности макромолекулы как целого на ЗПН.

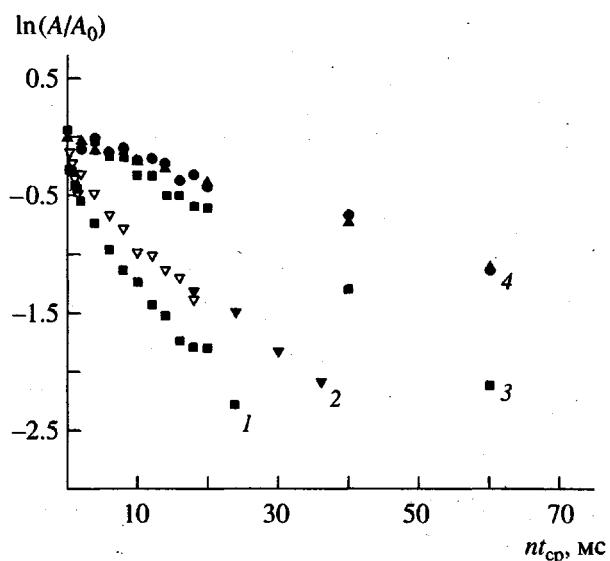


Рис. 2. Кривые ЗПН, полученные с помощью многоимпульсной последовательности CPMG при  $\Delta t = 2$  мс, измеренные при  $-30$  (1),  $-20$  (2) и  $+30^\circ$  (3, 4) для растворов Ф-6 (1–3) и Ф-10 (4)  $[\eta] = 0.7$  (1, 2) и  $1.1$  дл/г (3, 4). Данные для раствора Ф-6  $[\eta] = 0.7$  дл/г при  $30^\circ\text{C}$ , совпадающие с кривой 4, опущены. Растворитель – дейтерированный хлороформ, концентрация полимеров 12 мас. %.

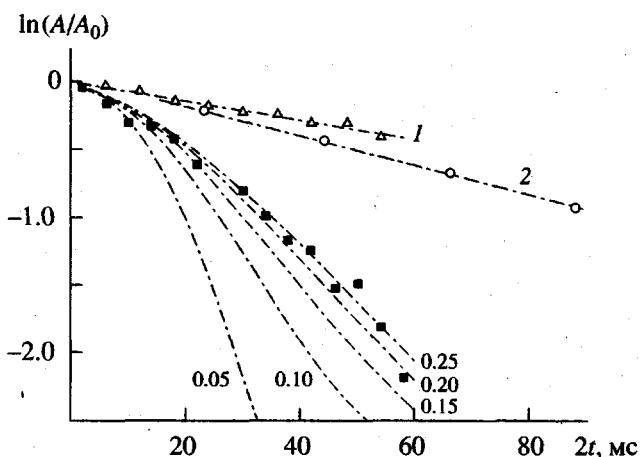


Рис. 3. Кривые ЗПН раствора Ф-10  $[\eta] = 1.1$  дл/г при  $30^\circ\text{C}$ ,  $c = 12$  мас. %, измеренные с помощью двухимпульсной (темные точки) и многоимпульсной (светлые) последовательностей при  $t_{48} = 6$  (1) и  $22$  мс (2). Штриховые кривые – результат подгонки ЗПН, измеренной с помощью двухимпульсной последовательности, по формулам работы [8]; цифры у кривых – населенность одного из состояний, единственного параметра подгонки, после того, как значения  $\tau_\lambda$  и  $B$ , полученные в результате обработки по способу, описанному в работе [9], подставлены в формулы из работы [8].

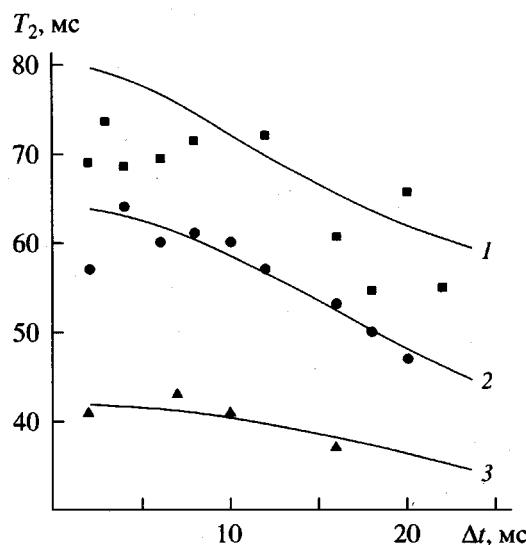


Рис. 4. Зависимость скорости спин-спиновой релаксации от временной задержки в последовательности CPMG для растворов Ф-6  $[\eta] = 0.7$  дл/г при  $30^\circ\text{C}$  с  $c = 9$  (1), 13 (2) и 20 мас. % (3) в дейтерированном хлороформе.

ЗПН в случае химического обмена содержат слишком много неизвестных (населенности состояний, времена жизни и времена спин-спиновой релаксации компонент, а также величину хим. сдвига), их не применяют для оценки параметров обмена. Однако мы все-таки используем эти формулы ниже, подставив в них значения величин, полученных при анализе данных многоимпульсного эксперимента. Таким путем будет сделана оценка долей соответствующих компонент, времен жизни и химического сдвига.

На рис. 3 в полулогарифмических координатах представлены данные о ЗПН, измеренные с по-

Параметры обмена протонной намагниченности в растворах ЖГ-ЖК-сополиэфиров (растворитель – дейтерированный хлороформ)

Полимер	$[\eta]$ , дл/г	$c$ , мас. %	$T_{20}$ , мс	$\tau_\lambda$ , мс	$p_a$	$1/\tau_\lambda$ , $\text{s}^{-1}$	$\delta\omega/2\pi$ , Гц
Ф-6	0.5	17	100	15	0.16	67	25
	0.7	9	80	7	0.08	170	20
	0.7	13	64	14	0.15	70	23
	0.7	20	42	25	0.90	50	29
	1.1	8	55	15	0.49	67	21
Ф-10	0.9	12	85	8	0.25	125	16
	1.1	8	83	6	0.11	167	23
	1.1	12	61	10	0.21	100	20

мошью многоимпульсной последовательности при разных временных задержках. Как видно, наклон прямых зависит от  $\Delta t$ . Эта закономерность характерна для всех исследованных растворов Ф-10 и Ф-6 в области температур выше комнатной (за исключением Ф-6 с наибольшей характеристической вязкостью 1.1 дл/г, для которого удалось наблюдать данную зависимость только в наиболее разбавленном растворе,  $c = 8\%$ ).

Зависимости  $T_2$  от  $\Delta t$  приведены на рис. 4 для растворов Ф-6 характеристической вязкости 0.74 дл/г для концентраций 9, 13 и 20 мас. %. Для их описания воспользуемся результатами работы [9], согласно которым для быстрого обмена между состояниями, отличающимися только значениями локальных магнитных полей, зависимость  $T_2$  от  $\Delta t$  должна в широком диапазоне изменения  $\Delta t/\tau_\lambda$  описываться формулой

$$1/T_2 = 1/T_{20} + B\tau_\lambda F(\tau_\lambda), \quad (1)$$

где  $B = p_a p_b (\delta\omega^2)$ ;  $F(\tau_\lambda) = 1 - (2\tau_\lambda/\Delta t) \text{th}(\Delta t/2\tau_\lambda)$ ,  $\tau_\lambda$  – время жизни;  $\delta\omega$  – хим. сдвиг;  $T_{20}$  – время спин-спиновой релаксации, не искаженное обменом (значение которого достигается при  $\Delta t \rightarrow 0$ ).

Согласно работе [9], процедура подбора параметров состоит в построении зависимостей  $1/T_2$  от  $F(\tau_\lambda)$ . При правильном выборе величин  $\tau_\lambda$  и  $B$  данные зависимости должны представлять собой прямые с наклоном  $B\tau_\lambda$  и отрезком  $1/T_{20}$ , отсекаемым на оси ординат при  $\Delta t = 0$ . Критерием правильности выбора величин  $\tau_\lambda$  и  $B$  является величина минимальной дисперсии экспериментальных точек по отношению к прямой, построенной по методу наименьших квадратов.

Результаты подгонки параметров  $\tau_\lambda$  и  $T_{20}$  представлены в таблице как для экспериментальных

данных, показанных на рис. 3, так и для аналогичных зависимостей  $T_2$  от  $\Delta t$  для растворов других полимеров. На рис. 3 штриховыми линиями показаны кривые, соответствующие расчетам по работе [9] с использованием указанных в таблице параметров.

Температурные зависимости времен  $T_2$  представлены на рис. 5. В области низких температур время  $T_2$  определяли по начальному наклону ЗПН, в области высоких температур использовали значение  $T_{20}$ . Видно, что для растворов Ф-6 указанные зависимости выходят на насыщение с повышением температуры, что, как известно [19, 20], указывает на наличие неусредняемых движением магнитных диполь-дипольных взаимодействий. Подобный эффект наблюдается в высокоэластическом состоянии полимерных сеток [21] или в набухших гелях [20]. Он вызван локальной анизотропией подвижности цепей из-за ограничений, накладываемых узлами. В растворах ЖГ-ЖК-полимеров насыщение температурной зависимости  $T_2$ , по-видимому, связано с анизотропией подвижности звеньев в пределах кластеров.

Параметр  $B$  также определен из анализа зависимостей  $T_2$  от  $\Delta t$ , но сам по себе он малоинформативен, поскольку содержит две неизвестные величины – населенность состояний и хим. сдвиг. Однако можно подставить величины  $\tau_\lambda$ ,  $T_{20}$  и  $B$ , определенные с помощью процедуры, описанной в работе [9], в формулы, содержащиеся в статье [8]. Тогда оказывается, что для описания колоконообразной формы ЗПН в этих формулах достаточно варьировать только один подгоночный параметр – населенность одного из состояний или величину хим. сдвига. Результаты подгонки для различных величин  $p$  показаны на рис. 3. Видно, что формулы, содержащиеся в работе [8] с подставленными в них параметрами, полученными по выражению (1), достаточно хорошо описывают форму ЗПН. Значение подгоночного параметра  $p$  находили с помощью процедуры статистического анализа разницы эксперимента и расчетной кривой.

Используя параметры  $B$  и  $p$ , можно определить величины хим. сдвига по формуле  $\delta\omega = (B/p(1-p))^{1/2}/2\pi$ . Значения  $\delta\omega$  также представлены в таблице, из которой следует, что хим. сдвиг увеличивается с концентрацией и ММ полимера. Из данных этой таблицы видно также, что обмен действительно является быстрым (скорость обмена  $1/\tau_\lambda$  больше, чем величина хим. сдвига). Следовательно, условие применимости формулы, взятой из работы [9], выполняется.

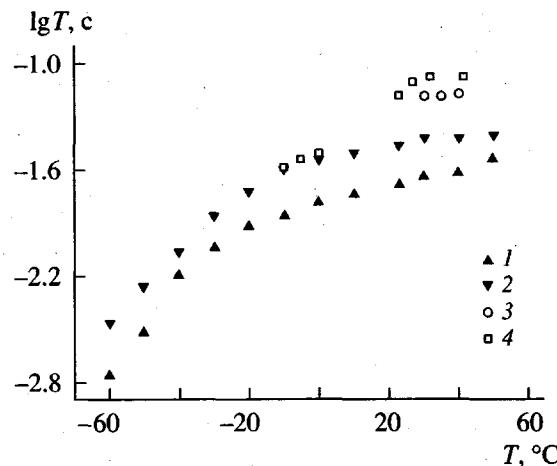


Рис. 5. Температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации растворов Ф-6 (1, 2) и Ф-10 (3, 4).  $[\eta] = 0.7$  (1, 2), 1.1 (3) и 0.9 дЛ/г (4);  $c = 20$  (1), 13 (2) и 12 мас. % (3, 4). Растворитель – дегидрированный хлороформ.

Как отмечалось выше, время жизни увеличивается с концентрацией, что свидетельствует о межмолекулярном характере обмена. Повышение ММ полимера при неизменности концентрации также приводит к замедлению обмена (таблица), что связано с ростом степени перекрывания макромолекулярных клубков. Сравнивая величины  $\tau_\lambda$  растворов Ф-6 и Ф-10  $[\eta] = 1.1$  дЛ/г одинаковой концентрации  $c = 8$  мас. %, приходим к выводу, что увеличение длины связки, и следовательно, гибкости полимерной цепи приводит к ускорению обмена.

Знание  $\tau_\lambda$  необходимо при анализе данных динамических методов с целью получения достоверной информации. Действительно, в общем случае результат зависит от соотношения времени жизни и времени наблюдения  $t_{obs}$ . Если  $\tau_\lambda \gg t_{obs}$ , то должны быть два процесса, отражающие динамику каждой из подсистем (кластера и изотропного раствора). Если  $\tau_\lambda \ll t_{obs}$ , то должен наблюдаться один промежуточный релаксационный процесс. При  $\tau_\lambda \approx t_{obs}$  результаты наиболее искажены обменом, однако такой случай как раз и является наиболее информативным для определения скорости обмена. Исходя из этих позиций, обратимся к анализу результатов.

1. В случае применения многоимпульсной последовательности СРМГ, усредняющей диполь-дипольные взаимодействия, ЗПН зависит от соотношения  $\Delta t/\tau_\lambda$ . Как следует из данных таблицы, в рассматриваемых системах  $\Delta t \approx \tau_\lambda$ . Действительно, именно благодаря тому, что времена жизни

обменивающихся состояний попали в миллисекундный интервал изменения  $\Delta t$ , нам и удалось оценить  $\tau_\lambda$ .

2. При измерении спин-спиновой релаксации с помощью двухимпульсной последовательности  $90^\circ - t - 180^\circ$  за время  $t_{obs}$  можно принять величину  $T_2$ . Как следует из таблицы, при  $30^\circ\text{C}$   $T_{20} \gg \tau_\lambda$ . Таким образом, при применении данной двухимпульсной последовательности обмен при температурах выше комнатной является быстрым. При понижении температуры время  $T_2$  уменьшается быстрее, чем  $\tau_\lambda$ . Действительно, как показано в предыдущей работе [6], энергия активации времени жизни равна 20 кДж/моль. Исходя из этого, следует ожидать, что при  $-20^\circ\text{C}$   $\tau_\lambda \approx 70$  мс. При данной температуре величина  $T_2$ , определенная по спаду ЗПН в  $e$  раз, равна 20 мс. Таким образом, при  $-20^\circ\text{C}$  выполняется случай медленного обмена, что и приводит к появлению быстропадающего компонента ЗПН, обусловленного заторможенной подвижностью звеньев в кластерах.

3. Очевидно, что в случае химического обмена следует учитывать и отношение  $1/\tau_\lambda$  к  $\delta\omega/\pi$ . В работе [8] на основе решения уравнений Bloch показано, что максимальное влияние химического обмена, приводящее к дополнительному затуханию поперечной намагниченности, должно наблюдаться при  $1/\tau_\lambda \approx \delta\omega/\pi$ . Из таблицы следует, что  $1/\tau_\lambda > \delta\omega/\pi$ , т.е. химический обмен является быстрым. Как известно [9], при исследовании химического обмена в низкомолекулярных соединениях методом ЯМР применение многоимпульсной последовательности CPMG позволяет изучить более быстрый химический обмен, чем обычно исследуется с помощью ЯМР-спектроскопии. И в нашем случае в спектрах ЯМР высокого разрешения растворов ЖК-полимеров также не наблюдаются порознь сигналы поглощения от протонов в кластере и изотропной фазе, т.е. аномалий, связанных с обменом, в спектрах ЯМР высокого разрешения не фиксируется.

4. На основании полученных параметров обмена можно объяснить и появление дополнительного релаксационного процесса с необычно большой для изотропных растворов энергией активации 100 кДж/моль по данным диэлектрической релаксации в растворах Ф-6 [5]. В диэлектрической релаксации временем наблюдения является время релаксации дипольной поляризации  $\tau_d = 1/2\pi\nu$ , где  $\nu$  – частота переменного электрического поля, изменявшаяся в пределах  $10^3 - 10^8$  Гц. Таким образом, значение  $\tau_d \ll \tau_\lambda$ , т.е. действительно дол-

жен наблюдаваться процесс релаксации дипольной поляризации, связанный с заторможенной подвижностью звеньев внутри долгоживущих кластеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shtennikova I.N. // Liquid Crystalline Polymers / Ed by Plate N.A. New York: Plenum Press, 1993. P. 73.
2. Plate N.A., Shibaev V.P. Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. New York: Plenum Press, 1987.
3. Цветков Н.В., Зуев В.В., Ксенофонтов И.В., Диценко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1840.
4. Капралова В.М., Гиндин В.А., Зуев В.В., Колывцов А.И., Скороходов С.С., Хачатуров А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 921.
5. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Гасилова Е.Р., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 60.
6. Gasilova E.R., Frenkel S.Ya., Zuev V.V. // Polymer (in press).
7. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2122.
8. Woessner D.E. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 1. P. 41.
9. Luz Z., Meiboom S.J. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 2. P. 1587.
10. Allerhand A., Gutowsky H.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 7. P. 2115.
11. De Gennes P.-G. Physics of Liquid Crystals. London: Oxford Univ. Press, 1974.
12. Chandrasekhar S. Liquid Crystals. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1977.
13. Rumtsev E.I., Polushin S.G., Tarasenko K.N., Barmatov E.B., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 6. P. 777.
14. Frenkel Ya. I. Kinetic Theory of Liquids. Leningrad: Nauka, 1975.
15. Ciferri A. // Polymer Liquid Crystals / Ed. by Ciferri A. New York: Acad. Press, 1982. P. 63.
16. Spiess H.W. // Adv. Polym. Sci. 1985. V. 66. P. 23.
17. Zuev V.V., Skorokhodov S.S. // Polymer. 1990. V. 35. P. 102.
18. Bilibin A.Yu., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 9. P. 601.
19. Fedotov V.D. Schneider H. Structure and Dynamics of Bulk Polymers by NMR-methods. Berlin: Springer-Verlag, 1989.

20. Готлиб Ю.Я., Лифшиц М.И., Шевелев В.А., Литшанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
21. Гасилова Е.Р., Шевелев В.А., Иванова В.Н., Биценко М.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2013.

## Proton Magnetic Relaxation in Solutions of Liquid-Crystalline Polyesters with Backbone Containing Mesogenic Fragments Separated by Spacers of Various Lengths

E. R. Gasilova, S. S. Skorokhodov, Z. A. Udalova, V. A. Shevelev, and S. Ya. Frenkel'

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—The spin–spin proton magnetic relaxation in deuteriochloroform solutions of two liquid-crystalline (LC) polyesters with backbone containing fumaroyl-bis-4-hydroxybenzoate fragments separated by methylene spacers  $(\text{CH}_2)_6$  and  $(\text{CH}_2)_{10}$  was studied using two-pulse( $90^\circ - t - 180^\circ$ ) and multipulse ( $90_x^\circ - t - 180_y^\circ - \Delta t - 180_y^\circ - \Delta t \dots$ ) probing sequences. The parameters of the polymer unit exchange between clusters and isotropic solution are determined, including lifetimes, populations of state, and differential local magnetic field strengths. It was established that the exchange parameters depend on the molecular mass of the polymer, the spacer length, the polymer concentration in solution, and the temperature.