ガラス転移における履歴の記憶と読出し

京都大学人間·環境学研究科 宮本 嘉久¹

1 はじめに

ガラス転移などの凍結現象は系の緩和時間(特徴的時間)と観測時間との時間スケールの交替 と見ることができる。緩和時間は温度や他の制御変数にも依存し、観測時間内には起こり得なかっ たような状態変化が、制御変数の変化によって、観測の時間スケールで観測されるようになる。温 度以外の制御変数の例として、ガラス転移における可塑剤濃度、静止摩擦、塑性、破壊における 外部応力などが挙げられる [1, 2, 3]。

ここではガラス転移現象を対象とし、系の緩和時間を制御する変数として一軸変形を用いる。こ の制御変数に対応して、大変形が可能で、永久流動の効果がほとんど無視できるという性質をも つ架橋ゴムを試料とした。温度、一軸変形を時間変化させることにより、緩和時間が時間的に変 化し、観測時間との大小関係を交替させることができる。歪(応力)により系の緩和時間を恣意 的に操作し、同時に応答としての共役な量である応力(歪)を測定して、現象の理解に必要な要 素について考察するのが目的である。

高分子物質をガラス転移点付近において変形させると、温度の低下、変形速度の増加とともに、 変形様式は粘弾性応力が生じる粘弾性変形から、塑性変形を経て破壊へと至る。脆性的な場合、塑 性変形領域は狭く、すぐに破壊へと至る。延性的な場合は、降伏応力を示すが巨視的には一様な 変形から、降伏応力を示し巨視的にも不均一なネック変形へと、変形様式はほぼ連続的に変化す る。ガラス転移領域での変形では粘弾性応力の発生と緩和が同時に起こっており、ガラス状態で は巨視的な永久歪、あるいは内部歪(内部応力)として変形の情報は保持されていることになる。 この記憶がどのような機構で凍結状態に書き込まれ、解凍されるときどのような形で外部に現れ るのかについて考えてみたい。

¹E-mail: miyamoto@FIHS.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

1.1 ゴムの伸長挙動の温度変化

試料は東洋ゴム株式会社より提供していただいた架橋合成イソプレンゴムを用いた。1.5%の硫黄 を架橋材として標準的な架橋条件で作成されたゴムで、トルエンを溶媒とした平衡膨潤比から求め た架橋点間平均モノマー数は約200である。ポリイソプレンゴムのガラス転移温度は $-60 \sim -65^{\circ}$ C である。用いた試料は自然長 $\ell_0 = 20 \sim 25$ mm、幅 $w_0 = 2 \sim 5$ mm、厚さ $d_0 = 0.5 \sim 1$ mm、一軸伸長 はエタノール浴中で行った。試料長 ℓ は変位センサー、張力 f は歪ゲージで測定、ステッピング モーターで制御した。日常用いられる輪ゴムは天然ゴムで、同じポリイソプレンを主成分として いる。残留脂肪酸などにより、すぐ下に述べる結晶化挙動には相違があるが [5]、粘弾性的振舞い は同様であるので、少し幅の広い事務用のゴムバンドを思い浮かべていただければ良いかと思う。



図 1: ゴム弾性状態での張力-- 歪関係と結晶化。 歪 5.6 から 7.9 までのいくつかの最大歪まで伸長後、収縮させた。

ゴムは高温からゴム弾性、粘弾性、ガラス状態と高分子物質に典型的な状態変化を示す。高温 のゴム弾性状態では結晶化によって応力-歪曲線に履歴が生じることが知られている [6]。29°C で の公称応力 $\sigma \equiv f/(w_0 d_0)$ と歪 $\gamma \equiv \ell/\ell_0$ の関係(応力-歪曲線)を図1に示す。高温で伸長する と、熱平衡状態であるゴム弾性状態から、過冷却液体状態を経て結晶化が生じ、収縮時には履歴 ループを示して、融解の後、ゴム弾性状態へと戻る。図1では伸長時に張力の増加が鈍る歪(図 では実線の↓)において結晶化が生じている。また収縮時に伸長時の曲線と一致する歪(破線の ↓)において融解が完了している。温度の低下とともに結晶化、融解が観測される歪は減少する。 一定温度では、結晶化が観測される歪は変形速度に依存するが、ゴム弾性状態の張力は変形速度 にほとんど依存しない[7]。

ガラス転移温度近傍では粘弾性的性質による変形速度依存性が応力-歪曲線に観測される(図 2、-55°C)。用いた試料では、十分に遅い変形速度でも-50°C以下では結晶化は観測されない。 温度の低下、歪速度の増加とともに、粘弾性的挙動から、張力が歪に対し極大を示す降伏的な挙 動となる。図2および、図3の-61°Cのような温度・変形速度領域では、張力が極大を示す場合



図 2: ガラス転移領域(-55°C)での張力-歪関係の変形速度依存性。

でも試料の変形は巨視的には一様である。

さらにガラス転移温度以下の低温になると、ネック(局所的に、より伸長された、断面積の小 さい部分)の発生を伴い、変形は巨視的にも不均一となる。図3、-70°Cの場合のように低歪域 で降伏が観測されると同時に、ネックが発生、伝播し、伸長された領域が拡大する(図4、これ は-90°Cの例である)。図4aのように約0.5mm間隔で目盛りをつけた試料を低温で伸長すると、



図 3: ネック変形をともなう場合の張力-歪関係(-70° C)。変形速度はいずれも $\dot{\gamma} = 0.01 \text{s}^{-1}$ 。 -55°C、 -61° C では試料の変形は巨視的には一様である。

ネックが発生し(図 4b)、他の部分に比べ大きく(約 4 倍に)伸長された領域が広がる(図 4c - e)。図 3 の横軸は試料全体の平均歪であり、ネック変形した部分の伸長比は、伸長条件に依存して 3.5~4.5 である。 -70° C での伸長の場合、 $\gamma = 1.3$ でネックの発生と応力-歪曲線における応力の極大(降伏)が生じる。観測される張力はわずかに減少しながらネックが伝播する。 $\gamma = 3.5$ でネックが試料全体に伝播し、さらに伸長すると、ネック伸長された試料全体が一様に伸長され、張力は増加する($\gamma > 3.5$)。図の例では $\gamma = 4.2$ で試料は破断した。図 3 の -70° C には 5 つの



図 4: ネック変形 (-90°C)。

測定結果を重ねて示している。破断時の歪は 2.1、2.5、2.9、3.5、4.2 であり、ネックの発生箇所 および破断箇所は、試料途中あるいは試料保持部と測定によって異なるが、 -70° C、 $\dot{\gamma} = 0.01s^{-1}$ での伸長ではほぼ一定の応力-歪曲線が観測される。

2 実験と結果

2.1 伸長ガラス試料準備と測定

ゴム弾性状態、ガラス転移領域、ガラス状態でそれぞれ伸長した、履歴の異なるガラス状態の ゴムを準備し、これらのガラスーゴム転移挙動を観測し、記憶効果について考察した。具体的な 手順を以下に述べる。



図 5: 試料履歴の模式図 (protocol-HT, GT, LT)。protocol-GTの aging 過程は示していない。

• protocol-HT:室温(ゴム弾性状態)で種々の歪 $\gamma(t) = 1 \rightarrow \gamma_0$ まで伸長、試料長を固定して -55°Cまで急冷後、-100°Cまで 3K/min で冷却し、ガラス化した(時刻 $t = t_0$ 、図 5)。-55°C まで急冷したのは結晶化を避けるためである。

• protocol-GT:自然長のまま -61° C (ガラス転移領域)まで急冷し、変形速度 $0.045s^{-1}$ で $\gamma_0 = 4$

まで伸長、試料長を固定し種々の時間 aging(応力緩和、図5ではこの操作は示していない。)した後(後出、図7参照)、 -100° Cまで冷却しガラス化した($t = t_0$)。前節で述べたように、この条件では、応力-歪関係は降伏的挙動を示すが、変形は巨視的には一様である。ここで $\gamma_0 = 4$ としたのは以下のガラス状態で伸長した試料(protocol-LT)のネック変形した部分の歪が約4倍であったのでこれと比較するためである。

• protocol-LT:自然長のまま -76° Cまで急冷し、伸長速度 0.18mm/s(見かけの変形速度 0.09s⁻¹) で伸長した後、試料長を固定して -100° Cまで冷却しガラス化した。この場合の変形は上述のネッ クの形成と伝播によるものである。このときのネック変形した部分の歪は約 $4 = \gamma_0$ 、試料全体の 平均歪は約 1.8 である。

このように準備した履歴の異なる伸長ガラスを -100° C で張力を解放後、張力 0 の状態で再び 試料長を固定した(時刻 $t = t_1$ 、図 5)。張力開放時の試料の収縮 $\gamma_0 \rightarrow \gamma_1$ は試料履歴にもよるが 高々1%程度($\gamma_1 \simeq \gamma_0$)である。いずれの protocol においても、 $T(t_1) = -100^{\circ}$ C で $\gamma(t_1) \simeq 4$ 、 $\sigma(t_1) = 0$ である。試料長固定($\gamma(t) = \gamma_1$)の条件下、1K/min で昇温し($t > t_2$)、ガラスーゴム 転移にともなう張力の変化を測定した。

2.2 protocol-HT



図 6: protocol-HT での昇温中の張力変化。

protocol-HT により準備した試料の歪を γ_1 に保って、ガラス状態から 1K/min で昇温したとき の、ガラスーゴム転移における張力回復を図 6 に示す。図中の $\gamma = \gamma_0 \simeq \gamma_1$ は室温で与えた歪で ある。ガラス状態では張力は発生せず、高温のゴム弾性状態では歪 γ に対応する張力が観測され、 その張力は絶対温度にほぼ比例している。ガラス転移点 T_g を張力回復過程の中心温度とすると、 歪の増加とともに低下していることが分る。



図 7: -61°C で 4 倍伸長後、同温度での aging。t は aging 時間。

2.3 protocol-GT, LT

図 7 は protocol-GT の試料準備過程における、 -61° C(ガラス転移領域)で伸長後の aging 過程を示している。縦軸は $\Delta\sigma(t) = \sigma(t) - \sigma(\infty)$ である。図 7 では aging 時間は 90 分であるが、矢印で示した 4 種類の時間 aging を行い、それぞれ -100° C に冷却した。張力を解放後、固定長で昇温したときの測定結果を図 8 に示す。図には protocol-LT(-76° C でネック伸長)により準備し



図 8: protocol-GT、LT の 昇温中の張力の温度変化。protocol-GT について、数字は –61°C で の aging 時間(図 7 参照)、GTc は –100°C で張力を開放しなかった場合の試料、LT は –76°C で ネック伸長した試料である。

た試料、また、比較のため -61° C での aging 時間 10 秒(図では 0 min. と表した)で、 -100° C で張力を開放していない試料(-100° C で長さを変えずに $\gamma(t) = \gamma_0$ のまま昇温、GTc:0 min. と表した)の結果も示している。GTc は、 -65° C 以下の低温では aging 後の張力をほぼ保ちながら

昇温とともにわずかに減少し、 T_g 付近でゴムの張力まで減少する。 -100° Cで張力を開放した他の試料では十分低温では $\sigma(t) = 0$ であるが、protocol-HT での転移温度より低温から張力は発生し、極大を示した後、ゴムの張力へと変化する。protocol-GT では aging 時間の増加とともに張力が発生する温度は上昇し、張力の極大値が減少する。Agingの効果は明瞭で、protocol-LT では低温での張力の発生と極大はさらに顕著となる。protocol-LT ではネック伸長された部分の歪は約4 であるが、試料全体の平均歪は約1.8 のため、ゴム弾性状態での張力は小さくなっている。

3 現象論モデル

温度、歪が履歴をもつ場合 { $T(t), \gamma(t)$ } の張力を与えるモデルを次の様に考える。まず、温度 が一定で緩和時間 τ の歪依存性が無視できるときは、線形レオロジーより、張力 $\sigma(t)$ は次の式で 与えられる。

$$\sigma(t) = G_{\infty} \int_{-\infty}^{t} \mathcal{G}\left(\frac{t-t'}{\tau}\right) \dot{\gamma}(t) \, \mathrm{d}t' \tag{1}$$

$$= G_{\infty} \int_{-\infty}^{t} \left[\gamma(t) - \gamma(t') \right] \frac{\partial \mathcal{G} \left(\frac{t - t'}{\tau} \right)}{\partial t'} \mathrm{d}t' \,. \tag{2}$$

ここで、 $G_{\infty}G(t-t')$ は緩和関数、 $G_{\infty}\frac{\partial G((t-t'))}{\partial t'}$ は記憶関数と呼ばれるもので、 G_{∞} は瞬間応答の弾性率である [8]。

歪、温度が履歴をもつ場合への自然な拡張として、張力 σ(t) に次の形を提案する。

$$\sigma(t) = \sigma_{\rm R}(T(t), \gamma(t)) + \Delta G \int_{-\infty}^{t} \left[\gamma(t) - \gamma(t') \right] \frac{\partial \mathcal{G}\left(\tilde{t}(t, t')\right)}{\partial t'} dt'.$$
(3)

ここではゴムを対象としているので、 $\sigma_{R}(T(t),\gamma(t))$ はゴムの自由度による張力への寄与、緩和弾 性率を G_0 として $\Delta G = G_{\infty} - G_0$ である。関数 $\mathcal{G}(\tilde{t}(t,t'))$ は $\mathcal{G}(0) = 1$ 、 $\mathcal{G}(\infty) = 0$ となる規格 化緩和関数であり、その引数 $\tilde{t}(t,t')$ は

$$\tilde{t}(t,t') \equiv \int_{t'}^{t} \frac{\mathrm{d}u}{\tau(T(u),\gamma(u))} \tag{4}$$

で定義され、[t, t']間の物理的経過時間を各時刻での基本緩和時間 $\tau(T, \gamma)$ で測った固有経過時間 である。ここで、(3)式が(2)式の自然な拡張になっているというのは、基本緩和時間が温度と歪 に依存し、温度・時間換算則が成立するという仮定のもとに、(4)式の固有経過時間のみを導入し た、という意味である。基本緩和時間 τ が一定の場合は、(3)式の右辺第2項は(2)式と等価であ り、さらに緩和時間の分布がない場合は Maxwell モデルと一致する。

(3) 式の右辺第2項は、過去の時間間隔 [t',t'+dt'] での歪 $\gamma(t')$ と現在の歪 $\gamma(t)$ との差により 生じ得る張力 $\Delta G [\gamma(t) - \gamma(t')]$ のうち、 $\frac{\partial G(\tilde{t}(t,t'))}{\partial t'} dt'$ だけの部分が現在の張力 $\sigma(t)$ に寄与すると 主張している。これを現在の歪と時刻 t' での歪の差に応じて硬いバネが数多く生成し、固有経過 時間とともに消失して、その数が減少していく、と表現する。以下、この現象論モデルにより実 験結果を定性的に解釈してみよう。

3.1 protocol-HT

系の緩和時間は高温 ($T > T_g(\gamma)$) では微視的な時間で観測時間より短く、低温 ($T < T_g$) では実 験室の試験スケールよりずっと長く、実質的に無限大と考えよう。室温で伸長した場合 (protocol-HT)、(3) 式の第2項は小さく、第1項に比べて無視できる。試料を急冷して低温になると、 $\tilde{t}(t,t')$ は急に減少するため $G(\tilde{t}(t,t'))$ は0から1に増加し、(3) 式の積分は ~ $\Delta G[\gamma(t) - \gamma(t_0)]$ となる。 ただし t_0 は T_g より十分低温になった時刻である (図5参照)。ガラス状態において、時刻 t_1 で 張力を0にすると、このときの歪 $\gamma_1 \equiv \gamma(t_1)$ は次式を満足する ($t_1 \leq t < t_2, \gamma_0 = \gamma(t_0)$)。

$$\sigma(t) = 0 = \sigma_{\rm R}(T, \gamma_1) + \Delta G \int_{-\infty}^{t_0} \left[\gamma(t) - \gamma(t') \right] \frac{\partial \mathcal{G}(\tilde{t}(t_0, t'))}{\partial t'} \, \mathrm{d}t' \tag{5}$$

$$\simeq \sigma_{\rm R}(T,\gamma_1) + \Delta G(\gamma_1 - \gamma_0)$$
 (protocol-HT). (6)

この式はゴム弾性の伸ばされた柔らかいバネと右辺第2項のわずかに縮められた硬いバネが釣り 合っていること(内部バランス)を示している。 歪を γ_1 に固定して昇温し ($t \ge t_2$)、ガラス転移 領域の温度になったとき、 $\tilde{t}(t,t')$ は急に増加して (3) 式の積分項は0 に近づき、 $\sigma(t)$ にはゴム弾 性の張力 $\sigma_{\rm R}$ のみが残る(図 6)。

3.2 protocol-GT

ガラス転移領域で伸長して作成したガラスでは、伸長時の緩和時間が観測の時間スケールと同 程度なので、時刻 t_0 以前の記憶がかなり残っている(図 5、protocol-GT)。このため、内部バラ ンスを表す (5) 式の被積分項は t_0 より緩和時間程度以前の t' まで値をもっている。この状態か ら温度を上げると $(t > t_2)$ 、固有経過時間は $\tilde{t}(t,t') = \tilde{t}(t_0,t') + \tilde{t}(t,t_2) \equiv z_0 + \alpha$ と表される。 $\alpha \equiv \tilde{t}(t,t_2)$ は t' に依存せず、緩和関数 G(z) は共通の因子 α だけ固有経過時間が長い方にずれ る、 $G(z_0) \mapsto G(z_0 + \alpha)$ 、ことになる $(z_0 \equiv \tilde{t}(t_0,t'))$ 。すべての値に対して $G(z_0 + \alpha) \propto G(z_0)$ で ない限り、 $t > t_2$ での α の増加に対して (5) 式の内部バランスは崩れることになる(図 8)。これ が記憶効果の起源である。上の比例関係が成立するのは G(z) が単一指数減衰関数、 $G(z) \propto e^{-z}$ 、 の場合であり、ガラス転移を特徴づける緩和は一般に単一指数緩和ではないことは良く知られて いる。protocol-GT に即して言い換えると、時刻 t_1 で張力を開放したとき、ゴム弾性の伸ばされ た柔らかいバネと、(5) 式の右辺第 2 項が表す、ある程度消失してその数が減少した少数の伸ばさ れた ($\gamma_1 - \gamma(t') > 0$) 硬いバネ、および、わずかに縮められた ($\gamma_1 - \gamma_0 < 0$)数多くの硬いバネ とが釣り合って内部バランスが成立している。この状態から再昇温したとき ($t > t_2$)、これらの 硬いバネが同じ割合で記憶を失っていくのではなく、緩和の度合いが小さい硬いバネほどその記 憶を速く失う (これは緩和関数の形に依存する) ために低温から張力が発生することになる。

3.3 記憶効果: protocol-GT

前節での重要な結果は、張力 $\sigma(t)$ ($t > t_2$) が少数の"秩序変数"で記述されるのではなく、ガラスになるときの歪 $\gamma(t')$ と温度 T(t') の履歴 ($t' < t_0$) に依存することである。緩和関数を N

個の指数関数の和 $\mathcal{G}(z) = \sum_{i=1}^{N} \theta_i e^{-\frac{z}{z_i}}$ (ただし、 $\sum_i \theta_i = 1$) で表すと、ガラスになる前の固有経過時間 $z_0 \equiv \tilde{t}(t_0, t')$ と、 t_2 より後の固有経過時間 $\alpha \equiv \tilde{t}(t, t_2)$ を用いて、(3) 式は

$$\sigma(\alpha) - \sigma_{\rm R} = \Delta G \int_{-\infty}^{t} \sum_{i=1}^{N} \frac{\theta_i}{z_i} \, \mathrm{e}^{-\frac{z_0 + \alpha}{z_i}} \left[\gamma(t) - \gamma(t') \right] \frac{\mathrm{d}t'}{\tau \left(T(t'), \gamma(t') \right)} \, \Rightarrow \, \int^{\alpha} \mathcal{M}(z_0, \alpha) \Gamma(z_0) \mathrm{d}z_0 \, (7)$$

と書くことができる。これは (z_0, α) 成分が $\sum_{z_i}^{\underline{\theta}_i} e^{-\frac{z_0+\alpha}{z_i}}$ である行列 $\mathcal{M}(z_0, \alpha)$ による、履歴ベク トル $\Gamma(z_0)$ ($\leftrightarrow \gamma(t')$) から読出ベクトル $\sigma(\alpha)$ への変換とみなすことができる。すなわち、ガラス \rightarrow ゴム転移において観測される張力 $\sigma(t)$ は、ゴム \rightarrow ガラス転移における変形・温度の情報を変 換行列 \mathcal{M} の独立な "列" の数 N にしたがって保持している。このように、ガラス転移において 記憶され、読み出されるのは制御変数の「歴史」である。

次のように単純化を行って、数値計算により記憶効果を確認してみよう。記憶効果の特徴の1つ は緩和関数が単一指数緩和ではないことにあるので、2段階緩和と単純化する。

$$\mathcal{G}(z) = \sum_{i=1}^{N} \theta_i e^{-\frac{z}{z_i}} \longrightarrow \theta e^{-\frac{z}{z_1}} + (1-\theta) e^{-\frac{z}{z_2}}.$$
(8)

また、緩和時間の温度依存性は Vogel-Fulcher 則に従うが、緩和時間は高温($T > T_g$)では微視 的な時間 $\tau = \tau_{micro} \ll \tau_{exp}$ 、ガラス転移領域($T \sim T_g$)では一定値の τ 、低温($T < T_g$)では $\tau \gg \tau_{exp}$ 、さらに緩和時間は歪に依存しない、と簡単化してしまう(τ_{exp} は観測の時間スケール)。 このような仮定のもとに、昇温過程($t > t_2$)での張力 $\sigma(\alpha)$ は

 $\sigma(\alpha) = \sigma_{\mathbf{R}} + \Delta G \left\{ \theta \left(\dot{\gamma} \tau z_1 \, \mathrm{e}^{-\frac{t_{\mathbf{A}}}{\tau z_1}} + \gamma_1 - \gamma_0 \right) \mathrm{e}^{-\frac{\alpha}{z_1}} + (1 - \theta) \left(\dot{\gamma} \tau z_2 \, \mathrm{e}^{-\frac{t_{\mathbf{A}}}{\tau z_2}} + \gamma_1 - \gamma_0 \right) \mathrm{e}^{-\frac{\alpha}{z_2}} \right\} (9)$ および、 γ_1 を決める内部バランスの (5) 式から求められる。ここで $t_{\mathbf{A}}$ は aging 時間である。 $\alpha \equiv \tilde{t}(t, t_2)$ と張力の関係についての計算結果を図9に示す。張力に極大が現れ、極大値は aging 時



図 9: (9) 式による計算結果 (protocol-GT)。

間とともに減少し、記憶効果が定性的には再現されているが、極大が生じる固有経過時間は aging 時間には殆ど依存しない。この点に関してはより詳細な検討が必要である。 特集

また、本特集のテーマである塑性変形が生じた protocol-LT で見られる顕著な記憶効果もこの現 象論モデルでは説明できず、今後の課題である。protocol-GT では内部応力としてガラス状態に保 存された粘弾性応力の情報が、ガラス → ゴム転移において外力として観測された。protocol-LT では弾性的変形部分とネック変形部分に"相分離"して、巨視的にその空間分布が見えている。現 象論モデルの定量性を検討し、内部応力の空間分布や、欠陥、非線形性の効果を考慮に入れてモ デルを発展させたいと考えている。制御変数により系の緩和時間や状態を操作するという実験手 法と、緩和時間の時間変化によって、観測時間と系の緩和時間の関係が変化するという考え方が、 凍結現象の研究一般に用いられる契機となることを願って結びとしたい。

試料を提供していただいた東洋ゴム工業株式会社、大原利一郎博士にこの場をお借りして深く 感謝いたします。この研究は Paris 第7大学、関本謙教授との共同研究によるものです。

参考文献

- [1] L.Leibler and K.Sekimoto, Macromolecules, 26, (1993) 6937.
- [2] C.Derec, A.Ajdari and F.Lequeux, Eur. Phys. J., E4, (2001) 355.
- [3] T.Baumberger and C.Calori, Adv. Phys., 55, (2006) 279.
- [4] Y.Miyamoto, K.Fukao, H.Yamao and K.Sekimoto Phys. Rev. Lett., 88 (22), (2002) 225504
- [5] Kawahara, S.; Nishiyama, N.; Kakubo, T.; Tanaka, Y., Rubber Chem. Technol., 69, (1996) 600.
- [6] L. R. G. Treloar, The Physics of Rubber Elasticity, 3rd. ed., Clarendon Press, Oxford, (1975) Chapters 5 and 7.
- [7] Y.Miyamoto, H.Yamao and K.Sekimoto Macromolecules, 36, (2003) 6462
- [8] R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, vol.1, John Wiley & Sons, (1987) Chapter 5.