ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1996, том 38, № 9, с. 1508–1513

УДК 541.64:539.199

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛСЕБАЦИНАТА В ОДНООСНО-ОРИЕНТИРОВАННОЙ МАТРИЦЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 1996 г. В. А. Тюрин, А. И. Маклаков

Казанский государственный университет
420008 Казань, ул. Ленина, 18

Поступила в редакцию 01.11.95 г.

Одноосная вытяжка образцов ПВХ, пластифицированного ди-2-этилгексилсебацинатом, уменьшает интенсивность и вызывает анизотропию молекулярного движения пластификатора. Ориентация эффективных осей вращения молекул пластификатора является причиной неполного усреднения внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия, что обусловливает усложнение формы затухания поперечной ядерной намагниченности и появление зависимости скорости релаксации $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta')$ от угла θ' между осью вытяжки и вектором постоянного магнитного поля H_0. Ориентация эффективных осей вращения молекул пластификатора при кратности вытяжки $\lambda \approx 3$ близка к полной.

При исследовании молекулярной подвижности ди-2-этилгексилсебацината (**ДОС**) в одноосно-ориентированных образцах пластифицированного ПВХ методом импульсного ЯМР [1] было обнаружено, что форма и параметры затухания поперечной ядерной намагниченности (**ЗПН**) пластификатора зависят от кратности вытяжки $\lambda = l/l_0$ (l и l_0 – длина деформированного и недеформированного образцов соответственно) и угла θ' между осью вытяжки и вектором постоянного магнитного поля H_0. В общем случае ЗПН пластификатора деформированных образцов формально можно аппроксимировать выражением

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

где $P_a(\lambda, \theta') = A_{2a}(\lambda, \theta')/A_{02}$, $P_b(\lambda, \theta') = 1 - P_a(\lambda, \theta')$ – населенности соответствующих компонентов; $T_{2a}(\lambda, \theta')$– время релаксации экспоненциального компонента a; $T_{2b}(\lambda)$ – эффективное время релаксации гауссова компонента b.

В работе [1] обсуждалась лишь зависимость скорости релаксации $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta')$ экспоненциального компонента ЗПН от кратности вытяжки λ и угла ориентации θ' образца в магнитном поле H_0. В связи с этим настоящая работа посвящена выяснению причин, вызывающих усложнение формы ЗПН пластификатора и появление зависимости его параметров от λ и θ'.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы системы ПВХ + 59 мас. % ДОС. Условия изготовления исходных образцов и образцов для ЯМР измерений те же, что и в работе [1]. Регистрировали ЗПН пластификатора образцов с кратностями вытяжки $\lambda \approx 1$; 1.5; 2; 2.5; 3, которые в дальнейшем будут именоваться: образец 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно. Измерение времени релаксации поперечной ядерной намагниченности T_2 проводили методами Хана и MW-4 [2] на лабораторном релаксометре [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано ЗПН пластификатора исследованных образцов при $\theta' = 0°$, измеренной методом Хана. Видно, что ЗПН изотропного образца 1 экспоненциально. С ростом же λ появляется и увеличивает свою населенность более быстро затухающий гауссов компонент b, характерный для твердых аморфных тел. В левой части рис. 1 он показан в координатах $\lg A_2/A_{02}$–t^2 прямыми 2'–5', полученными вычитанием экспоненциального компонента a из общего ЗПН. Можно отметить также, что с ростом λ увеличивается скорость релаксации обоих компонентов.

На рис. 2 показана зависимость скоростей релаксации $T_{2a}^{-1}(\theta')$ и $T_{2b}^{-1}(\theta')$ исследованных образцов от угла θ'. Обращает на себя внимание ярко выраженная экстремальная зависимость $T_{2a}^{-1}(\theta')$ деформированных образцов с минимумом при $\theta' \approx M$ ($M = 54.74°$ – "магический" угол). Зависи-

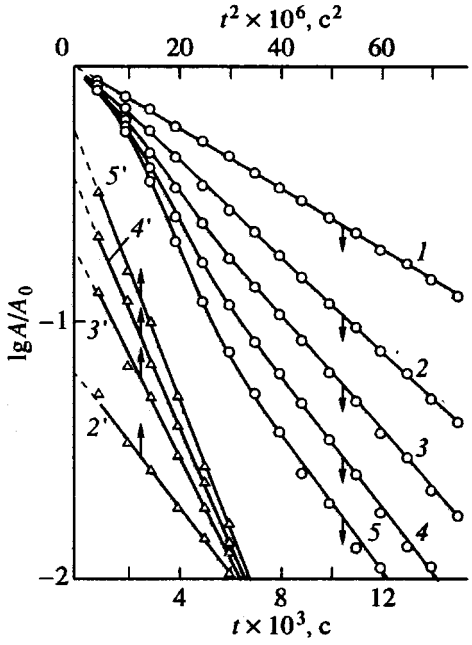

Рис. 1. ЗПН пластификатора образцов 1–5 (*1–5*) и компонента *b* ЗПН образцов 2–5 (*2'–5'*) при θ = 0°.

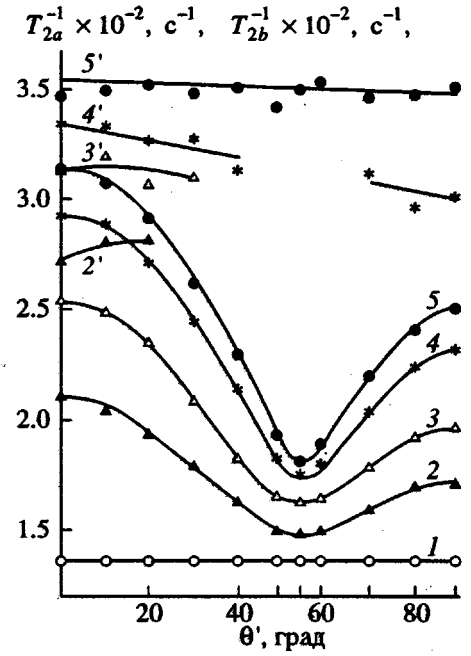

Рис. 2. Зависимости скоростей релаксации T_{2a}^{-1} (θ') образцов 1–5 (*1–5*) и T_{2b}^{-1} (θ') образцов 2–5 (*2'–5'*) от θ'.

мость T_{2b}^{-1} (θ') менее определенна, причем установить ее для θ', близких к *M*, не удается из-за малой населенности компонента *b*. Лишь для образца 5, у которого населенность $P_b(M) \approx 0.41$, T_{2b}^{-1} получено при всех значениях θ'. Видно, что T_{2b}^{-1} от θ' зависит слабо.

По этой же причине не удалось установить зависимость P_a(θ') для θ', близких к *M*, образцов 2–4 (рис. 3). Во всем диапазоне изменения θ' зависимость P_a(θ') получена лишь для образца 5; она имеет экстремальный характер с максимумом при θ' ≈ *M*.

В работе [1] были сделаны предположения о причинах усложнения формы ЗПН пластификатора и появления зависимости T_{2a}^{-1} (θ') деформированных образцов. С целью получения дополнительной информации были проведены эксперименты с применением импульсной методики MW-4, усредняющей диполь-дипольное взаимодействие.

На рис. 4 показано ЗПН пластификатора образца 1, полученное методами Хана и MW-4 (2τ = = 50 мкс) и ЗПН образца 5, полученное методами MW = 4 (2τ = 50 мкс) и Хана при θ' = 0°. Видно, что ЗПН изотропного образца экспоненциально и не зависит от типа применяемой методики. ЗПН же образца 5 обнаруживает сильную зависимость как формы, так и скоростей затухания компонентов от применяемого метода измерения.

Самую малую скорость затухания T_{2a}^{-1} имеет экспоненциальный компонент ЗПН, полученный при помощи сужающей последовательности MW-4, эффективно усредняющей диполь-дипольное взаимодействие. При уменьшении 2τ T_{2a}^{-1} стремится к $T_{1\rho}$ [4] и может значительно превышать T_2 изотропного образца, что и наблюдается в эксперименте. Анализ поведения ЗПН пластификатора образца 5 (λ ≈ 3) при изменении методики приводит к выводу, что неусредненная часть диполь-дипольного взаимодействия не только является причиной появления гауссова компонента *b*, но и дает вклад в скорость релаксации экспоненциального компонента *a* ЗПН пластификатора деформированных образцов.

Как предполагалось [1], вероятной причиной появления неусредненной части внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия является анизотропия вращательного движения молекул ДОС, возникающая в процессе ориентации структурных элементов матрицы ПВХ при деформации образцов. Анизотропия вращательного движения в свою очередь является следствием ограничения интенсивности поперечных вращательных мод при ориентации молекул пластификатора. Это равносильно появлению у каждой молекулы ансамбля наиболее вероятного направления или эффективной оси, вокруг которой происходит сложное вращательное движение молекулы. Пространственное положение эффектив-

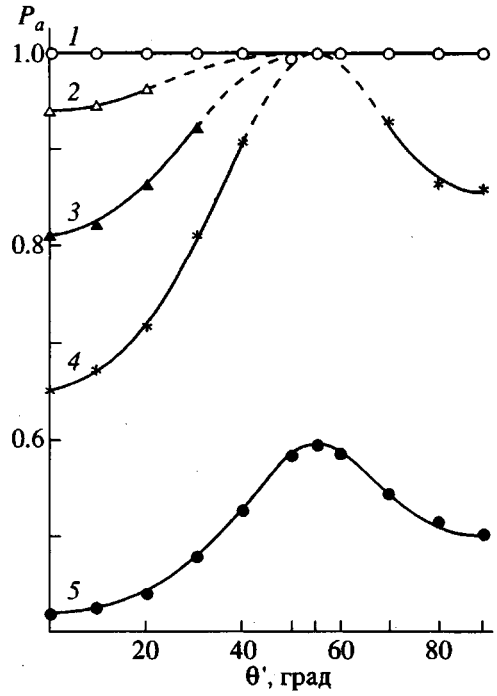

Рис. 3. Зависимость населенности экспоненциального компонента ЗПН $P_a(\theta')$ образцов 1–5 (*1–5*) от θ'.

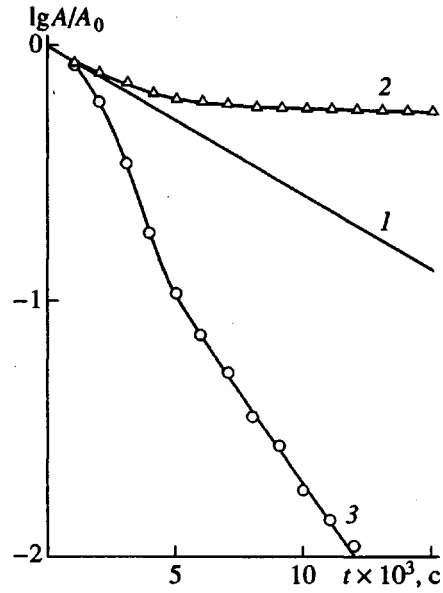

Рис. 4. ЗПН пластификатора образца 1 (*1*), полученное методами MW-4 (2τ = 50 мкс) и Хана. Показано также ЗПН образца 5, полученное методом MW-4 (2τ = 50 мкс) (*2*) и методом Хана (*3*) при θ' = 0°.

ных осей меняется вследствие наличия трансляционной подвижности, но подчинено угловому распределению, ширина которого определяется степенью ориентации структурных элементов матрицы ПВХ. Очевидно, что чем у́же распределение, тем сильнее заторможены поперечные вращательные моды и тем больше неусредненная часть внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия, характеризуемая вторым моментом $\sigma_{0\perp}^{'2}(\lambda, \theta')$.

У большинства молекул с вытянутой конфигурацией цепи [5], в том числе и у молекулы ДОС [1], второй момент межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия составляет ~20% внутримолекулярного, причем вращательная подвижность усредняет лишь небольшую часть межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия. В основном последнее усредняется трансляционной подвижностью [6], которая при $\lambda \leq 3$ изотропна [7]. В связи с этим полный второй момент диполь-дипольного взаимодействия молекулы ДОС в ориентированной матрице ПВХ можно представить в виде

$$\sigma^2(\lambda, \theta') = \sigma_{0\perp}^{'2}(\lambda, \theta') + \sigma_1^2(\lambda), \qquad (2)$$

где $\sigma_{0\perp}^{'2}(\lambda, \theta')$ – второй момент неусредняемой части внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия; $\sigma_1^2(\lambda) = \sigma_1^{'2}(\lambda) + \sigma_1^{''2}$, здесь $\sigma_1^{'2}(\lambda)$ и $\sigma_1^{''2}$ – второй момент усредняемой части внутри- и межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия.

Широкий спектр времен корреляции молекулярного движения пластификатора $\rho(\tau)$ в матрице ПВХ [8], по-видимому, обусловливает и широкое распределение значений неусредненной части внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия по ансамблю молекул ДОС. Можно полагать, что эти значения распределены от нуля у наиболее подвижных и неориентированных молекул до определенного максимального значения $\sigma_{0\perp max}^{'2}$, которым обладают наиболее заторможенные и ориентированные молекулы ансамбля, т.е. $0 \leq \sigma_{0\perp}^{'2}(\lambda, \theta') \leq \sigma_{0\perp max}^{'2}$.

Анализ экспериментальных данных рис. 1 и 3 позволяет предположить, что появление гауссова компонента ЗПН происходит при превышении неусредненной частью внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия определенного граничного значения $\sigma_{0\perp гр}^{'2}$. Непосредственно из экспериментальных данных получить это значение нельзя, поскольку $P_b \longrightarrow 0$ при $\lambda \longrightarrow 1$. Однако, интерполируя зависимость $\lg\sigma_{0\perp}^{'2}(\lambda, \theta')$ от $\lg P_b(\lambda, 0°)$ (рис. 5) в область малых значений P_b

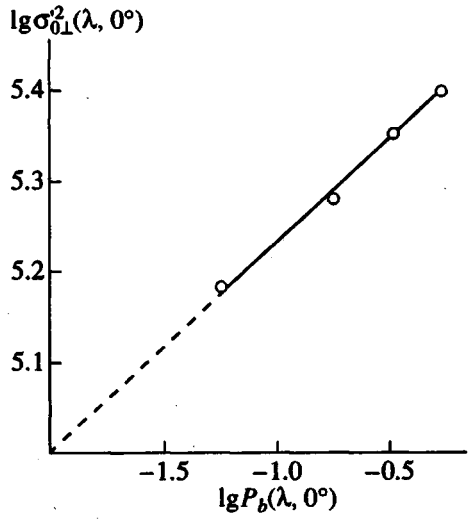

Рис. 5. Зависимость $\lg\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, 0°)$ от $\lg P_b(\lambda, 0°)$.

можно получить приближенную оценку $\sigma'^2_{0\perp гр}$, который при $P_b(\lambda, 0°) \approx 1\%$ составил $\sigma'^2_{0\perp гр} \sim 10^5$ (рад/с)^2. Значения $\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, 0°)$ вычисляли при помощи соотношения [9] $\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, 0°) = 2/T^2_{2b}(\lambda, 0°)$. С использованием условия перехода к сужению линии $\sigma'^2_{0\perp гр}\tau^2_{гр} \sim 1$ получена оценка значения $\tau_{гр} \sim 3 \times 10^{-3}$ с. Исследование формы релаксационной функции [9] $A_2(t) = \exp[-\sigma^2\tau^2 f(t/\tau)]$, где $f(t/\tau) = \exp(-t/\tau) + t/\tau - 1$ при $\sigma^2 \sim 10^5$ (рад/с)^2 и $\tau \sim 3 \times 10^{-3}$ с показало, что она практически экспоненциальна, т.е. вклад протонов молекул ансамбля ДОС с $\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta') < 10^5$ (рад/с)^2 и $\tau(\lambda) < 3 \times 10^{-3}$ с не искажает формы экспоненциального компонента ЗПН.

Ансамбль ориентированных молекул ДОС наряду со спектром времен корреляции, по-видимому, можно характеризовать и распределением неусредненной части внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия $R[\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta')]$, полагая при этом, что протоны наиболее подвижных и слабо ориентированных молекул, принадлежащих к части распределения

$$\int_0^{\sigma'^2_{0\perp гр}} R_a[\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta')]d\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta') = P_a(\lambda, \theta'),$$

обусловливают экспоненциальный компонент ЗПН. Протоны же наиболее ориентированных и малоподвижных молекул, принадлежащих

$$\int_{\sigma'^2_{0\perp гр}}^{\infty} R_b[\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta')]d\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta') = P_b(\lambda, \theta'),$$

дают вклад в гауссов компонент ЗПН, причем

$$\int_0^{\infty} R[\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta')]d\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta') =$$

$$= \int_0^{\sigma'^2_{0\perp гр}} R_a[\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta')]d\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta') +$$

$$+ \int_{\sigma'^2_{0\perp гр}}^{\infty} R_b[\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta')]d\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta') =$$

$$= P_a(\lambda, \theta') + P_b(\lambda, \theta') = 1.$$

Зависимость $\sigma'^2_{0\perp}(\theta')$ имеет экстремальный характер [1], аналогичный характеру зависимости $T^{-1}_{2a}(\theta')$ (рис. 2). Поэтому, принимая во внимание соотношение (3), можно заключить, что изменение ориентации образца вызывает смещение распределения $R[\sigma'^2_{0\perp}(\lambda, \theta')]$ относительно $\sigma'^2_{0\perp гр}$. При этом происходит перераспределение вкладов протонов молекул ДОС между $P_a(\lambda, \theta')$ и $P_b(\lambda, \theta')$, обусловливающее экстремальную зависимость $P_a(\lambda, \theta')$ (рис. 3).

Данные рис. 1 и 2 свидетельствуют о том, что одноосная вытяжка образцов пластифицированного ПВХ вызывает не только ориентацию молекул пластификатора, но и уменьшают интенсивность молекулярного движения, т.е. смещает спектр времен корреляции в сторону бóльших τ, изменяя его форму [10]. При этом нет оснований полагать, что нарушается однородность спиновой системы пластификатора: иначе говоря происходит образование областей с резко отличными характеристиками молекулярного движения. С этой точки зрения разделение ЗПН пластификатора при $\lambda > 1$ на компоненты лишено физической основы, и аппроксимация его функций (1) является лишь формальной констатацией факта усложнения формы, который можно объяснить спецификой ЯМР. Кроме того, можно предположить, что формальное разделение ЗПН на компоненты является причиной слабой зависимости T^{-1}_{2b} от θ' (рис. 2, кривая 5), поскольку ориентационная зависимость параметров затухания поперечной ядерной намагниченности ДОС вызвана одной причиной – неусредненной частью внутри-

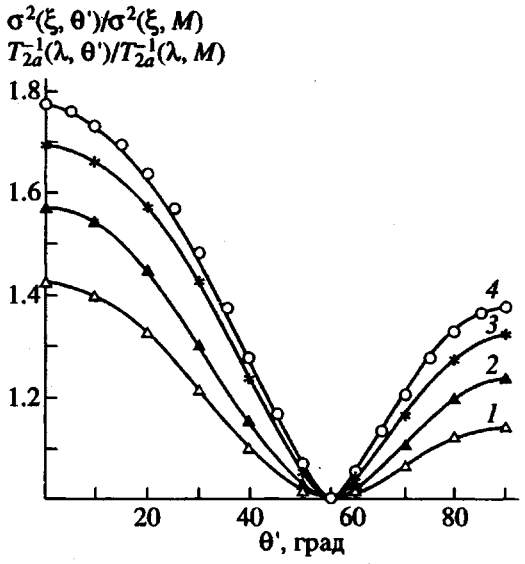

Рис. 6. Расчетные зависимости $\sigma^2(\xi, \theta')/\sigma^2(\xi, M)$ от θ' (кривые) (*1* – $\lambda' \approx 2.24$, $N \approx 0.98$; *2* – $\lambda' \approx 3.05$, $N \approx 0.994$; *3* – $\lambda' \approx 7.04$, $N \approx 0.9999$; *4* – полная ориентация) и экспериментальные зависимости $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta')/T_{2a}^{-1}(\lambda, M)$ от θ' (точки) (λ = 1.5 (*1*), 2.0 (*2*), 2.5 (*3*) и 3.0 (*4*)).

молекулярного диполь-дипольного взаимодействия.

Последовательное увеличение значений $T_{2b}^{-1}(M)$ с ростом λ (рис. 2) свидетельствует о наличии изотропного вклада в скорость релаксации T_{2a}^{-1}. Поэтому с учетом сделанных предположений релаксационную функцию (1) можно записать в виде

$$A_2(\lambda, \theta', t)/A_{02} =$$

$$= P_a(\lambda, \theta')\exp\{-[T_{2a\,\text{ан}}^{-1}(\lambda, \theta') + T_{2a\,\text{из}}^{-1}(\lambda)]t\} +$$

$$+ P_b(\lambda, \theta')\exp[-2T_{2b}^{-2}(\lambda)t^2],$$

где $T_{2a\,\text{ан}}^{-1}(\lambda, \theta')$ и $T_{2a\,\text{из}}^{-1}(\lambda)$ – анизотропный и изотропный вклады в скорость релаксации экспоненциального компонента *a* ЗПН: $T_{2b}^{-1}(\lambda)$ – эффективная скорость релаксации гауссова компонента *b*.

Расчетные зависимости неусредненной части внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия $\sigma_{0\perp}'^2(\xi, \theta')$ (ξ – обобщенный параметр ширины распределения, имеющий конкретный смысл для выбранной функции распределения), полученные в работе [1] для модельной системы, подтверждают предположение о том, что ориентационная зависимость скорости релаксации экспоненциального компонента ЗПН $T_{2a\,\text{ан}}^{-1}(\lambda, \theta')$ обусловлена неусредненной частью внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия молекул ДОС. Напомним, что в модели [1] использован ансамбль не взаимодействующих молекул ДОС, свободно вращающихся вокруг фиксированных в пространстве продольных осей.

Основное отличие этой модели от реальной системы состоит в отсутствии учета поперечных вращательных мод и трансляционной подвижности молекул. Однако, поскольку нас интересует только ориентационная зависимость, можно полагать, что модель адекватна оригиналу, так как в реальной системе межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие усреднено и не дает вклада в ориентационную зависимость $T_{2a\,\text{ан}}^{-1}(\lambda, \theta')$. Тем не менее отличия модели и оригинала обусловливают и различное поведение $\sigma_{0\perp}'^2(\xi, \theta')$ и $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta')$ при изменении θ' [1], что не дает возможности непосредственно использовать расчетные зависимости $\sigma_{0\perp}'^2(\xi, \theta')$ для оценки степени ориентации эффективных осей вращения молекул ДОС, достигаемой в эксперименте. Поскольку $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta') = T_{2a\,\text{ан}}^{-1}(\lambda, \theta') + T_{2a\,\text{из}}^{-1}(\lambda)$, для оценки степени ориентации использовали расчетные зависимости второго момента молекулы ДОС от θ' в виде суммы неусредненной и усредненной частей, согласно выражению (2), $\sigma'^2(\xi, \theta') = \sigma_{0\perp}^2(\xi, \theta') + \sigma_1^2(\xi)$, где $\sigma_1^2(\xi) = [\sigma_{0\perp}'^2(\xi, 0°) - q_\lambda\sigma_{0\perp}'^2(\xi, M)]/(q_\lambda - 1)$; $q_\lambda = T_{2a}^{-1}(\lambda, 0°)/T_{2a}^{-1}(\lambda, M)$ – коэффициент, определяемый диапазоном изменения значений $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta')$ для данной λ.

Оценка степени ориентации сводится к отысканию значения параметра ширины функции углового распределения ξ для каждого из значений λ при наилучшем совпадении экспериментальных и расчетных кривых. Расчетные кривые получены для двух видов функции распределения – распределения по Кратки [11]

$$\Psi(\beta) = \lambda'^3/[1 + (\lambda'^3 - 1)\sin^2\beta]^{3/2}$$

(β – угол между осью молекулы и направлением вытяжки; λ' – параметр, имеющий смысл кратности вытяжки) и функции вида [7]

$$\Psi(\beta) = 1/(1 - N\cos\beta),$$

где *N* – параметр ширины распределения. Расчеты показали, что форма кривых $\sigma_{0\perp}'^2(\xi, \theta')$ практически не зависит от вида функции углового распределения.

Результаты сравнения расчетных и экспериментальных зависимостей представлены на рис. 6 в безразмерных координатах. Видно достаточно хорошее их совпадение. Оценка параметров ширины указанных функций углового распределения свидетельствует о том, что при сравнительно небольших λ достигается значительная ориентация эффективных осей вращения молекул. В частности, при $\lambda \approx 3$ ориентация стремится к полной. Результат объясним, поскольку $\sigma_{0\perp}'^2(\lambda, \theta')$ дает информацию об ориентации эффективных осей вращения, понимаемых как наивероятнейшие направления продольных осей молекул ДОС при сложном вращательном движении. Кроме того, полученный результат не противоречит данным работы [12].

Таким образом, одноосная вытяжка образцов ПВХ, пластифицированного ДОС, уменьшает интенсивность и вызывает анитропию молекулярного движения пластификатора. Ориентация эффективных осей вращения молекул ДОС в направлении вытяжки является причиной неполного усреднения внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия, что обусловливает появление гауссова компонента в экспоненциальном ЗПН пластификатора. Это не является следствием нарушения однородности спиновой системы пластификатора, а обусловлено спецификой ЯМР. Анизотропия молекулярного движения ДОС – причина появления зависимости скорости релаксации $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta')$ экспоненциального компонента ЗПН от угла θ' между осью вытяжки образца и вектором постоянного магнитного поля H_0. Оценка степени ориентации эффективных осей вращения молекул ДОС показала, что при кратности вытяжки $\lambda \approx 3$ ориентация близка к полной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тюрин В.А., Маклаков А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2243.
2. *Уо Дж.* Новые методы ЯМР в твердых телах. М.: Мир, 1978. С. 133.
3. *Тюрин В.А., Куренев В.В.* // Прием и обработка информации в сложных информационных системах. Казань, 1983. Вып. 13. Ч. 2. С. 9.
4. *Зобов В.Е., Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Доценко Г.И.* // Радиоспектроскопия твердого тела: Сб. научн. тр. Красноярск, 1976. № 2. С. 16.
5. *Азанчеев Н.М., Маклаков А.И., Зыкова В.В.* // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 3. С. 50.
6. *Дмитриева Л.В., Москалев В.В.* // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 8. С. 2230.
7. *Von Meerwall E., Ferguson R.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 1. P. 77.
8. *Маклаков А.И., Маклаков А.А., Темников А.Н., Теплов Б.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1325.
9. *Александров И.В.* Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидкостях и твердых неметаллических парамагнетиках. М.: Наука, 1975. С. 341.
10. *Тюрин В.А., Маклаков А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 1437.
11. *Слоним И.Я., Урман Я.Г.* // Журн. структур. химии. 1963. Т. 4. № 2. С. 216.
12. *Springer H., Neuert R., Muller F.D., Hinrichsen G.* // Colloid Polym. Sci. 1983. V. 261. № 10. P. 800.

Molecular Mobility of Di-2-Ethylhexyl Sebacate in a Uniaxially Oriented Matrix of Plasticized Polyvinyl Chloride

V. A. Tyurin and A. I. Maklakov

Kazan State University, ul. Lenina 18, Kazan, 420008 Russia

Abstract—Uniaxial drawing of PVC plasticized with di-2-ethylhexyl sebacate suppresses the intensity of the molecular motion of plasticizer and makes this motion anisotropic. Orientation of effective rotation axes of the molecules of plasticizer results in incomplete averaging of intramolecular dipole–dipole interaction. This incomplete averaging accounts for the complex pattern of the decay of transversal nuclear magnetization and gives rise to the interplay between the rate of relaxation $T_{2a}^{-1}(\lambda, \theta')$ and the angle θ' between the drawing axis and the vector of static magnetic field H_0. Orientation of effective rotation axes of the molecules of plasticizer is almost complete at a draw ration $\lambda \approx 3$.