

УДК 541.64:539.199

В. А. Тюрин, А. И. Маклаков

**АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ
ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛСЕБАЦИНАТА В ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ОБРАЗЦАХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Одноосная вытяжка образцов ПВХ,oplastифицированного ди-2-этилгексилсебацинатом, затормаживает молекулярную подвижность пластификатора, вызывая ее анизотропию. Это приводит к усложнению формы затухания поперечной ядерной намагниченности, увеличению скорости релаксации медленно затухающей компоненты $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta')$ и появлению зависимости от угла θ' между осью вытяжки и вектором постоянного магнитного поля H_0 . Второй момент части диполь-дипольного взаимодействия, усредняемой вращением молекулы вокруг оси, перпендикулярной главной, с увеличением λ меняет характер зависимости от θ' на противоположный.

Для изучения молекулярной подвижности в ориентированных сложных полимерных композициях широко применяется метод импульсного ЯМР [1–4]. Так, в работе [4] была получена информация о поведении молекул растворителей C_6F_6 и $n-C_{16}H_{34}$ в ориентированной матрице натурального *цис*-полиизопрена. В частности, отмечено появление резко анизотропного характера движения молекул низкомолекулярного вещества при небольших деформациях матрицы полимера. Однако поведение практически важных молекул пластификатора в матрице полимеров изучено недостаточно [5, 6]. В связи с этим цель настоящей работы — исследование молекулярной подвижности пластификатора в ориентированной матрице ПВХ.

Исследовали ПВХ марки С-70,oplastифицированный ди-2-этилгексилсебацинатом (ДОС) квалификации х. ч., весовая концентрация которого в системе составляла 59%. Исходные образцы приготовлены вальцеванием на лабораторных вальцах при 160° в виде пластин. Остальные условия изготовления и термостабилизирующие добавки те же, что и в работе [6]. Образцы для ЯМР-измерений готовили по методике, аналогичной описанной в работе [4]. Исследовали образцы с кратностями вытяжки $\lambda=1; 1.5; 2; 2.5$ и 3, которые в дальнейшем будут именоваться образец 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно. Регистрировали затухание поперечной ядерной намагниченности (ЗПН) при значениях θ' в интервале 0–90°. Измерения проводили при комнатной температуре методом Хана на лабораторном релаксометре ЯМР [7].

ЗПНoplastифицированного ПВХ можно аппроксимировать суммой трех компонентов [6]. В наиболее медленно релаксирующем компоненте дают вклад протоны молекул пластификатора. Протоны макромолекул полимера обусловливают два других, более быстро релаксирующих компонента, которые в данной работе рассматриваться не будут.

ЗПН пластификатора образца 1 экспоненциально и не зависит от θ' . ЗПН пластификатора образцов 2–5 двухкомпонентно. Его можно аппроксимировать выражением

$$A_2(\lambda, \theta', t) = A_{02a}(\lambda, \theta') \exp[-t/T_{2a}(\lambda, \theta')] + \\ + A_{02b}(\lambda, \theta') \exp[-t^2/T_{2b}^2(\lambda, \theta')], \quad (1)$$

где $T_{2a}(\lambda, \theta')$ — время релаксации медленно затухающего экспоненциального компонента a ; $T_{2b}(\lambda, \theta')$ — время релаксации быстро затухающего гауссова компонента b .

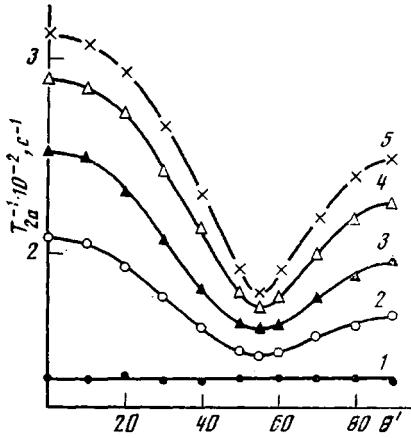


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $T_{2a}^{-1}(\theta')$ образцов 1–5

Рис. 2. Зависимости внутримолекулярного второго момента молекулы ДОС твердой решетки ' $\sigma_T^2(\varepsilon, \theta')$ ' при $\varepsilon=10$ (2), 1000 (3), ∞ (4) и вращающейся молекулы ' $\sigma_{\parallel}^2(\varepsilon, \theta')$ ' при $\varepsilon=10$ (2'), 1000 (3'), ∞ (4'). Прямые 1 и 1' соответствуют значениям ' σ_T^2 ' и ' σ_{\parallel}^2 ' в изотропном случае

Рис. 3. Зависимости $T_{2a}^{-1}(3, \theta')/T_{2a}^{-1}(3, M)$ (1), $T_{2a}^{-1}(1,5, \theta')/T_{2a}^{-1}(1,5, M)$ (2), $m\sigma_{\perp}^2(20, \theta')$ (3), $m\sigma_{\perp}^2(1,2; \theta')$ (4), $n\sigma_{\parallel}^2(20, \theta')$ (5) и $n\sigma_{\parallel}^2(1,2; \theta')$ (6)

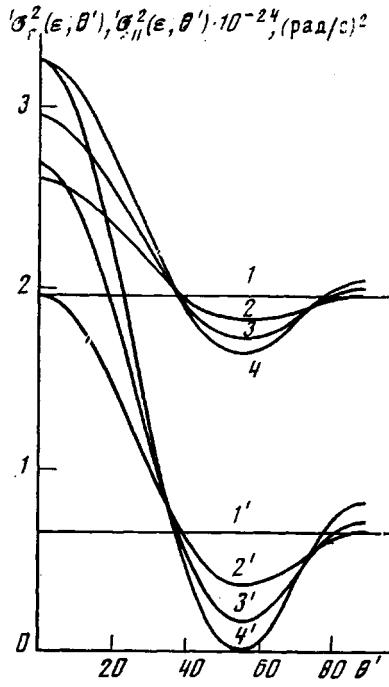


Рис. 2

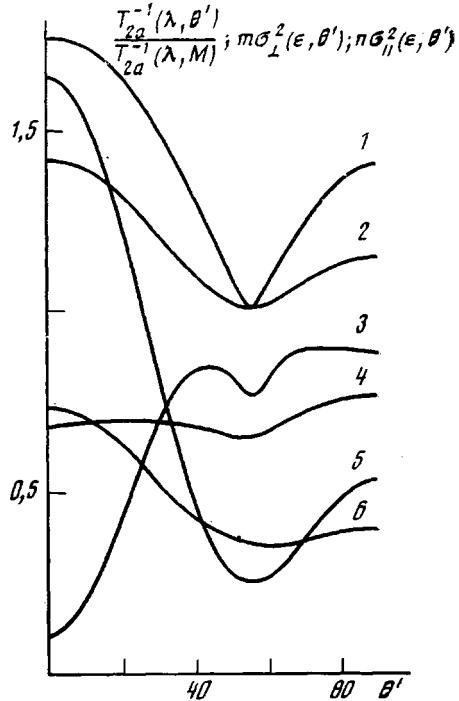


Рис. 3

Поскольку неэкспоненциальность ЗПН пластификатора появляется в результате растяжения образцов, можно предположить, что причина этого в изменении характера молекулярной подвижности, возникающем в результате деформации. Как известно [2], молекулярная подвижность пластификатора, введенного в матрицу ПВХ, характеризуется довольно широким спектром времени корреляции. При растяжении образцов этот спектр смещается в сторону больших τ_c [6]. Появляется доля ориентированных молекул, заторможенное анизотропное движение которых является причиной неполного усреднения диполь-дипольного взаимодействия. Неусредненная статическая его часть обусловливает гауссов компонент ЗПН пластификатора.

Зависимость $T_{2b}(\lambda, \theta')$ образцов 2–4 имеет довольно сложный вид. T_{2b} образца 5 вообще не зависит от θ' . Анализ причин такого поведения T_{2b} в данной работе проводиться не будет. В дальнейшем будет рассматриваться в основном только компонент a , который обусловлен протонами

наиболее подвижных молекул пластификатора. Интенсивность движения этих молекул можно приближенно охарактеризовать средним по коротковременной части спектра временем корреляции τ_{c0} , которое зависит от λ и θ' . Поскольку компонент a экспоненциален, скорость его релаксации связана с τ_{c0} соотношением [8]

$$T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta') = \sigma^2(\lambda, \theta')\tau_{c0}(\lambda, \theta'), \quad (2)$$

где $\sigma^2(\lambda, \theta')$ – второй момент усредняемого движения диполь-дипольного взаимодействия.

На рис. 1 показана зависимость $T_{2a}^{-1}(\theta')$ образцов 1–5. Видно, что вытяжка образцов приводит к увеличению скорости релаксации и появлению ее зависимости от θ' с минимумом вблизи магического угла $M=54,74^\circ$. С увеличением кратности вытяжки меняется также и форма кривых. Чем больше λ , тем глубже и острее становится минимум.

Как известно [9], пластифицированный ПВХ обладает сетчатой структурой, узлами которой являются кристаллиты, плотно упакованные области и зацепления. В недеформированном образце все направления осей структурных элементов сетки равновероятны, поэтому равновероятны и направления осей молекул пластификатора, в той или иной степени испытывающих контакт с матрицей полимера. Диполь-дипольное взаимодействие эффективно усреднено изотропным движением, и его второй момент равен по величине второму моменту диполь-дипольного взаимодействия твердой решетки. При этом скорость релаксации T_{2a}^{-1} , связанная с σ^2 соотношением (2), не зависит от ориентации образца в магнитном поле H_0 (рис. 1).

В процессе деформации происходит ориентация структурных элементов сетки, а следовательно, и молекулы пластификатора приобретают ориентацию с определенным угловым распределением вокруг направления вытяжки. С появлением заметной доли молекул, ориентированных вокруг оси вытяжки, молекулярная подвижность приобретает анизотропный характер, и диполь-дипольное взаимодействие уже неодинаково усредняется по всем направлениям. Второй момент, а следовательно, и T_{2a}^{-1} , согласно формуле (2), становятся зависящими от θ' (рис. 1).

Поскольку молекулы пластификатора участвуют как во вращательном, так и в трансляционном движении, то и диполь-дипольное взаимодействие будет усредняться обоими видами движения. В работе [4] показано, что трансляционная подвижность при $\lambda \leq 3$ остается изотропной. Поэтому в хорошем приближении можно записать

$$T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta') = T_{2ar}^{-1}(\lambda, \theta') + T_{2at}^{-1} \quad (3)$$

где $T_{2ar}^{-1}(\lambda, \theta')$ и T_{2at}^{-1} – скорости релаксации, определяемые вращательной и трансляционной подвижностью. Рассмотрим подробнее вращательную подвижность молекул пластификатора.

Предположим исходя из строения, что эффективную форму молекулы ДОС можно аппроксимировать симметричным эллипсоидом. В работе [10] приведена функция корреляции вращательного движения пары протонов в симметричном эллипсоиде

$$\mathcal{F}(\tau) = A \exp(-|\tau|/\tau_A) + B \exp(-|\tau|/\tau_B) + C \exp(-|\tau|/\tau_C), \quad (4)$$

где $A=0,25 (3 \cos^2 \Delta - 1)^2$; $B=0,75 \sin^2 2\Delta$; $C=0,75 \sin^4 \Delta$; Δ – угол между главной осью эллипса и межпротонным вектором; $\tau_A^{-1}=6R_1$; $\tau_B^{-1}=R_1+5R_2$; $\tau_C^{-1}=4R_1+2R_2$; R_1 и R_2 – коэффициенты вращательной диффузии вокруг главной оси эллипса и оси, перпендикулярной главной. Следует отметить, что вращение пары протонов внутри эллипса, который сам подвержен вращательному движению, не изменяет вид функции корреляции, а приводит лишь к увеличению R_1 .

Релаксационную функцию при наличии функции корреляции, определяемой соотношением (4), можно записать в виде [8]

$$A_{2r}(t) = \exp \left[- \sum_i i \sigma_i^2 \tau_i^2 f(t/\tau_i) \right], \quad (5)$$

где $i=A, B, C$; σ_i^2 – второй момент части дипольного взаимодействия, усредняемой вращательным движением, которое характеризуется временем корреляции τ_i ; $f(t/\tau_i) = \exp(-t/\tau_i) + t/\tau_i - 1$. Поскольку в данной работе рассматривается лишь экспоненциальный компонент, обусловленный протонами наиболее подвижной части молекул, $\tau_i \ll t$ и $f(t/\tau_i) \approx t/\tau_i$. Тогда выражение (5) можно переписать в виде

$$A_{2ar}(t) = \exp(-A\sigma_A^2\tau_A t - B\sigma_B^2\tau_B t - C\sigma_C^2\tau_C t), \quad (6)$$

где $T_{2ar}^{-1}(t) = A\sigma_A^2\tau_A + B\sigma_B^2\tau_B + C\sigma_C^2\tau_C$.

Чем совершеннее ориентация, тем уже угловое распределение осей молекул вокруг направления вытяжки и тем более отчетливо проявляется усредняющее действие каждого отдельного вида вращения на второй момент. Попробуем определить, какими основными видами вращательного движения будет усредняться второй момент молекулы ДОС. Оценка коэффициентов вращательной диффузии [10] чистого ДОС дала $R_1/R_2 \approx \approx 21$. Учет внутримолекулярных вращений приведет к увеличению R_1 . Поскольку вращение CH_2 -групп вокруг связей С–С происходит с временами корреляции, сравнимыми с временем корреляции вращения молекулы как целой, а вращение CH_3 -групп в 4–5 раз быстрее [11], можно предположить, что $R_1 \gg R_2$. Тогда, обозначив $A\sigma_A^2 = \sigma_\perp^2$, $\tau_A = \tau_\perp$, $4B\sigma_B^2 + C\sigma_C^2 = \sigma_\parallel^2$, $\tau_C = \tau_\parallel$, можно записать

$$T_{2ar}^{-1}(\lambda, \theta') \approx \sigma_\perp^2(\lambda, \theta') \tau_\perp(\lambda) + \sigma_\parallel^2(\lambda, \theta') \tau_\parallel(\lambda), \quad (7)$$

где $\sigma_\perp^2(\lambda, \theta')$ – второй момент части диполь-дипольного взаимодействия, усредняемой вращением вокруг оси, перпендикулярно главной, с временем τ_\perp ; $\sigma_\parallel^2(\lambda, \theta')$ – второй момент части диполь-дипольного взаимодействия, усредняемой вращением вокруг главной оси с временем τ_\parallel .

В работе [12] дается формула зависимости внутримолекулярного второго момента от θ' для ориентированной структуры, в которой межпротонные векторы совершают гармонические колебания вокруг оси структурного элемента. В частотных единицах эту формулу можно записать в виде

$$\begin{aligned} \sigma^2(\varepsilon, \theta') = & {}^9/\gamma^4 \hbar^2 [E_1 \Gamma'_1 \cos^4 \theta' + (E_2 \Gamma'_1 + E_4 \Gamma'_2) \cos^2 \theta' + \\ & + E_3 \Gamma'_1 + E_5 \Gamma'_2 + \Gamma'_3], \end{aligned} \quad (8)$$

где γ – гиромагнитное отношение протона; \hbar – постоянная Планка. Коэффициенты E_1 – E_5 зависят только от функции распределения осей структурных элементов в образце. Величины Γ'_1 – Γ'_3 зависят от длины межпротонных векторов, углов, которые они образуют с осью структурного элемента, и амплитуды гармонических колебаний δ .

На рис. 2 показаны рассчитанные по формуле (8) зависимости внутримолекулярного второго момента молекулы ДОС от θ' в двух предельных случаях – твердой решетки ' $\sigma_t^2(\varepsilon, \theta')$ ' ($\delta=0$) (кривые 1–4) и свободного вращения молекулы вокруг главной оси ' $\sigma_\parallel^2(\varepsilon, \theta')$ ' ($\delta=\infty$) (кривые 1'–4'). Величины Γ'_1 – Γ'_3 определены по длинам межпротонных векторов и углам, которые они образуют с осью молекулы в предположении вытянутой конформации молекулы ДОС. Коэффициенты E_1 – E_5 вычислены для эллиптического распределения, при котором число молекул, образующих угол ω с осью вытяжки, предполагается пропорциональным длине радиус-углам, которые они образуют с осью молекулы в предположении вытянутого отношения полусей равно ε , и ориентация тем более совершенна, чем больше ε . Кривые 2, 2', 3, 3', 4 и 4' получены при $\varepsilon=10, 1000$ и ∞ соответственно. Прямые 1 и 1' соответствуют значениям ' σ_t^2 ' и ' σ_\parallel^2 ' в изотропном случае. Из рисунка видно, что при изменении θ' значения ' $\sigma_\parallel^2(\varepsilon, \theta')$ ' меняются в существенно большем диапазоне, чем значения ' $\sigma_t^2(\varepsilon, \theta')$ '. Величина ' $\sigma_\parallel^2(\varepsilon, \theta')$ ' в минимуме меньше, чем ' $\sigma_t^2(\varepsilon, \theta')$ ' при тех же ε . Это означает, что вращение молекулы ДОС вокруг главной оси эффективно усред-

няет диполь-дипольное взаимодействие. В изотропном случае второй момент уменьшается в 3 раза (прямые 1 и 1'), в случае же полной ориентации ($\epsilon = \infty$) при $\theta' \approx M$ он уменьшается до 0 (кривая 4').

Сравнивая экспериментальные и расчетные зависимости (рис. 1 и 2, кривые 2'-4'), можно видеть, что минимумы и тех и других зависимостей находятся при одном и том же значении угла $\theta' \approx M$. Однако форма экспериментальных кривых в отличие от расчетных с увеличением степени ориентации изменяется. Можно предположить, учитывая соотношение (7), что на форму экспериментальных кривых влияет вращение молекулы вокруг оси, перпендикулярной главной.

Чтобы провести более корректное сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей, необходимо учесть межмолекулярный вклад во второй момент молекулы ДОС. Для изотропного случая второй момент межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия можно подсчитать по формуле [13]

$$''\sigma^2 = \frac{3}{5} \pi \gamma^4 \hbar^2 N' / d^3, \quad (9)$$

где γ — гиромагнитное отношение протона, N' — спиновая плотность, d — расстояние наибольшего сближения протонов соседних молекул. Подстановка соответствующих величин в формулу (9) дала $''\sigma^2 \approx 0,54 \cdot 10^{24}$ (рад/ с^2). Полный второй момент твердой решетки $\sigma_t^2 \approx 2,5 \cdot 10^{24}$ (рад/ с) 2 .

Предположим, что межмолекулярный вклад во второй момент усредняется рассматриваемым видом вращательного движения в той же мере, что и внутримолекулярный, и выполняется соотношение $'\sigma_t^2 / ''\sigma_t^2 = \sigma_{\parallel}^2 / ''\sigma_{\parallel}^2$. Тогда по величинам $\Gamma_1 - \Gamma_3$ для $\sigma_{\parallel}^2(\epsilon, \theta')$ можно рассчитать зависимость $''\sigma_{\parallel}^2(\epsilon, \theta')$ и получить полный второй момент $\sigma_{\parallel}^2(\epsilon, \theta') = \sigma_{\parallel}^2(\epsilon, \theta') + ''\sigma_{\parallel}^2(\epsilon, \theta')$.

Сравнение экспериментальных кривых $T_{2a}(\lambda, \theta')$ с расчетными $1/\sigma_{\parallel}^2(\epsilon, \theta')$ позволило установить, что наилучшее приближение по форме (с искусственным уменьшением масштаба последних) к кривым 2—5 (рис. 1) получается при $\epsilon = 1,2; 2,2; 5$ и 20 соответственно.

Чтобы получить качественный вид зависимости $\sigma_{\perp}^2(\epsilon, \theta')$, расчетные и экспериментальные зависимости удобнее представить в нормированном виде. На основе ранее сделанных предположений можно показать, что с точностью до постоянной

$$T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta') / T_{2a}^{-1}(\lambda, M) = m \sigma_{\perp}^2(\epsilon, \theta') + n \sigma_{\parallel}^2(\epsilon, \theta'), \quad (10)$$

где $m = [1 + \tau_{\perp}(\epsilon) / \tau_{\parallel}(\epsilon)] / \sigma^2(\lambda, M)$, $n = [1 + \tau_{\parallel}(\epsilon) / \tau_{\perp}(\epsilon)] / \sigma^2(\lambda, M)$.

Предполагая, что $\tau_{\perp}(\epsilon) / \tau_{\parallel}(\epsilon) \approx 100$, по диапазону изменения значений $T_{2a}^{-1}(1,5; \theta')$ и $T_{2a}^{-1}(3; \theta')$ можно найти $\sigma^2(1,5; M) \approx 2,1 \cdot 10^{24}$ (рад/ с^2) 2 и $\sigma^2(3; M) \approx 1,7 \cdot 10^{24}$ (рад/ с^2) 2 .

На рис. 3 кривыми 3 и 4 показан качественный вид зависимости $m \sigma_{\perp}^2(20; \theta')$ и $m \sigma_{\perp}^2(1,2; \theta')$, которые получены в соответствии с выражением (10). Кривые 1 и 2 отвечают экспериментальным зависимостям $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta') / T_{2a}^{-1}(\lambda, M)$ при $\lambda = 3$ и 1,5 соответственно. Расчетные зависимости $n \sigma_{\parallel}^2(1,2; \theta')$ и $n \sigma_{\parallel}^2(20; \theta')$ показаны кривыми 6 и 5. Видно, что с ростом λ зависимость $m \sigma_{\perp}^2(\epsilon, \theta')$ изменяет свой вид, имея тенденцию к переходу в зависимость, противоположную $n \sigma_{\parallel}^2(\epsilon, \theta')$.

Таким образом, одноосная вытяжка образцов ПВХ, пластифицированного ДОС с $\lambda \leq 3$ смещает спектр времен корреляции молекулярного движения пластификатора в сторону больших τ_c , что приводит к появлению в прежде экспоненциальном ЗПН быстро затухающего гауссова компонента b и увеличению скоростей релаксации обоих компонентов ростом λ . Одновременно ориентация структурных элементов сетки, происходящая в процессе вытяжки, вызывает появление анизотропии молекулярного движения пластификатора, обусловливающей зависимость скоростей релаксации $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta')$ и $T_{2b}^{-1}(\lambda, \theta')$ от угла θ' . С ростом степени ориентации молекул пластификатора все более отчетливо выделяются вклады отдельных видов вращения молекулы — вращения вокруг главной оси и вращения вокруг оси, перпендикулярной главной. Каждый вид вращения усредняет свою часть диполь-дипольного взаимодействия, вторые моменты которых $\sigma_{\parallel}^2(\lambda, \theta')$ и $\sigma_{\perp}^2(\lambda, \theta')$.

С увеличением λ наблюдается тенденция к изменению зависимости $\sigma_{\perp}^2(\lambda, \theta')$ на противоположную. Это приводит к изменению формы зависимости $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta')$ и к меньшему по сравнению с расчетным $\sigma_{\parallel}^2(\epsilon, \theta')$ диапазону изменения значений $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta')$. Поскольку в компонент b дают вклад протоны наиболее ориентированных менее подвижных молекул пластификатора, можно предположить, что тенденция изменения зависимости $\sigma_{\perp}^2(\lambda, \theta')$ от θ' на обратную с ростом λ для этой части молекул выражена ярче и обусловливает сложный характер зависимости $T_{2b}^{-1}(\theta')$ для образцов 2–4. При $\lambda=3$ зависимость $\sigma_{\perp}^2(\lambda, \theta')$, по-видимому, становится противоположной зависимости $\sigma_{\parallel}^2(\lambda, \theta')$ и компенсирует последнюю, что проявляется в независимости $T_{2b}^{-1}(3)$ от θ' .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nishi T., Chikaraishi T. // J. Macromolec. Sci. B. 1981. V. 19. № 3. P. 445.
2. Маклаков А. И., Маклаков А. А., Темников А. Н., Теплов Б. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1325.
3. Маклаков А. И., Дериновский В. С. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 4. С. 749.
4. Von Meerwall E., Ferguson R. D. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 1. P. 77.
5. Dubault A., Deloche B., Herz J. // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1405.
6. Тюрина В. А., Маклаков А. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 24. № 7. С. 1437.
7. Тюрина В. А., Куренев В. В. Прием и обработка информации в сложных информационных системах. Вып. 13. Ч. 2. Казань, 1983. С. 9.
8. Александров И. В. Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидкостях и твердых неметаллических парамагнетиках. М., 1975. С. 340.
9. Егорова З. С., Дакин В. И., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2117.
10. Woessner D. E. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 3. P. 647.
11. Азанчеев Н. М., Маклаков А. А., Маклаков А. И. Казань, 1981. 16 с.–Деп. в ВНИТИ 15.10.81, № 4806-81.
12. Слоним И. Я., Урман Я. Г., Ермолаев А. Д. // Журн. структ. химии. 1965. Т. 6. № 4. С. 531.
13. El Saffar Z. M., Schulz P., Meyer E. F. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 4. P. 1477.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
9.II.1988

V. A. Tyurin, A. I. Maklakov

ANISOTROPY OF MOLECULAR MOTION OF DI-2-ETHYLHEXYL SEBACATE IN ORIENTED SAMPLES OF PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE

S u m m a r y

Uniaxial stretching of PVC samples plasticized with di-2-ethylhexyl sebacate is shown to retard the molecular mobility of a plasticizer resulting in its anisotropy. This phenomenon is accompanied by complication of the shape of attenuation of lateral nuclear magnetization, by increase of the rate of relaxation of slowly attenuated $T_{2a}^{-1}(\lambda; \theta')$ component and by appearance of the dependence on the θ' angle between the stretching axis and the constant magnetic field vector H_0 . The second moment of the part of dipole-dipole interaction averaged by rotation of a molecule around the axis normal to the main one with increase of λ changes the character of its dependence on θ' to the opposite one.