

УДК 541.64 : 539.199

**ПЕРЕХОД КЛУБОК — ВЫтянутая ЦЕПЬ В ПОТОКЕ
С ПРОДОЛЬНЫМ ГРАДИЕНТОМ СКОРОСТИ.
КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ**

Готлиб Ю. Я., Клушин Л. И., Светлов Ю. Е.

Рассмотрено равновесное растяжение макромолекул в сильном продольном гидродинамическом поле для полуразбавленных растворов. Тип фазового перехода клубок — вытянутая цепь, происходящего при достижении критического значения градиента, изменяется с ростом концентрации. В θ -растворителе имеет место переход первого рода с большим скачком средней степени растяжения цепи вплоть до высоких концентраций, при которых переход становится переходом второго рода. В хорошем растворителе при умеренных концентрациях может существовать фазовый переход первого рода с малым скачком степени растяжения цепи.

При величине градиента скорости, большей некоторого критического значения, макромолекула в продольном потоке переходит из клубообразного состояния в практически полностью вытянутое, что проявляется, например, в резком увеличении двулучевого переломления. Теоретическое рассмотрение этого эффекта было впервые проведено на простой модели Петерлином [1]. Де Женн показал [2, 3], что скачкообразный переход клубок — вытянутая цепь должен быть аналогичен фазовому переходу первого рода; такой характер перехода обусловлен значительным увеличением коэффициента трения полимерной цепи при ее вытягивании из-за ослабления гидродинамических взаимодействий звеньев. Результаты экспериментальных работ Келлера с сотр. [4—6], Бресткина, Френкеля и Садикова [7, 8] находятся в соответствии с теоретическими представлениями.

Теоретическое рассмотрение [1—3] было проведено для отдельной макромолекулы в разбавленном растворе. Реальные эксперименты обычно проводятся при концентрациях порядка концентрации перекрывания клубков ($c[\eta] \sim 1$) и выше. Концентрирование раствора может влиять на переход клубок — вытянутая цепь нетривиальным образом: скачкообразный характер перехода связан с ослаблением гидродинамических взаимодействий при вытягивании цепи, тогда как в полуразбавленных растворах перекрывание клубков приводит к экранировке гидродинамических взаимодействий внутри цепи уже в недеформированном состоянии.

Для исследования концентрационных эффектов используется одноцепное приближение. Макромолекула моделируется вязкоупругой гантелью, параметры которой (коэффициент K и коэффициент трения ζ) зависят от степени растяжения (ср. [2, 3]). Характер этих зависимостей отражает крупномасштабные свойства деформируемой цепи. Влияние соседних цепей проявляется в концентрационной зависимости параметров выделенной макромолекулы. В области достаточно больших растяжений можно пренебречь проекциями вектора \mathbf{h} на направления, нормальные к потоку, и задача становится одномерной. Стационарная функция распределения имеет вид [2]

$$\psi(x) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right), \quad (1)$$

где x — расстояние между концами гантели, а свободная энергия $U(x)$

определяется формулами

$$\begin{aligned} U(x) &= - \int_0^x (F_{el} + F_{fr}) dx \\ F_{el} &= -K(x)x \\ F_{fr} &= \zeta(x)v = \zeta(x)Gx \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь v — разность скоростей потока в точках, где находятся концы гантели, G — величина градиента скорости. Характер перехода цепи из клубкообразного состояния в вытянутое по мере увеличения G будет определяться поведением коэффициентов упругости и трения клубка при его растяжении. Это поведение исследуем с помощью простой «блобной» модели полимерной цепи в полуразбавленном растворе.

В соответствии с концепцией скейлинга при концентрации раствора выше концентрации перекрывания клубков c^* происходит экранирование как объемных (в хорошем растворителе), так и гидродинамических взаимодействий. В хорошем растворителе радиусы экранирования этих взаимодействий практически совпадают [9]. Будем считать, что эти радиусы одинаковы. Тогда недеформированная цепь в хорошем растворителе состоит из набухших и непротекаемых блобов размера ξ , однако на масштабах, больших ξ , цепочка является гауссовой и протекаемой. В θ -растворителе блобы являются непротекаемыми и гауссовыми.

Эффекты зацеплений в настоящей работе не рассматриваются. Существует область концентраций $c^* < c \ll 1$, в которой среднее расстояние между зацеплениями больше или по крайней мере сравнимо с длиной цепи даже для цепей с большой молекулярной массой $M \sim 10^6$, так что влияние зацеплений еще не сказывается [10].

Зависимость свободной энергии цепи от растяжения. В хорошем растворителе при концентрации сегментов в растворе $c = c^* \sim N^{-1/5}$ цепь состоит из $N_b = \left(\frac{c}{c^*}\right)^{1/4}$ блобов; размер блоба $\xi = x_0 \left(\frac{c}{c^*}\right)^{-1/4} - x_0 = N^{3/5}$ [3]. В рассматриваемой простой модели считаем цепь термодинамически гибкой, параметр качества растворителя $\tau = \frac{T-\theta}{\theta} \sim 1$, число сегментов цепи N , длина сегмента считается равной единице. Коэффициент упругости блоба при малых деформациях $K_b^{(0)} = \frac{6kT}{\xi^2}$, коэффициент трения $\zeta_b^{(0)} \sim \eta\xi$. Коэффициенты упругости и трения всей цепи

$$K_c = \frac{K_b^{(0)}}{N_b} = \frac{1}{N_b} K_b \left(\frac{x_0}{\xi}\right)^2 = K_b \left(\frac{c}{c^*}\right)^{1/2} \quad (3)$$

$$\zeta_c = N_b \zeta_b^{(0)} = \zeta_b \left(\frac{c}{c^*}\right)^{1/2} \quad (4)$$

Здесь x_0 , K_b и ζ_b — соответственно размер, коэффициент упругости и коэффициент трения цепи в разбавленном растворе с учетом гидродинамических и объемных взаимодействий. На начальных стадиях растяжения цепи меняется лишь взаимное расположение блобов, а сами блобы не деформируются (рис. 1), пока расстояние между концами цепи x не станет равным длине вытянутой цепочки из блобов $x_* = N_b \xi = x_0 \left(\frac{c}{c^*}\right)^{1/2}$. В интервале растяжений $0 < x < x_*$ цепь ведет себя как идеальная протекаемая цепь из не-деформируемых элементов: $K(x) = K_c = \text{const}$, $\zeta(x) = \zeta_c = \text{const}$. При $x > x_*$ блобы деформируются, и поведение коэффициентов $K(x)$ и $\zeta(x)$ всей цепи определяется изменением коэффициентов K_b и ζ_b отдельного блоба. Блоб представляет собой набухший участок цепи, поэтому изменение K_b с растяжением описывается формулой для изолированной цепи в хорошем рас-

жении $0 < x < x_*$: цепь ведет себя как идеальная протекаемая цепь из не-деформируемых элементов: $K(x) = K_c = \text{const}$, $\zeta(x) = \zeta_c = \text{const}$. При $x > x_*$ блобы деформируются, и поведение коэффициентов $K(x)$ и $\zeta(x)$ всей цепи определяется изменением коэффициентов K_b и ζ_b отдельного блоба. Блоб представляет собой набухший участок цепи, поэтому изменение K_b с растяжением описывается формулой для изолированной цепи в хорошем рас-

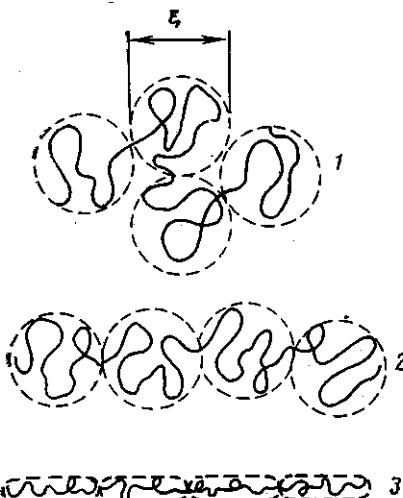


Рис. 1. Растижение цепи в полуразбавленном растворе: 1 – свернутая цепь из сферических блобов, 2 – вытянутая цепь из сферических блобов, 3 – вытянутая цепь из деформированных блобов

Рис. 2. $c-N$ -диаграмма перехода клубок – вытянутая цепь в хорошем (а) и θ -растворителе (б) (N – число сегментов цепи, c – объемная доля сегментов в растворе): I – область перехода первого рода с большим скачком степени вытянутости; I_m – область перехода первого рода с малым скачком степени вытянутости; II – область перехода второго рода; заштрихована область перекрывания полимерных клубков

Рис. 1

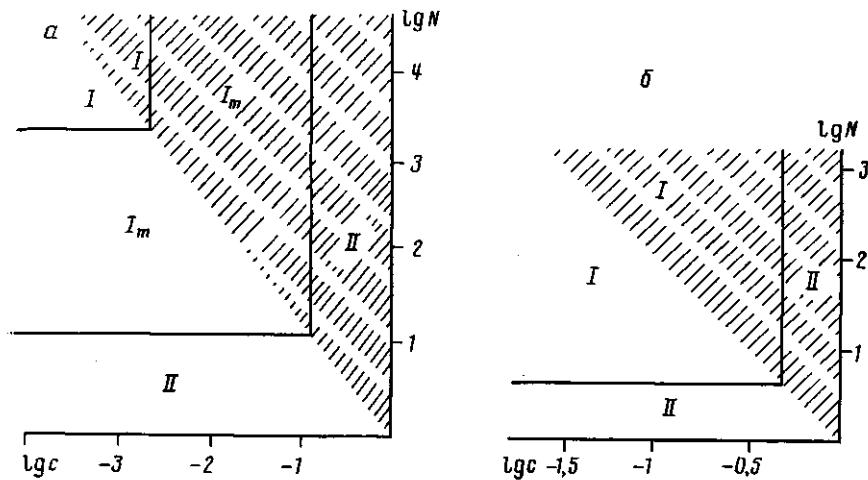


Рис. 2

творителе [3]

$$K_b(x_b) = K_b^{(0)} \left(\frac{x_b}{\xi} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad x_b > \xi, \quad (5)$$

где $x_b = x/N_b$ – размер деформированного блоба в направлении растяжения. Коэффициент упругости всей цепи $K(x) = \frac{1}{N_b} K_b \left(\frac{x}{N_b} \right)$, откуда следует

$$K(x) = \begin{cases} K_c, & x < x_s \\ K_c \left(\frac{x}{x_s} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \left(\frac{x}{N} \right)^2 \right)^{-1}, & x_s < x < N, \end{cases} \quad (6)$$

где $x_s = x_0 \left(\frac{c}{c^*} \right)^{\frac{1}{2}}$, а дополнительный фактор $\left(1 - \left(\frac{x}{N} \right)^2 \right)^{-1}$ обеспечивает конечную растяжимость цепи в соответствии с известной моделью FENE [11].

В области $x > x_s$ изменение коэффициента трения цепи с растяжением также определяется поведением $\zeta_b(x_b)$ для отдельного непротекаемого блоба. В работах Де Женна [2, 3] принималось, что для изолированного

клубка в достаточно широкой области растяжений

$$\zeta(x) = \zeta_0 \frac{x}{x_0} \left(\frac{1}{1 + \frac{x}{N}} \right) \approx \zeta_0 \frac{x}{x_0}, \quad x > x_0, \quad (7)$$

что следует из теории Зимма для случая изотропного расширения клубка. Для гидродинамической модели удлиняющегося цилиндра

$$\zeta(x) = \zeta_0 \frac{x}{x_0 \ln \left(\frac{x}{x_0} \right)}, \quad (8)$$

где x_0 — поперечный размер клубка, и также получаем $\zeta(x) \sim x$, если пре-небречь логарифмическим членом (x_0 порядка x_0 и слабо меняется, пока растяжение далеко от предельного). Именно более быстрый рост коэффициента трения $\zeta \sim x$ по сравнению с коэффициентом упругости $K \sim x^{1/2}$ при-водит к появлению двух минимумов на зависимости $U(x)$, что характерно для фазовых переходов первого рода [3]. Однако простые численные оценки показывают, что учет логарифмического множителя существен [8]. Действительно, в полностью вытянутом состоянии цепь представляет со-бой цилиндр длиной N и толщиной порядка единицы, т. е. длины сегмента.

Его коэффициент трения $\zeta(x=N)$ равен $\zeta_0 \frac{N}{x_0 \ln N}$. При полном разворачи-

вании цепи ζ возрастает в $\frac{N^{2/5}}{\ln N}$ раз, тогда как $K - \ln \left(\frac{N}{x_0} \right)^{1/2} \sim N^{1/5}$ раз

(если не учитывать конечную растяжимость цепи). Для реальных конеч-ных значений $N < 10^5$ величина $N^{1/5}$ оказывается больше, чем $N^{2/5}/\ln N$, т. е. упругость цепи при разворачивании увеличивается сильнее, чем трение, что ведет к изменению характера перехода.

В полуразбавленном растворе нужно учесть, что гидродинамические взаимодействия экранируются на расстояниях, больших ξ . При небольших деформациях блоба рост его коэффициента трения описывается формулой

(7): $\zeta_b(x_b) = \zeta_b^{(0)} \frac{x_b}{\xi}$ (здесь обозначения аналогичны K_b и $K_b^{(0)}$). Если блоб,

содержащий $n = \xi^{5/3}$ сегментов, полностью вытянут ($x_b = n$), то в силу экранировки

$$\zeta(x_b=n) = \frac{n}{\xi} \zeta_{cyl} = \frac{n}{\xi} \zeta_b^{(0)} \frac{1}{\ln \xi}, \quad (9)$$

где ζ_{cyl} — коэффициент трения цилиндра длиной ξ и толщиной, равной единице. Формула (9) определяет максимальное значение ζ_b , поэтому за-висимость $\zeta_b(x_b)$ вида (7) может быть справедлива лишь для $x_b < \frac{n}{\ln \xi}$.

В дальнейшем будем использовать упрощенную кусочно-линейную форму зависимости, не уточняя поведение в области кроссовера

$$\zeta_b(x_b) = \begin{cases} \zeta_b^{(0)} \frac{x_b}{\xi}, & \xi \leq x_b \leq \frac{n}{\ln \xi} \\ \zeta_b^{(0)} \frac{n}{\xi \ln \xi}, & \frac{n}{\ln \xi} < x_b < n \end{cases} \quad (10)$$

Полный коэффициент трения цепи $\zeta(x) = N_b \zeta_b \left(\frac{x}{N_b} \right)$ описывается фор-мулой, аналогичной выражению (10). Напомним, что $\zeta(x) = \zeta_c = \text{const}$ при $x < x_s$.

Построение $U(x)$ на основе уравнения (2) приводит к

$$\frac{U(\beta)}{kT} = \begin{cases} 3N^{\nu_s} \left(\frac{c}{c^*} \right)^{\nu_s} (1-g) \beta^2, & 0 \leq \beta \leq \beta_s \\ 6N \left[U_{el}(\beta) - \frac{1}{3} g N^{-\nu_s} \left(\frac{c}{c^*} \right)^{\nu_s} \frac{\beta^3}{\beta_s} \right] + C_1, & \beta_s < \beta \leq \beta_1 \\ 6N \left[U_{el}(\beta) - \frac{1}{2} g N^{-\nu_s} \left(\frac{c}{c^*} \right)^{\nu_s} \frac{\beta^2}{\beta_s \ln \xi} \right] + C_2, & \beta_1 < \beta < 1 \end{cases} \quad (11)$$

Здесь $U_{el}(\beta) = -2\sqrt{\beta} + \frac{1}{2} \ln \frac{1+\sqrt{\beta}}{1-\sqrt{\beta}} + \arctg \sqrt{\beta}$; $\beta = x/N$ — степень растяже-

ния цепи по отношению к предельному растяжению; $\beta_s = x_s/N = N^{-\nu_s} \times \left(\frac{c}{c^*} \right)^{\nu_s}$ — степень растяжения, с которой начинается деформация бло-

бов; $\beta_1 = 1/\ln \xi$; константы C_1 и C_2 обеспечивают непрерывное сплавление; $g = G\tau_c$; $\tau_c = \xi_c/K_c$ — время крупномасштабной релаксации цепи в полуразбавленном растворе при небольших отклонениях от равновесия. В рассматриваемой блобной модели τ_c зависит от концентрации как из-за эф-фектов экранировки $\tau_c \sim \tau_c \left(\frac{c}{c^*} \right)^{\nu_s}$, так и из-за концентрационной зависи-мости вязкости $\eta(c)$, которая становится существенной при больших концентрациях.

В θ -растворителе концентрирование раствора выше порога перекры-вания клубков $c^* \approx N^{-1/2}$ также приводит к экранировке гидродинамических взаимодействий, однако размеры клубка и его коэффициент упругости остаются такими же, как у изолированной макромолекулы. Размер непро-текаемых блобов $\xi = x_0 \left(\frac{c}{c^*} \right)^{-1}$, число блобов $N_b = \left(\frac{c}{c^*} \right)^2$ [12]. В отличие от

случая хорошего растворителя коэффициент упругости цепи начинает рас-ти только при степенях растяжения β , близких к единице. Коэффициенты упругости и трения цепи и ее свободная энергия имеют вид

$$K(\beta) = K_0 (1-\beta^2)^{-1}, \quad 0 \leq \beta < 1$$

$$\zeta(\beta) = \begin{cases} \zeta_c, & 0 \leq \beta \leq \beta_s \\ \zeta_c \frac{\beta}{\beta_s}, & \beta_s < \beta \leq \beta_1 \\ \zeta_c \frac{1}{\beta_s \ln \xi}, & \beta_1 < \beta < 1 \end{cases} \quad (12)$$

$$\frac{U(\beta)}{kT} = \begin{cases} 3N(1-g)\beta^2, & 0 \leq \beta \leq \beta_s \\ 6N \left[-\frac{1}{2} \ln(1-\beta^2) \frac{1}{3} g \frac{\beta^3}{\beta_s} \right] + C_1, & \beta_s < \beta \leq \beta_1 \\ 6N \left[-\frac{1}{2} \ln(1-\beta^2) - \frac{1}{2} g \frac{\beta^2}{\beta_s \ln \xi} \right] + C_2, & \beta_1 < \beta < 1 \end{cases}$$

Здесь $\zeta_c = \zeta_0 \frac{c}{c^*}$; $\beta_s = \frac{x_0}{N} \frac{c}{c^*} = N^{-\nu_s} \frac{c}{c^*}$; $\beta_1 = \frac{1}{\ln \xi}$; $g = \tau_c G$. В θ -раство-

рителе концентрационная зависимость $\tau_c(c) \sim \tau_c \frac{c}{c^*}$ при $c > c^*$ оказывается

более сильной, чем для хорошего растворителя ($\tau_c \sim c^{\nu_s}$). Известные экспе-риментальные данные о зависимости τ_c от концентрации относятся к уме-

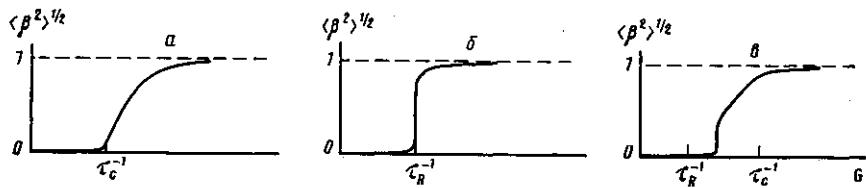


Рис. 3. Зависимость средней степени вытянутости цепи $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$ от величины градиента скорости потока G при переходе второго рода (а), а также при переходе первого рода с большим (б) и малым скачком степени вытянутости (с)

ренно хорошему растворителю [13] и в области $c > c^*$ согласуются с законом $\tau_c \sim c$.

Характер перехода. Если макромолекула находится в растягивающем потоке достаточно долго, и стационарная функция распределения успевает установиться за время опыта, то средний квадрат растяжения цепи

$$\langle \beta^2 \rangle(G) = \int_0^\infty d\beta \beta^2 \exp\left(-\frac{U(\beta, G)}{kT}\right) \left(\int_0^\infty d\beta \exp\left(-\frac{U(\beta, G)}{kT}\right) \right)^{-1} \quad (13)$$

Поскольку величина свободной энергии цепи пропорциональна большому параметру N (11), (12), среднее значение $\langle \beta^2 \rangle$ будет определяться значением β^* в минимуме U , и зависимость $\langle \beta^2 \rangle(G)$ можно получить из анализа изменения функции $U(\beta)$ с ростом градиента G . Параметры β_s и ξ являются функциями концентрации сегментов полимера c и длины цепи N . В зависимости от c , N и качества растворителя переход клубок — вытянутая цепь может происходить по механизму фазового перехода первого или второго рода (рис. 2).

Если коэффициент трения цепи растет с растяжением медленнее, чем коэффициент упругости, во всем диапазоне изменения β , то зависимость $U(\beta)$ всегда имеет один минимум, и вытягивание цепи происходит как переход второго рода (рис. 3, а). Такой переход был получен для модели Петерлина [1], где изменение гидродинамического взаимодействия вообще не учитывалось. В нашей модели переход реализуется при высоких концентрациях, когда число сегментов в блоке мало ($n < 4$ для θ -растворителя или $n < 12$ для хорошего растворителя), либо для очень коротких цепей с $N < 4$ (или $N < 12$) (рис. 2, область II). Рост $\xi(\beta)$ при $\beta > \beta_s$ отстает от $K(\beta)$ из-за конечной растяжимости цепи, которая проявляется уже начиная с $\beta = \beta_s$. Критическое значение G_{kp} определяется из условия

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \beta^2}(\beta, G_{kp})|_{\beta=0}=0 \text{ и равно } G_{kp} = \frac{1}{\tau_c} \quad [1]. \quad \text{При } c > c^* \quad G_{kp} \sim N^2 \text{ в силу экра-}$$

нировки объемных и гидродинамических взаимодействий на больших масштабах.

При малых концентрациях и больших длинах цепей в определенном диапазоне изменения β функция $\xi(\beta)$ растет быстрее, чем $K(\beta)$, и зависимость $U(\beta)$ может иметь два минимума, т. е. разворачивание цепи идет как переход первого рода. Первый минимум в точке $\beta=0$ отвечает клубкообразному состоянию, второй минимум при $\beta=\beta^*$ соответствует вытянутому состоянию. Критическое значение G_{kp} определяется из условия равенства глубин двух минимумов $U(0, G_{kp})=U(\beta^*, G_{kp})$. В θ -растворителе β^* близко к единице, т. е. цепь из клубкообразного состояния сразу переходит в почти полностью вытянутое (рис. 2, б; 3, б). В хорошем растворителе скачок вытянутости цепи ~ 1 наблюдается при переходе в том случае, если рост коэффициента трения настолько велик, что разворачивание цепи останавливается лишь за счет ее конечной растяжимости. Для этого число сегментов в блоке должно удовлетворять условию $\frac{\xi_b(x_b=n)}{\xi_b^{(0)}} >$

$$> \frac{K_b(x_b=n)}{K_b^{(0)}}, \text{ т. е. } \frac{n^{1/\xi}}{\ln \xi} > n^{1/\xi}, \text{ откуда } n > 3 \cdot 10^3, c < 2 \cdot 10^{-3} \text{ (рис. 2, а, об-}$$

ласть I). При этом $G_{kp} \sim N^{-2}$ для θ и для хорошего растворителя, и определяется фактически величиной времени релаксации τ_R протекаемой раузовской модели цепи (поскольку в сильно вытянутом состоянии гидродинамические и объемные взаимодействия несущественны). Концентрационная зависимость $G_{kp} \sim 1/\tau_R$ обусловлена только концентрационной зависимостью вязкости.

Для рассмотренной модели в хорошем растворителе существует также промежуточная область значений c и N (рис. 2, a, область I_m), где вытягивание цепи происходит как переход первого рода, но скачок величины $\langle \beta^2 \rangle$ между двумя фазами мал (рис. 3, e). Значение β^* оказывается заметно меньше единицы, поскольку сила трения может быть уравновешена силой упругости при неполном вытягивании цепи ($\beta^* \sim 1/\ln \xi$), в той области растяжений, где коэффициент трения уже достиг предельного значения и практически не меняется, а коэффициент упругости еще растет за счет ослабления объемных взаимодействий. Критическое значение G_{kp} находится при этом между $1/\tau_R$ и $1/\tau_c$.

Приведенный анализ характера перехода клубок — вытянутая цепь относится к случаю, когда стационарное состояние успевает установиться. Для длинных цепей при градиентах, близких к критическому, время установления стационарного состояния может быть очень большим [2], и тогда наблюдаемая на опыте зависимость $\langle \beta^2 \rangle(G)$ будет определяться как равновесными факторами, так и кинетикой разворачивания цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Peterlin A. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1966. V. 4. № 4. P. 287.
2. De Gennes P. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
3. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 211, 87, 47.
4. Frank F. C., Keller A., Mackley M. R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 467.
5. Odell J. A., Keller A. // Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1219.
6. Odell J. A., Keller A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1986. V. 24. № 9. P. 1889.
7. Саддиков И. С., Бресткин Ю. В., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 3.
8. Brestkin Yu. V. // Acta Polymerica. 1987. В. 38. № 8. P. 5470.
9. De Gennes P. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 587.
10. Ferry J. Viscoelastic Properties of Polymers. N. Y., 1980. 641 p.
11. Bird R. B., Hassager O. Dynamic of Polymeric Liquids. N. Y., 1977. P. 495.
12. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. С. 85, 87.
13. Lodge T. P., Schrag J. L. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 5. P. 1376.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.XI.1987

Ленинградское научно-производственное
объединение «Пигмент»

COIL — ELONGATED CHAIN TRANSITION IN THE FLOW HAVING THE LONGITUDINAL RATE GRADIENT. CONCENTRATIONAL EFFECTS

Gotlib Yu. Ya., Klushin L. I., Svetlov Yu. Ye.

Summary

The equilibrium elongation of macromolecules in the strong longitudinal hydrodynamic field is discussed for semidilute solutions. The type of the coil — elongated chain phase transition proceeding after some critical gradient value is changed with increase of concentration. In θ -solvent the transition of the first type proceeds with the essential jump of the average degree of chain elongation up to high concentrations when the transition transforms into the second-type one. In a good solvent at moderate concentrations the phase transition of the first type with a little jump of degree of chain elongation is possible.