http://pmse.scu.edu.cn

黏弹性表面活性剂芥酰丙基二甲基羧基甜菜碱与水溶性聚丙烯酰胺的溶液拉伸流变行为对比

余 率[1]，陈 昊[1]，王 骥[2]，殷鸿尧[1]，韩一秀[3]，冯玉军[1]

（1. 四川大学 高分子研究所 高分子材料国家重点实验室，四川 成都 610065；2. 天府永兴实验室 二氧化碳捕集新原理与技术研究中心，四川 成都 610065；3. 中国民用航空局 中国民航局第二研究所，四川 成都 610065）

摘要：黏弹性表面活性剂常被称为“活聚合物”或“平衡聚合物”，但其与聚合物溶液在拉伸流变行为方面的异同却鲜见报道。文中利用自行搭建的液珠滴落平板（DoS）拉伸流变仪，对比研究了黏弹性表面活性剂芥酰丙基二甲基羧基甜菜碱（EDAB）与常用的水溶性聚合物——聚丙烯酰胺（PAM）的溶液拉伸流变行为。结果表明，PAM比EDAB溶液中的蠕虫状胶束具有更强的结构柔韧性，因此表现出更高的拉伸黏度和特殊的应变硬化行为。此外，相比于EDAB溶液，PAM溶液的拉伸流变行为对温度更为敏感，因为温度能加速PAM链段的解缠结过程。文中工作可加深对黏弹性表面活性剂在拉伸流场下的溶液行为的理解，为其合理利用提供参考。

关键词：黏弹性表面活性剂；水溶性聚合物；蠕虫状胶束；拉伸流变；冷冻透射电镜

中图分类号：TQ423 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）10-0080-09

黏弹性表面活性剂（VES）是一类能够赋予溶液黏弹性的两亲性小分子化合物。这类表面活性剂在溶液中能形成类似于聚合物的超分子聚集体——蠕虫状胶束（WLMs）[1]。在亚浓溶液条件下，WLMs能形成三维缠结网络结构，使其宏观上表现出与聚合物溶液类似的黏弹性。但与聚合物不同的是，受到外力作用时，通过超分子作用组装的蠕虫状胶束具有独特的动态平衡结构，胶束始终处于解离和重构的过程中，因此黏弹性表面活性剂又被称为“活聚合物”或“平衡聚合物”[2,3]。由于其显著的增黏性和独特的流变特性，黏弹性表面活性剂可作为聚合物的替代物应用于油气增产[4]、管道减阻[5]及个人护理[6]等领域。

20世纪90年代，黏弹性表面活性剂与聚合物的相似性即已引起关注[1,7]。Magid[8]通过文献回顾，对比了两者的动态流变行为，指出WLMs的断裂——重构行为使黏弹性表面活性剂相较于聚合物具有额外的应力松弛机制。Dreiss和Feng[9]基于文献数据，对比了聚苯乙烯和十六烷基氯化吡啶/水杨酸钠形成的WLMs在剪切流变上的差异，发现WLMs为半刚性结构，缠结网络中的WLMs受到比聚苯乙烯链更强的拓扑约束作用，因而表现出比聚合物更长的弛豫时间。随后，Wang等[10]对比了两性离子表面活性剂芥酰丙基二甲基羧基甜菜碱（EDAB）和非离子水溶性聚合物聚丙烯酰胺（PAM）的剪切流变行为，发现温度升高将加快蠕虫状胶束的动态解离和重构过程。尽管黏弹性表面活性剂和聚合物的剪切流变行为已被深入对比研究[11~13]，但2种体系的拉伸流变行为对比鲜见报道。

在材料的流变行为中，拉伸流变行为与剪切流变行为同等重要，两者的研究往往能为不同的应用场景提供有利指导。例如，在搅拌、泵送和挤压过程

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0194
收稿日期：2024-05-11
基金项目：国家自然科学基金资助项目(U22A20395, 22172108)
通讯联系人：冯玉军，主要从事软物质相关研究，E-mail: yjfeng@scu.edu.cn

中,流体主要经历的是剪切流场;在喷射、纺丝和雾化过程中,流体主要经历的是拉伸流场。相较于剪切流场,拉伸流场可以使材料沿着流动方向形成更强的取向和拉伸[14],从而导致材料在这2种流动条件下展现出截然不同的流变行为[15]。目前的商用拉伸流变仪大部分基于传感器直接测定拉伸过程中的力,但针对低黏度流体,应力传感器难以获得稳定有效的测试数据。在Sharma团队工作[16,17]的基础上,笔者实验室搭建了可控温变压的液滴滴落平板(DoS)拉伸流变仪[18,19],该流变仪通过检测液珠滴落过程的形状变化来获取流体的拉伸黏度等信息。本文以此对比研究了黏弹性表面活性剂EDAB和水溶性聚合物PAM的溶液拉伸流变行为。

EDAB是一种能在水溶液中以单组分形成蠕虫状胶束的两性离子表面活性剂[20],PAM是一种典型的非离子水溶性聚合物。当将EDAB溶于盐水时,其头基正负电荷的静电吸引被屏蔽,整体表现出非离子特性。因此,本文以EDAB和PAM分别作为代表性化合物进行拉伸流变的对比研究。

1　实验部分

1.1　实验原料

PAM:商业化产品,北京恒聚化工,使用前经过了透析纯化,利用静态光散射测得的重均分子量为1.2×10^7;实验用水:使用超纯水净化系统(CDUPT-III,成都超纯科技有限公司)自制的超纯水,电阻率为18.25 MΩ·cm;NaCl:分析纯,Adamas。

参照笔者团队以前报道的方法合成EDAB[17],其分子结构经过^{1}H-NMR谱表征和确认,纯度经过高效液相色谱测定为95.6%,其余为合成EDAB过程中的副产物NaCl。

1.2　样品制备过程

将预先装有50 mL 0.5 mol/L NaCl水溶液置于蓝盖瓶中,再将蓝盖瓶放到45 ℃水浴中,在低速搅拌下,将设计量的EDAB或PAM粉末缓慢加入盐水溶液中,密封搅拌直至完全溶解。EDAB溶液中的盐含量包括了与EDAB伴生的NaCl以及盐水溶液中的NaCl,总浓度为0.5 mol/L。测试前,样品溶液在室温保存至少1 d,以消除搅拌引起的剪切效应。

1.3　测试与表征

1.3.1　*冷冻透射电镜观察*:在制样前,将样品溶液放置在恒温烘箱中,在预设温度25 ℃恒温静置3 h。取5 μL EDAB或PAM溶液滴在亲水化处理的铜网上,用滤纸除去多余的溶液后,将铜网立即浸入液体乙烷中进行速冻。随后,将冷冻后的铜网转移到液氮低温容器中保存。最后,将铜网移动到−160 ℃的液氮环境中,使用FEI Talos F200C型透射电子显微镜,在200 kV加速电压下进行拍摄。

1.3.2　*DoS拉伸流变原理及测试方法*:参照Sharma等[17]报道的方法,笔者实验室自行搭建了可以控温调压的DoS流变仪[18,19]。如Fig.1所示,DoS流变仪由光源、恒温腔室、恒流注射器及高速摄像机(Photron FASTCAM UX50)四部分组成。在实验中,玻璃基板被放置在距离毛细管(直径为0.60 mm)固定距离的H(1.8 mm)处,并以低流速(q=0.01 mL/min)泵送少量流体。当液滴接触到玻璃基板时,由于玻璃基板对液滴的黏附力,液滴被拉伸,在喷嘴和基板上的液滴之间形成不稳定的液桥,利用高速摄像机以每



Fig. 1　Schematic illustration of the homemade DOS tensile rheometer[19]

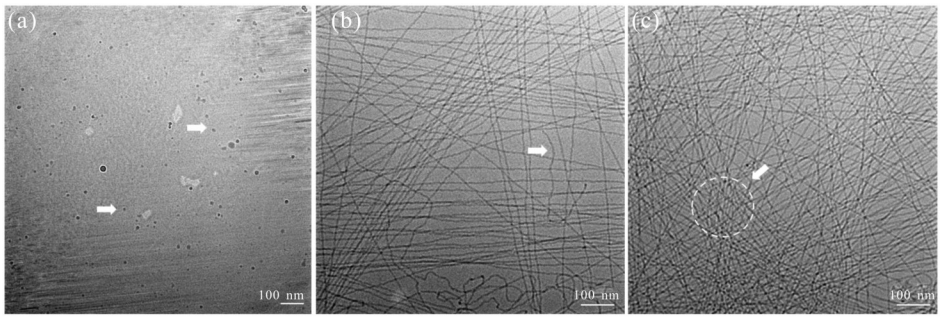


Fig. 2 Cryo-TEM micro-images of EDAB solutions at 25 ℃: (a) 0.05% EDAB; (b) 0.10% EDAB; (c) 0.20% EDAB

秒20,000帧的速率捕捉液桥的形状变化。

液桥细化过程的动力学可用式(1)来描述[21]

$$R(t)/R_0=\sum_i (G_iR_0/2\sigma)^{1/3}\exp(-2t/3\lambda_E) \quad (1)$$

式中：G_i——模量，Pa；λ_E————弛豫时间，ms；R_0——毛细管直径，mm；$R(t)$ ——液桥直径，mm；σ——样品溶液的表面张力，mN/m。通过式(1)可以计算样品溶液的λ_E。此外，伴随$R(t)$的减小，拉伸强度可以用延伸率（$\varepsilon=-2d\ln R(t)/dt$）表示。拉伸黏度则可以通过溶液的表面张力（$\sigma$）进行计算

$$\eta_E=\sigma/\dot{\varepsilon}R \quad (2)$$

式中：η_E——拉伸黏度；$\dot{\varepsilon}$——拉伸过程中的应变率。搭建的DoS流变仪可测试0~200 ℃、最高4 MPa条件下、黏度低达1 mPa·s的溶液样品的拉伸黏度。

测试前，样品在DoS拉伸流变仪恒温腔室内至少静置30 min。每个样品至少测试3次，取平均值。

1.3.3 溶液表面张力测试：利用铂金板法，采用K100表面张力仪（德国Krüss）测试溶液样品的表面张力。测试过程中的温度使用外置水浴循环装置进行控制。样品杯配有盖子以减少溶剂蒸发。为了准确得出平衡状态下的表面张力值，测试前将溶液样品置于目标温度，每5 min进行1次测试，波动低于0.03 mN/m方可进行测量。

2 结果与讨论

2.1 VES溶液的微观形貌

首先，通过冷冻透射电镜观察了不同浓度EDAB溶液中的胶束形貌。浓度为0.05%（质量分数，下同）时，胶束的微观结构以球形为主(Fig.2(a))。随着EDAB浓度升高至0.1%，溶液中出现长线状蠕虫状胶束，其长度可达到几微米(Fig.2(b))。值得注意的是，部分线型蠕虫状胶束在溶液中具有明显的支化结构。这种支化结构常出现于含盐的离子型表面活性剂体系中[22,23]。Hoffman等[24]指出，这种支化结构源于胶束疏水区域的互相吸引。由于EDAB溶液中添加了NaCl，减弱了胶束间的电荷排斥作用，导致EDAB胶束间的接触和融合成为可能。随着浓度进一步增加到0.20%，由于支化结构的形成，蠕虫状胶束变得更长且刚直。此外，随着溶液中胶束含量的增加，胶束受到体积排斥作用，进而在胶束间形成了更多的交联点(Fig.2(c))。

为了能直观地对比PAM和EDAB在溶液中的微观结构，试图借助低温透射电镜观察PAM溶液中聚合物链的微观形貌。然而，由于聚合物链的直径往往小于1 nm，因此其形貌难以被电镜观测到。根据Wang等[20]的研究结果可知，EDAB胶束的直径约为5 nm，持续长度约为20 nm，而PAM的直径小于1 nm，持续长度仅为1 nm左右。持续长度与分子链的刚性密切相关。一般而言，持续长度越长，则分子链刚性越强。因而上述微观结构差异表明EDAB胶束具有更强的结构刚性。

2.2 EDAB和PAM溶液的拉伸流变行为

2.2.1 浓度对拉伸流变行为的影响：Fig.3对比了不同浓度的EDAB和PAM溶液液桥形状的演化过程。可以发现，两者液桥的断裂方式存在显著差别：在C<0.02%时，EDAB溶液显示出无黏性流体的特征[25]，其液桥细化过程由惯性力主导，液桥显示为与水溶液相似的圆锥形(Fig.3(a))。因为此时EDAB溶液中的聚集体为无增黏效果的球形胶束(Fig.2(a))；随着EDAB浓度增加，溶液中的球型胶束转变为蠕虫状胶束，溶液的液桥逐渐转变为细丝状，代

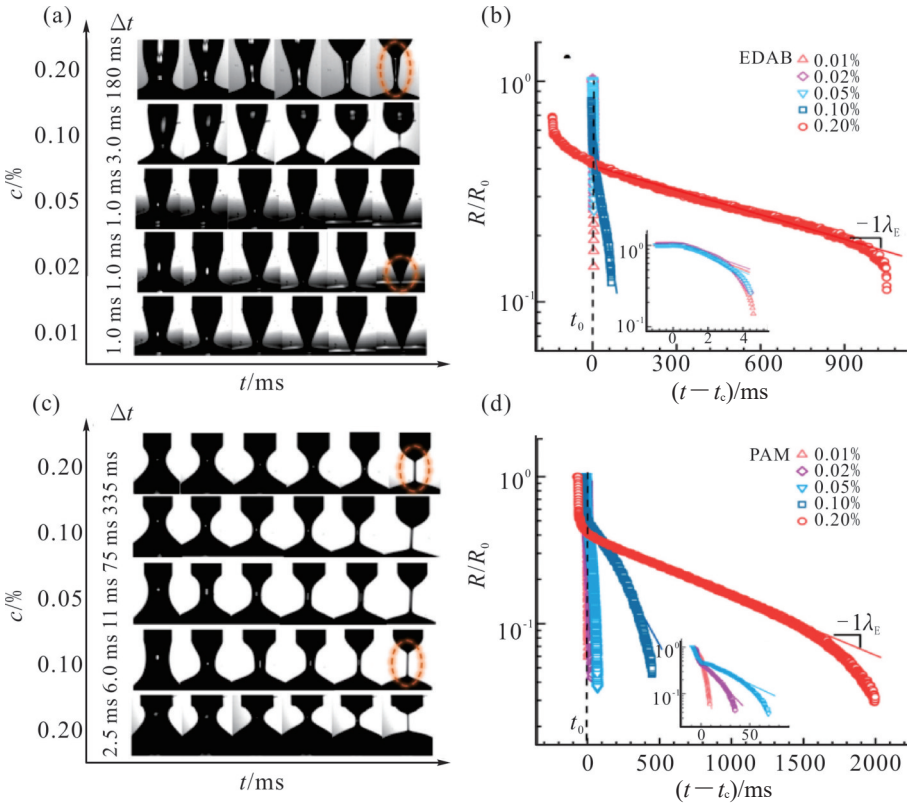


Fig. 3 Extensional rheological results of (a, b) EDAB solution and (c, d) PAM solution with different mass fractions at 25 ℃
(a, c): shape evolution of liquid bridge during tensile process; (b, d): radius evolution plots with time

表液桥细化过程中黏性力逐渐占主导地位[26]。Fig.3(b)显示了EDAB液桥直径(R)与初始直径(R_0)的比值随时间的变化。超过时间t_c时,R/R_0呈现指数级衰减,可以通过式(1)计算溶液的拉伸弛豫时间(λ_E)。λ_E为溶液经历拉伸变形后恢复至平衡态所需的时间,它反映了溶液中微观结构的复杂程度。当EDAB溶液的液桥由圆锥状转变为细丝状时,其λ_E有了明显增加,这证实液桥变细过程中作用力的变化与溶液中蠕虫状胶束的形成相关。

对比之下,Fig.3(c)中不同浓度的PAM溶液中都出现了明显的细丝状液桥。这是由于区别于蠕虫状胶束的自组装结构,PAM为化学键连接的稳定链式结构,因此在低浓度条件下就显示出较强的流变改性能力。此外,Fig.3(d)显示,λ_E在低浓度时缓慢增长,而在浓度达到0.1%时,拉伸弛豫时间明显延长,这表明在此浓度条件下溶液中微观结构网络的复杂性进一步增加。

EDAB溶液与PAM溶液拉伸弛豫时间与浓度的关系示于Fig.4。对于PAM溶液,曲线分为2段,其λ_E与C均呈现出幂律关系。2段曲线对应的浓度C^*为PAM溶液的临界缠结点。当$C < C^*$时,溶液中的PAM以孤立线团的形式存在,在拉伸过程中,PAM通过链的伸展振动耗散了拉伸的动能,因此PAM在低浓度区间展现出显著的抗拉伸能力。当$C > C^*$时,溶液中孤立的线团相互重叠形成了更加复杂的缠结结构,λ_E显著增加。

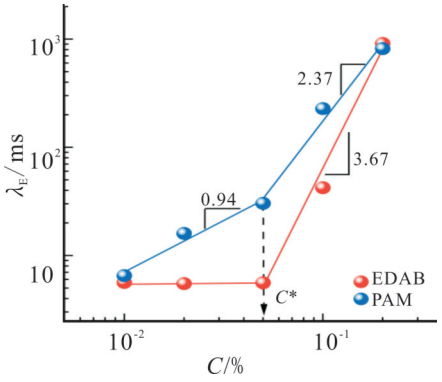


Fig. 4 Extensile relation time λ_E of EDAB solution and PAM solution with different mass fractions

对比之下,EDAB溶液在稀溶液状态下蠕虫状胶束尚未形成,在$C<C^*$时,λ_E基本不受浓度变化的

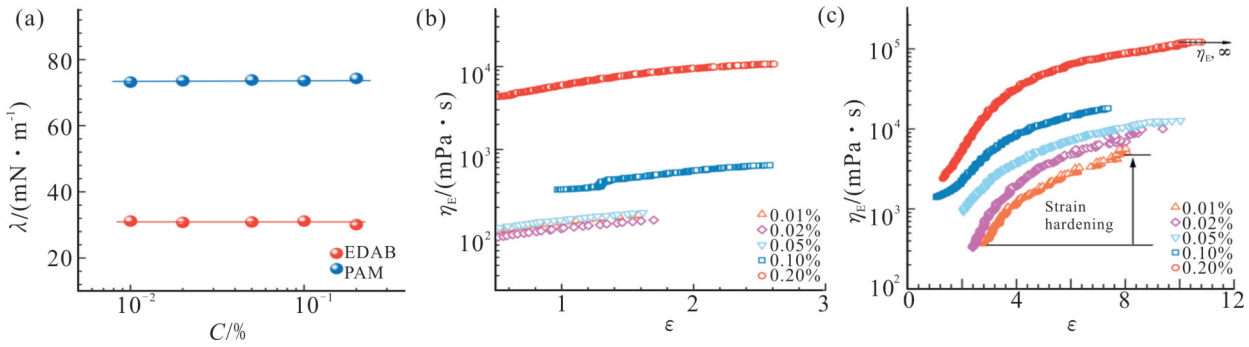


Fig. 5 (a) Surface tension of EDAB solution and PDAC solution with different mass fractions; extensional viscosity as a function of Hencky strain for (b) EDAB and (c) PAM aqueous solutions

影响。随着蠕虫状胶束的形成和内部缠结点的形成，λ_E随浓度增加显著增强。值得注意的是，当$C > C^*$时，EDAB溶液λ_E与C的幂律指数（3.67）明显大于PAM溶液（2.37），这与溶液中蠕虫状胶束支化结构的形成密切相关。

DoS拉伸流变仪无法直接测量液滴滴落过程中所受到的拉伸力，因此需要通过溶液的表面张力结合液桥的形状来进行计算。Fig.5(a)显示了EDAB溶液与PAM溶液的表面张力随浓度的变化。由于EDAB具有两亲性结构，其溶液的表面张力明显低于PAM溶液，约为31 mN/m。在滴落过程中，低表面张力的流体将在玻璃基板上形成更大的扩散液滴，因此将受到基板更强的拉伸作用。这导致了EDAB溶液相较于PAM溶液更容易发生拉伸断裂。表现在0.2% EDAB溶液具有和0.2% PAM溶液相近的拉伸弛豫时间，但0.2% EDAB溶液的断裂时间约为PAM溶液的1/2。

通过表面张力测试，两者的拉伸黏度可以通过式(2)进行计算。如Fig.5(b)和Fig.5(c)所示，两者的拉伸黏度（η_E）均随浓度的变化而增加，但在相同浓度下，EDAB溶液的拉伸黏度明显比PAM溶液更低。此外，PAM溶液的η_E在有限增加后呈现出一个恒定值，表现出明显的应变硬化（Strain hardening）特征[15,27]，这是聚合物链延展导致网络刚性增加的结果。随着浓度的增加，这种特征变得更加明显。在稀溶液区域，PAM溶液在ε较小时，η_E的增长主要源于聚合物链的延展。随着ε增加，聚合物链被完全拉伸，其η_E显示出平台区。对比之下，EDAB溶液的η_E的变化趋势较小，这表明EDAB胶束具有更强的结构刚性。随着缠结结构的形成，PAM的链运动受到限制，因此其η_E随ε的增加趋势变得明显。

相对而言，EDAB胶束由于结构的刚性，即使在浓度较高时也难以形成类似于聚合物缠结的线团。如Fig.2(b, c)所示，此时溶液中形成的是支化结构，区别于聚合物间的化学交联，其交联点处于动态的形成和打开的平衡中。Hoffman等[24]利用电双折射测量技术表征了支化点解离后重新形成过程的弛豫时间，发现其往往在1~5 ms之内。在蠕虫状胶束拉伸过程中，其交联点会多次打开又重新形成。考虑到这种情况，胶束交联点将沿着蠕虫状胶束的轮廓方向滑动[28~30]。这导致蠕虫状胶束的链段运动受到交联结构的限制较小，因此EDAB溶液的应变硬化特征不如PAM溶液明显。

2.2.2 温度对拉伸流变行为的影响：为应对实际应用场景中温度的变化，在以上研究结果的基础上，本文进一步探究了温度对两者拉伸流变行为的影响。由于0.20%的EDAB与PAM溶液同处于亚浓浓度区间且具有相近的λ_E，因此以0.20%的EDAB与PAM溶液为对比样品。如Fig.6(a)所示，不同浓度的EDAB溶液均出现明显的细丝状液桥，这表明溶液中的蠕虫状胶束具有一定的热稳定性。此外，EDAB溶液的拉伸弛豫时间在65 ℃以下保持稳定。当温度在85 ℃时，EDAB溶液的液桥的形状具有向低黏度的圆锥状转变的趋势，Fig.6(b)也显示其λ_E显著降低，根据Wang等[10]小角中子散射的表征结果，随着温度升高，蠕虫状胶束的轮廓长度将明显减小，这导

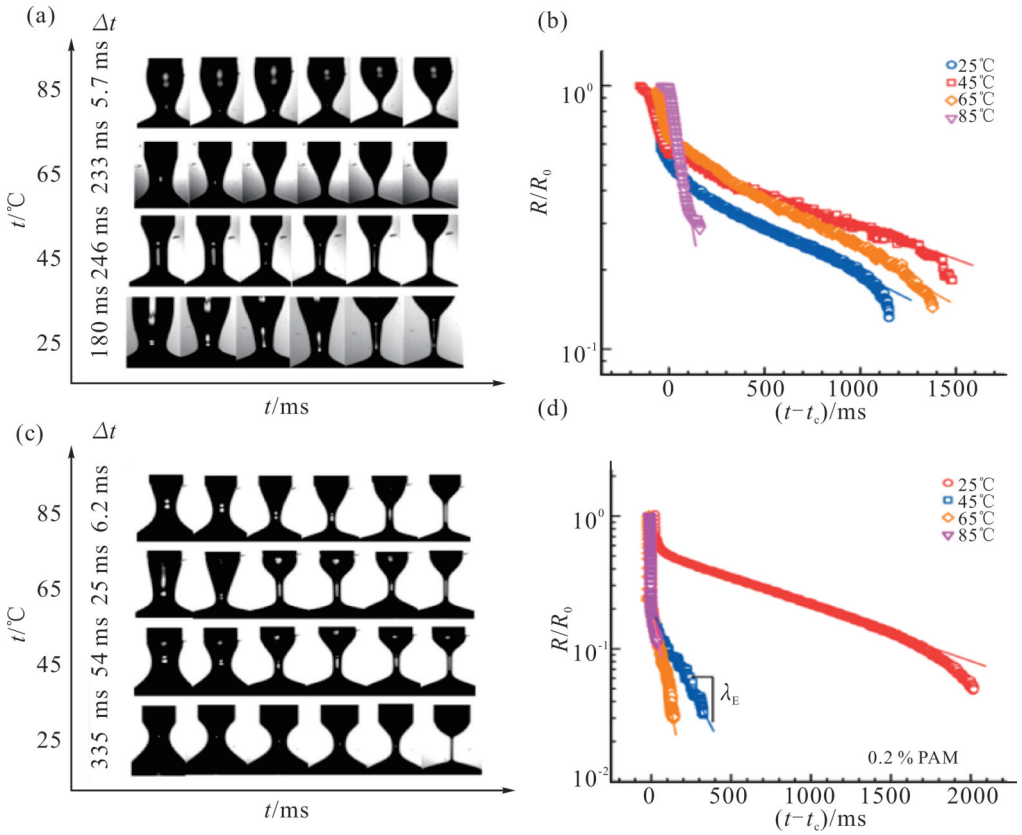


Fig. 6 Extensional rheological results of (a, b) 0.2% EDAB solution and (c, d) 0.2% PAM solution at different temperature; (a, c) shape evolution of liquid bridge during tensile process, (b, d) radius evolution plots shown with the time axis shifted such that the transition point t_c overlaps

致了EDAB溶液中胶束网络的缠结程度显著降低。

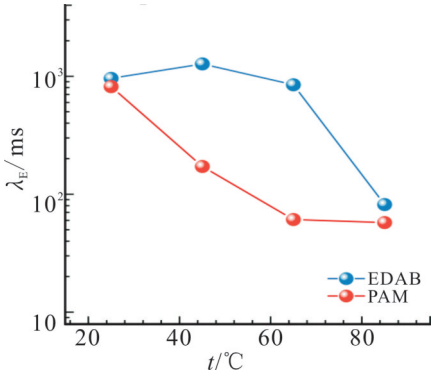


Fig. 7 λ_E of 0.2% EDAB solution and 0.2% PAM solution at different temperature

对比而言,PAM溶液的液桥形状始终为细圆柱状(Fig.6(c))。然而,其λ_E随着温度的升高持续降低,由于PAM链具有稳定性,因此可以推测,温度主要通过影响其解缠结行为使其λ_E降低(Fig.6(d))。

为明晰温度对两者弛豫时间造成影响的主要原因,Fig.7显示了不同温度条件下两者λ_E的变化。EDAB溶液在45 ℃时,λ_E显现出最大值。在25 ℃时,由于EDAB具有较长的疏水尾链,在水溶液中的溶解度较低,因此一些分子可能聚集在胶束内核中,导致溶液中EDAB的浓度比实际值低。当温度升高到45 ℃时,EDAB的溶解度增加,胶束内核中的EDAB被释放出来,增加了溶液中EDAB的浓度,导致了蠕虫状胶束的生长。随着温度的进一步增加,EDAB溶液的λ_E显著降低,这是由于胶束的轮廓长度随着温度的增加呈指数级减小[29~31]。

区别于EDAB溶液,PAM溶液在温度升高过程中的λ_E逐渐减小。当t<65 ℃时,PAM溶液的λ_E具有显著降低的趋势。此时温度的升高加快了PAM链段的运动速度。因此,在受到拉伸作用时,缠结网络中的解缠结过程加快,这导致其λ_E减小。当t>65 ℃时,PAM溶液的弛豫时间减小趋势降低。由于测试的PAM溶液的缠结程度较低,温度的升高使聚合物链蜷缩,导致其缠结程度降低。因此当温度升高至85 ℃时,链段运动速度主要影响PAM单一链的拉伸行为,导致弛豫时间降低趋势的缩短。

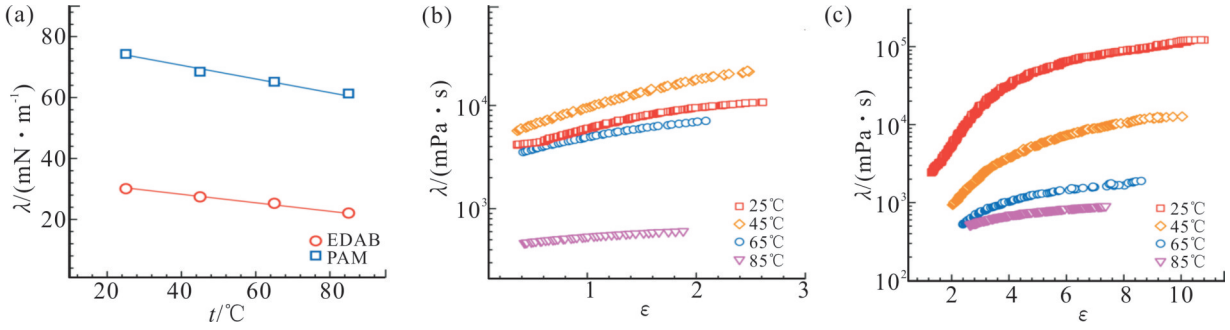


Fig. 8 (a) Surface tension of EDAB solution and PDAC solution with different temperature; extensional viscosity as a function of Hencky strain for aqueous (b) EDAB and (c) PAM

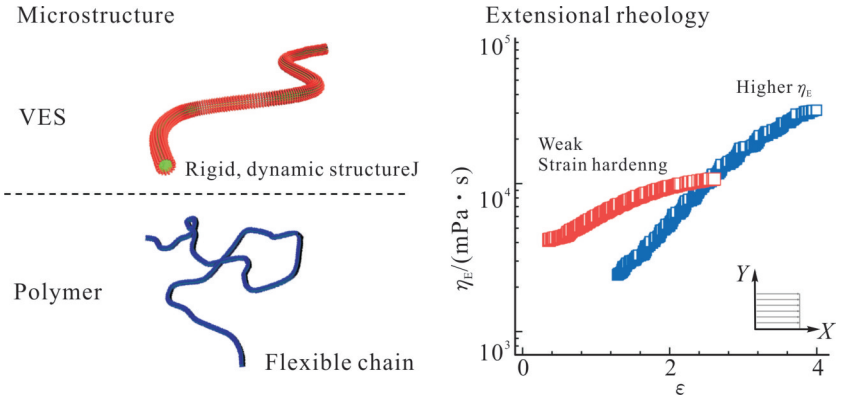


Fig. 9 Comparison of viscoelastic surfactants and water-soluble polymers in solution tensile rheology

进一步考察了温度对EDAB与PAM溶液拉伸黏度的影响。首先，测试了溶液表面张力随温度的变化。如Fig.8(a)所示，EDAB溶液与PAM溶液的表面张力均随温度升高而降低，导致2种溶液拉伸断裂时间缩短。EDAB溶液在45 ℃时其η_E-ε曲线的斜率增加(Fig.8(b))，这是溶液中胶束轮廓长度增加导致蠕虫状胶束柔韧性增强的结果，说明25~45 ℃之间，EDAB WLMs胶束长度随温度上升而增加。随着温度进一步升高，EDAB的η_E-ε溶液曲线斜率逐渐减小，这是温度升高导致链段伸展过程变快的结果。这一现象在PAM溶液中更加明显。如Fig.8(c)所示，PAM溶液的拉伸硬化行为随着温度的升高逐渐减弱，当温度达到85 ℃时，其η_E几乎保持恒定。当温度升高时，链段运动加快，显著缩短了PAM链被拉伸至完全伸展的时间，从而显现出与EDAB刚性链相似的拉伸流变行为。

综合以上对比结果，黏弹性表面活性剂EDAB与水溶性聚合物PAM的异同比较于Fig.9。EDAB在溶液中形成的蠕虫状胶束具有比PAM链更强的结构刚性，因此在受到拉伸作用时，其链段运动较少，拉伸黏度保持稳定。而PAM由于链的变形和伸展作用，具有更强的应变硬化特征和较高的拉伸黏度。因此，与刚性蠕虫状胶束相比，柔性聚合物作为流变改性剂对需要高η_E的应用特别有利，例如喷墨打印，纤维纺丝或喷雾和雾化工艺。而黏弹性表面活性剂则对需要低η_E和温度稳定性的应用比较有利，例如，油井压裂等。

3 结论

利用自行搭建的DoS拉伸流变仪对比研究了低浓度黏弹性表面活性剂EDAB与水溶性聚合物PAM的溶液拉伸流变行为。结果表明，EDAB与PAM均能通过溶液中三维网络结构的形成显著增强溶液的抗拉伸能力。区别在于，在相同拉伸弛豫时间条件下，由于其链的柔韧性，PAM溶液具有更大的拉伸黏度和更明显的应变硬化特征。此外，相比于EDAB

溶液,PAM溶液的拉伸流变行为对温度更加敏感,因为温度能加速PAM链段的解缠结过程。这些发现加深了对水溶性聚合物和黏弹性表面活性剂的异同的理解,为流变改性剂的选取提供了理论依据。

参考文献:

[1] Candau S J, Hirsch E, Zana R. Light scattering investigations of the behavior of semidilute aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium bromide: analogy with semidilute polymer solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1985, 105: 521-528.

[2] Maibaum L, Dinner A R, Chandler D. Micelle formation and the hydrophobic effect[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108: 6778-6781.

[3] Israelachvili J N, Mitchell D J, Ninham B W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1976, 72: 1525-1568.

[4] Cao X, Guo W, Zhu Q, *et al*. Supramolecular self-assembly of robust, ultra-stable, and high-temperature-resistant viscoelastic worm-like micelles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 649: 403-415.

[5] Jafari Nodoushan E, Yi T, Lee Y J, *et al*. Wormlike micellar solutions, beyond the chemical enhanced oil recovery restrictions [J]. Fluids, 2019, 4: 173.

[6] Yang J. Viscoelastic wormlike micelles and their applications[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002, 7: 276-281.

[7] Appell J, Porte G. Polymerlike behaviour of giant micelles[J]. Europhysics Letters, 1990, 12: 185.

[8] Magid L J. The surfactant-polyelectrolyte analogy[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102: 4064-4074.

[9] Dreiss C A, Feng Y J. Wormlike micelles: advances in systems, characterisation and applications[M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2017: 9-26.

[10] Wang J, Feng Y, Agrawal N R, *et al*. Wormlike micelles versus water-soluble polymers as rheology-modifiers: similarities and differences[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19: 24458-24466.

[11] King J P, Butler C S G, Prescott S W, *et al*. Exploring shear alignment of concentrated wormlike micelles using rheology coupled with small-angle neutron scattering[J]. Physics of Fluids, 2022, 34: 083104.

[12] Calabrese M A, Rogers S A, Murphy R P, *et al*. The rheology and microstructure of branched micelles under shear[J]. Journal of Rheology., 2015, 59: 1299-1328.

[13] Helgeson M E, Reichert M D, Hu Y T, *et al*. Relating shear banding, structure, and phase behavior in wormlike micellar solutions[J]. Soft Matter, 2009, 5: 3858-3869.

[14] 刘双, 黄茜, 陈全, 等. 流变技术在高分子表征中的应用: 拉伸流变测试[J]. 高分子学报, 2023, 54(2): 286-302.
Liu S, Huang Q, Chen Q, *et al*. Application of extensional rheology in polymer characterization [J]. Acta Polymerica Sinica, 2023, 54(2): 286-302.

[15] Huang Q. When polymer chains are highly aligned: a perspective on extensional rheology[J]. Macromolecules, 2022, 55: 715-727.

[16] Dinic J, Zhang Y, Jimenez L N, *et al*. Extensional relaxation times of dilute, aqueous polymer solutions[J]. ACS Macro Letters, 2015, 4: 804-808.

[17] Dinic J, Sharma V. Macromolecular relaxation, strain, and extensibility determine elastocapillary thinning and extensional viscosity of polymer solutions[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116: 8766-8774.

[18] 冯玉军, 陈昊. 一种流体拉伸黏度测试系统: 中国, 217654951U [P]. 2022-10-25.

[19] 陈昊. 页岩气开采用水溶性聚合物减阻剂的研究[D]. 成都: 四川大学, 2023.
Chen H. Water-soluble polymer drag reducers used for shale gas production[D]. Chengdu: Sichuan University, 2023.

[20] Wang Y, Zhang Y, Liu X, *et al*. Effect of a hydrophilic head group on Krafft temperature, surface activities and rheological behaviors of erucyl amidobetaines[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2014, 17: 295-301.

[21] Entov V M, Hinch E J. Effect of a spectrum of relaxation times on the capillary thinning of a filament of elastic liquid[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1997, 72: 31-53.

[22] Croce V, Cosgrove T, Maitland G, *et al*. Rheology, cryogenic transmission electron spectroscopy, and small-angle neutron scattering of highly viscoelastic wormlike micellar solutions[J]. Langmuir, 2003, 19: 8536-8541.

[23] Rogers S A, Calabrese M A, Wagner N J. Rheology of branched wormlike micelles[J]. Current Opinion In Colloid & Interface Science, 2014, 19: 530-535.

[24] Thurn H, Hoffmann H. Evidence of sticky contacts between wormlike micelles in viscoelastic surfactant solutions[J]. Langmuir, 2019, 35: 12192-12204.

[25] Dinic J, Sharma V. Power laws dominate shear and extensional rheology response and capillarity-driven pinching dynamics of entangled hydroxyethyl cellulose (HEC) solutions[J]. Macromolecules, 2020, 53: 3424-3437.

[26] Zhang D Y, Calabrese M A. Temperature-controlled dripping-onto-substrate (DoS) extensional rheometry of polymer micelle solutions[J]. Soft Matter, 2022, 18: 3993-4008.

[27] Gupta R K, Nguyen D A, Sridhar T. Extensional viscosity of dilute polystyrene solutions: effect of concentration and molecular weight[J]. Physics of Fluids, 2000, 12: 1296-1318.

[28] Conchuir B O, Gardner K, Jordan K E, *et al*. Efficient algorithm for the topological characterization of worm-like and branched micelle structures from simulations[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2020, 16: 4588-4598.

[29] Riley J K, Richards J J, Wagner N J, *et al*. Branching and alignment in reverse worm-like micelles studied with simultaneous dielectric spectroscopy and RheoSANS[J]. Soft Matter, 2018, 14: 5344-5355.

[30] Rogers S A, Calabrese M A, Wagner N J. Rheology of branched wormlike micelles[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2014, 19: 530-535.

[31] Yin Q, Tian Q, Doutch J, *et al*. An insight into the thermo-thickening behavior of wormlike micellar solutions based on ultra-long-chain surfactants[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24: 11112-11123.

A Comparative Study on Extensional Rheological Behaviors Between Viscoelastic Surfactant and Water-Soluble Polymer Solutions

Shuai Yu[1], Hao Chen[1], Ji Wang[2], Hongyao Yin[1], Yixiu Han[3], Yujun Feng[1]

(*1. Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. New Theory and Technology of CO_2 Capture Research Center, Tianfu Yongxing Laboratory, Chengdu 610065, China; 3. Civil Aviation Administration of China, the Second Research Institute of CAAC, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Viscoelastic surfactants (VES) are a class of surfactants that can form wormlike micelles in solution through self-assembly and exhibit viscoelasticity on a macroscopic level. Due to their strong viscosifying ability and reversible shear properties, viscoelastic surfactants are often called “living polymers” or “equilibrium polymers”. However, the similarities and differences in the extensional rheological behavior between VES and polymer solutions were rarely explored yet. In this work, through a homemade dripping onto substrate (DoS) extensional rheometer, the solution extensional rheological behaviors of a viscoelastic surfactant, erucic acid amidopropyl betaine (EDAB), and a commonly used water-soluble polymer, polyacrylamide (PAM), in 0.5 mol/L NaCl was compared. The results show that due to the stronger structural flexibility of PAM than the EDAB wormlike micelles, PAM exhibits higher extensional viscosity and unique strain hardening behavior. Compared to EDAB solution, the extensional rheological behavior of PAM solution is more sensitive to temperature because heating can accelerate the disentanglement process of PAM chains. This work deepens the understanding of the behavior of viscoelastic surfactant solutions under extensional flow fields and can provide guidance for their rational use.

Keywords: viscoelastic surfactants; water-soluble polymers; wormlike micelles; extensional rheology; Cryo-TEM