

УДК 541.64:539.171.4

СТРУКТУРА ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК ПОЛИСАХАРИДА КСАНТАНА И ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

© 2021 г. А. В. Шибяев^{a, *}, Д. А. Муравлев^a, В. В. Ской^{b, c},
А. В. Рогачев^b, А. И. Куклин^{b, c}, О. Е. Филиппова^a

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^bОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^cМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

*e-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 23.01.2021 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 25.03.2021 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучена структура мицелл, образуемых катионным поверхностно-активным веществом хлоридом эруцил-бис-гидроксиэтилметиламмония в смесях с противоположно заряженным жесткоцепным полиэлектролитом ксантаном в присутствии соли. Показано, что как в отсутствие, так и в присутствии полимера мицеллы имеют цилиндрическую форму, и радиус их поперечного сечения не меняется при добавлении различных концентраций полимера вплоть до 0.45 масс. %. Отсутствие взаимодействия между мицеллами поверхностно-активного вещества и полимером вследствие экранирования электростатического взаимодействия приводит к формированию двух взаимопроникающих сеток, одна из которых образована переплетенными червеобразными мицеллами поверхностно-активного вещества, а другая — молекулами полимера.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, полимеры, самоорганизация, мицеллы, малоугловое рассеяние нейтронов.

DOI: 10.31857/S1028096021090181

ВВЕДЕНИЕ

Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) имеют амфифильное строение — они состоят из гидрофильной полярной головки и гидрофобного неполярного хвоста. Благодаря этому они способны адсорбироваться на поверхностях и уменьшать поверхностное натяжение на границах раздела сред [1]. Кроме того, при превышении критической концентрации мицеллообразования молекулы ПАВ в водных растворах самоорганизуются, образуя мицеллы различной формы. Молекулы ионогенных ПАВ с полярной группой среднего размера во многих случаях образуют сферические мицеллы. Для сферических мицелл параметр молекулярной упаковки $p = v/a_0l$ (где v и l — объем и длина гидрофобного хвоста молекулы, а a_0 — площадь на поверхности мицеллы, приходящаяся на одну молекулу ПАВ) близок к $1/3$ [2]. При добавлении низкомолекулярной соли происходит экранирование электростатического отталкивания одноименно заряженных головок ПАВ, которые могут ближе расположиться друг к другу. В результате p увеличивается до $1/2$, и про-

исходит перестроение агрегатов и образование мицелл цилиндрической формы [3, 4]. Достаточно длинные цилиндрические мицеллы называют червеобразными [5]. Такие мицеллы способны переплетаться и образовывать сетку топологических зацеплений, придавая водным растворам высокую вязкость и вязкоупругие свойства [6]. Благодаря этому они используются в качестве загустителей во многих областях, например, в нефтедобывающей промышленности [7, 8], потребительских товарах [9], для уменьшения трения в охлаждающих установках [10] и так далее.

Молекулы ПАВ в червеобразных мицеллах связаны друг с другом слабыми нековалентными гидрофобными взаимодействиями, поэтому мицеллы являются динамическими структурами, способными обратимо разрываться и рекомбинировать. Часто это приводит к недостаточным для применений вязкоупругим свойствам растворов червеобразных мицелл. Один из способов упрочнения мицеллярных сеток ПАВ — добавление к ним полимерных цепей, которые не разрываются в условиях эксплуатации, поэтому способны увеличивать реологические свойства растворов [11].

В литературе описано несколько вариантов взаимодействия полимеров с цилиндрическими мицеллами ПАВ. Так, добавление слабо гидрофобных водорастворимых полимеров приводит к разрушению цилиндрической структуры мицелл вследствие сильного взаимодействия между компонентами, что приводит к падению вязкости [12]. Гидрофобные полимеры, не растворимые в воде, могут армировать цилиндрические мицеллы, проникая в их гидрофобные ядра [13, 14]. Водорастворимые полимеры с небольшим количеством гидрофобных групп (гидрофобно модифицированные полимеры) способны образовывать совместные сетки с цилиндрическими мицеллами ПАВ путем встраивания гидрофобных групп макромолекул в мицеллы и образования поперечных сшивок между компонентами, что увеличивает вязкость и модуль упругости растворов [15]. Новым интересным подходом является добавление к цилиндрическим мицеллам ПАВ гидрофильного полимера, образующего совместную сетку зацеплений с мицеллами, которая увеличивает реологические свойства [16, 17]. Во всех вышеописанных случаях добавление полимеров может приводить к различным изменениям в структуре мицелл, поэтому изучение смесей ПАВ с полимерами структурными методами представляется очень актуальной задачей.

Одним из полимеров, перспективных для улучшения механических свойств растворов ПАВ, является анионный полисахарид ксантан. Макромолекулы ксантана обладают высокой молекулярной массой (обычно более 10^6 г/моль) и являются жесткоцепными, благодаря чему они образуют гели уже при малых концентрациях полимера (0.1–0.5 масс. %) и способны эффективно играть роль загустителей водных растворов [18]. Целью настоящей работы было исследование структуры водных растворов, содержащих ксантан и вязкоупругое катионное ПАВ эруцил-бис-гидроксиэтилметиламмоний хлорид (ЭГАХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катионное ПАВ ЭГАХ (в виде 25 масс. % раствора в изопропанол) было предоставлено компанией Akzo Nobel. Очистку ЭГАХ от изопропанола проводили путем разбавления исходного раствора деионизированной водой (в соотношении 1 : 10) и последующего лиофильного высушивания. Отсутствие изопропанола после очистки контролировали методом ^1H ЯМР. Использовали ксантан Ziboxan F200 компании Deosen Corporation Ltd. (молекулярная масса 10^6 г/моль по данным вискозиметрии), а также хлорид калия фирмы Acros (степень чистоты >99.8%). Для приготовления растворов брали деионизированную дистиллированную воду, полученную на установке Milli-Q фирмы Millipore Waters (США).

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов (МУРН) проводили на спектрометре ЮМО реактора ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) при температуре 20°C. Детали экспериментов описаны в [19–21]. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду D_2O , в качестве фонового раствора брали раствор хлорида калия в D_2O . Измерения проводили в стандартных кварцевых кюветках с зазором 2 мм. Кривые рассеяния аппроксимировали формфактором цилиндра с помощью программы SasView (<http://www.sasview.org/>).

Спектры ^1H ЯМР измеряли на спектрометре Bruker AV-600 с использованием D_2O в качестве растворителя. Экспериментальные процедуры более подробно описаны в [22]. Спектры снимали при 70°C, чтобы уменьшить вязкость образца и избежать уширения линий. Образцы помещали в стандартную кварцевую ампулу диаметром 5 мм. Данные обрабатывали при помощи программного обеспечения ACD Labs.

Реологические исследования проводили на ротационном реометре Physica MCR301 (Anton Paar, Австрия) с помощью измерительной ячейки конус–плоскость радиусом 50 мм и углом раствора конуса 1° при температуре 20°C [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовали влияние ксантана на структуру водных растворов катионного ПАВ ЭГАХ. Благодаря достаточно большой длине гидрофобного хвоста (C22) ЭГАХ является одним из ПАВ, чрезвычайно эффективных для получения червеобразных мицелл большой длины. Концентрация ПАВ была фиксирована и равна 0.95 масс. %. Для образования цилиндрических мицелл в растворы ПАВ добавляли 4.75 масс. % низкомолекулярной соли KCl. При этих условиях ЭГАХ в отсутствие ксантана образует сетку из длинных переплетенных червеобразных мицелл ПАВ [24], длина которых может достигать нескольких микрон.

Недавно было показано [25], что в отсутствие низкомолекулярной соли в смесях ксантана с ЭГАХ наблюдается фазовое разделение вследствие сильной электростатической ассоциации анионного полимера с катионным ПАВ, приводящей к образованию и выпадению в осадок комплекса полимер–ПАВ. При высоких концентрациях соли (4.5–6 масс. %) образуются однофазные гомогенные смеси ксантана с цилиндрическими мицеллами ЭГАХ. В связи с этим в настоящей работе концентрация KCl была фиксирована и равна 4.75 масс. %, и было изучено влияние концентрации ксантана на структуру мицелл ПАВ.

На рис. 1 представлены кривые МУРН для растворов ЭГАХ и ксантана по отдельности, а

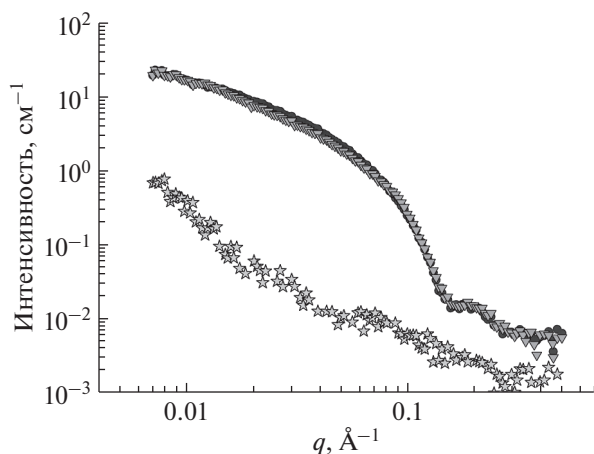


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для растворов, содержащих 0.95 масс. % ЭГАХ (кружки), 0.45 масс. % ксантана (звездочки) или смесь 0.95 масс. % ЭГАХ и 0.45 масс. % ксантана (треугольники) в D_2O , при концентрации KCl 4.75 масс. % и температуре $20^\circ C$.

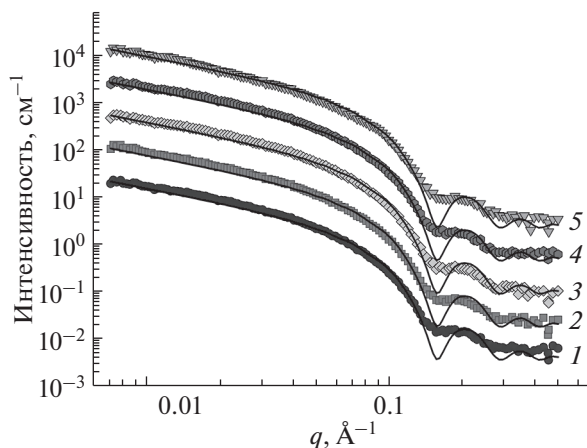


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для растворов, содержащих 0.95 масс. % ЭГАХ (кружки) и различные концентрации ксантана: 0 (1), 0.05 (2), 0.15 (3), 0.30 (4), 0.45 масс. % (5) в присутствии 4.75 масс. % KCl . Растворитель D_2O , температура $20^\circ C$.

также для их смеси. Видно, что интенсивность рассеяния в растворе полимера во всем диапазоне векторов рассеяния значительно меньше, чем в растворе ПАВ, а кривая рассеяния в смешанной системе практически совпадает с кривой рассеяния в растворе ПАВ. Это свидетельствует о том, что преобладающий вклад в интенсивность рассеяния вносят агрегаты ПАВ. Это происходит из-за того, что их поперечный размер значительно больше, чем характерный поперечный размер полимерных макромолекул, использованных в работе, и, кроме того, концентрация ПАВ (1 масс. %) больше концентрации полимера (0.05–0.45 масс. %). В связи с этим метод МУРН позволяет изучить изменение структуры мицелл ПАВ при добавлении полимера.

Из кривых малоуглового рассеяния при различных концентрациях ксантана (рис. 2) видно, что форма кривой рассеяния практически не меняется вплоть до концентрации полимера 0.45 масс. %. Кривые рассеяния могут быть аппроксимированы моделью цилиндра, что свидетельствует о сохранении локальной цилиндрической

структуры мицелл при добавлении разных концентраций полимера. Значения поперечного радиуса цилиндрических мицелл, полученные в результате аппроксимации, представлены в табл. 1. Видно, что радиус мицелл практически не изменяется и остается близким к длине полностью вытянутого алкильного хвоста ПАВ (24 Å). Отметим, что, по всей видимости, длина червеобразных мицелл значительно больше их поперечного радиуса, поэтому на кривые рассеяния отражается только локальная цилиндрическая структура мицелл, а особенности, связанные с их длиной, находятся вне диапазона достижимых в эксперименте векторов рассеяния.

Интенсивность рассеяния на совокупности независимых цилиндров может быть описана формулой [26]:

$$I(q) \sim \frac{\pi^2}{q} \phi R_c^2 \left(2 \frac{J_1(qR_c)}{qR_c} \right)^2, \quad (1)$$

где q – вектор рассеяния, ϕ – объемная доля ПАВ, R_c – поперечный радиус цилиндра, J_1 – функция

Таблица 1. Геометрические параметры цилиндрических мицелл катионного ПАВ ЭГАХ в смесях к ксантаном, определенные по данным МУРН

Концентрация ксантана, масс. %	Поперечный радиус мицелл R_c , определенный на основе аппроксимации кривой, Å	Поперечный радиус мицелл R_c , определенный из графика Гинье, Å
0	24.25	20.84
0.05	24.31	20.78
0.15	24.25	20.72
0.30	24.16	20.66
0.45	24.20	20.74

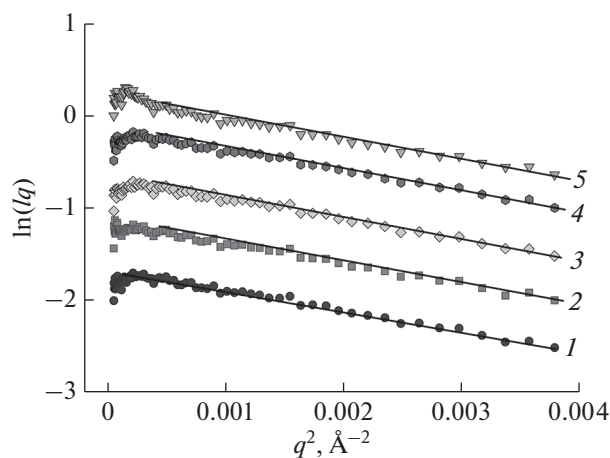


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов в координатах $\ln(Iq)-q^2$ для водных растворов, содержащих 0.95 масс. % ЭГАХ (кружки) и различные концентрации ксантана: 0 (1), 0.05 (2), 0.15 (3), 0.30 (4), 0.45 масс. % (5) в присутствии 4.75 масс. % KCl. Растворитель D_2O , температура $20^\circ C$.

Бесселя первого порядка. В области векторов рассеяния, для которых $qR_c \ll 1$, интенсивность может быть описана формулой, представляющей собой так называемое приближение Гинье для поперечного сечения цилиндра [26]:

$$I(q) \sim \frac{1}{q} \exp\left(-\frac{R_c^2 q^2}{2}\right). \quad (2)$$

Из представленной формулы видно, что в координатах $\ln(Iq)-q^2$ зависимости являются линейными с угловым коэффициентом, равным $-R_c^2/2$. На рис. 3 представлены соответствующие зависимости при различном содержании полимера. При всех концентрациях полимера графики аппроксимируются линейными функциями, что подтверждает цилиндрическую форму мицелл. Из коэффициентов наклона определены радиусы мицелл, представленные в табл. 1. Видно, что они близки к значениям, определенным из аппроксимации кривых рассеяния во всем диапазоне q . Таким образом, данные МУРН показывают, что в смесях ксантана и ЭГАХ в присутствии низкомолекулярной соли мицеллы ПАВ сохраняют цилиндрическую форму при концентрациях полимера вплоть до 0.45 масс. %.

Для выяснения характера взаимодействия молекул ксантана и ЭГАХ в водном растворе проведены исследования методом 1H ЯМР. На рис. 4 представлены спектры растворов ЭГАХ в отсутствие и в присутствии ксантана. Отнесение линий в спектре ЭГАХ проведено в соответствии со спектром эруковой кислоты [27], а также спектром молекулы ЭГАХ, теоретически рассчитанным при помощи программы ACD Labs. Видно,

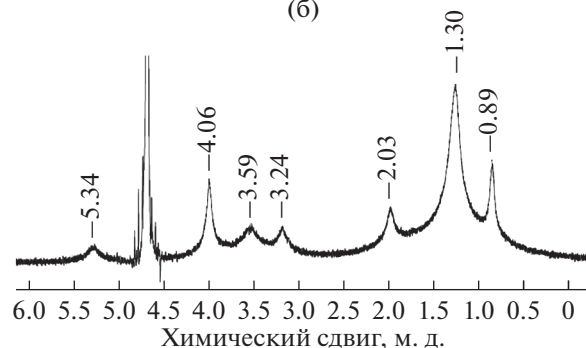
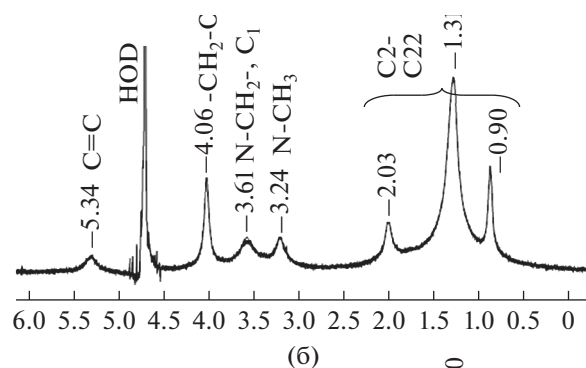


Рис. 4. 1H ЯМР для растворов, содержащих 0.3 масс. % ЭГАХ (кружки) в отсутствие ксантана (а) и в присутствии 0.15 масс. % ксантана (б) с добавлением 4.75 масс. % KCl. Растворитель D_2O , температура $20^\circ C$.

что добавление ксантана не приводит к изменению положения пиков в спектре, что в совокупности с данными МУРН может свидетельствовать об отсутствии взаимодействия между молекулами ПАВ и полимера.

Стоит отметить, что в отсутствие ПАВ ксантан при концентрации 0.45 масс. % образует гель, что подтверждается реологическими зависимостями модуля накоплений (G') и модуля потерь (G'') от частоты (рис. 5). Видно, что $G' > G''$ во всей исследованной области частот, что свидетельствует о преобладании упругого отклика над вязким. Это происходит вследствие того, что концентрация ксантана значительно больше концентрации перекрытия C^* , которая составляет порядка 0.05 масс. % [28]. Молекулы ксантана находятся в полуразбавленном режиме и образуют сетку, что придает растворам упругие свойства. Образование сеток ксантана при концентрациях больше C^* описано в [28] и обусловлено тем, что молекулы ксантана образуют двойные спирали, способные агрегировать друг с другом за счет водородных связей, в результате образуются поперечные сшивки между различными макромолекулами.

В связи с этим можно полагать, что в смесях ксантан/ЭГАХ также формируется собственная сетка ксантана в дополнение к сетке топологических зацеплений, образованных червеобразными мицеллами ПАВ. Таким образом, формируются

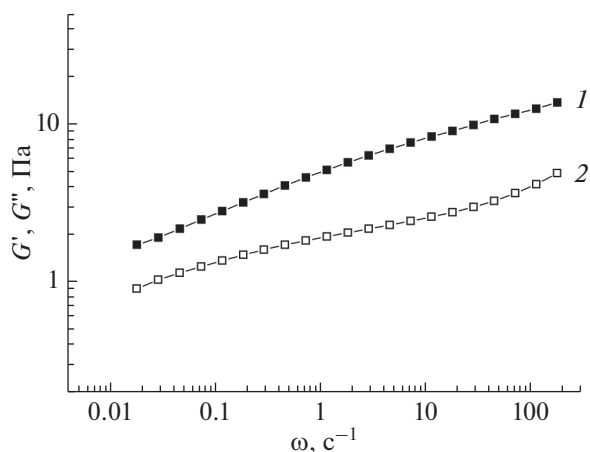


Рис. 5. Зависимости модуля накоплений G' (1) и модуля потерь G'' (2) от угловой частоты ω для водного раствора ксантана концентрацией 0.45 масс. % в присутствии 4.75 масс. % KCl. Температура 20°C.



Рис. 6. Внешний вид водных растворов, содержащих 0.95 масс. % ЭГАХ (а), а также 0.95 масс. % ЭГАХ и 0.45 масс. % ксантана (б) при концентрации KCl 4.75 масс. % и температуре 20°C.

две взаимопроникающие сетки, в которых одна образована молекулами ПАВ, а другая — молекулами полимера. Это приводит к тому, что смеси ксантан/ПАВ ведут себя подобно гелям, в то время как раствор ЭГАХ в отсутствие полимера течет (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом МУРН показано, что при добавлении различных концентраций анионного полисахарида ксантана (вплоть до 0.45 масс. %) к растворам червеобразных мицелл катионного ПАВ ЭГАХ цилиндрическая структура мицелл сохра-

няется, что объясняется отсутствием взаимодействия между мицеллами ПАВ и полимером. В результате в смесях ксантан/ЭГАХ формируются две взаимопроникающие сетки, одна из которых образована мицеллами ПАВ, а другая — молекулами полимера.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00879-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evans F.D., Wennerström H.* The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet, N.Y.: Wiley-VCH, 1999.
2. *Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1976. V. 72. P. 1525. <https://doi.org/10.1039/F29767201525>
3. *Magid L.J., Han Z., Li Z., Butler P.D.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6717. <https://doi.org/10.1021/jp994477c>
4. *Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Philippova O.E.* // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 12547. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09817>
5. *Dreiss C.A.* // Soft Matter. 2007. V. 3. P. 956. <https://doi.org/10.1039/B705775J>
6. *Rehage H., Hoffmann H.* // Mol. Phys. 1991. V. 74. P. 933. <https://doi.org/10.1080/00268979100102721>
7. *Филиппова О.Е., Хохлов А.Р.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 279. <https://doi.org/10.1134/S0965544110040031>
8. *Kang W., Mushi S.J., Yang H., Wang P., Hou X.* // J. Petrol. Sci. Eng. 2020. V. 190. P. 107107. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107107>
9. *Cornwell P.A.* // Int. J. Cosmetic Sci. 2018. V. 40. P. 16. <https://doi.org/10.1111/ics.12439>
10. *Rose G.D., Foster K.I.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1989. V. 31. № 1. P. 59. [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(89\)80014-X](https://doi.org/10.1016/0377-0257(89)80014-X)
11. *Wang J., Feng Y., Agrawal N.R., Raghavan S.R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 24458. <https://doi.org/10.1039/C7CP04962E>
12. *Lin Z., Eads C.D.* // Langmuir. 1997. V. 13. № 10. P. 2647. <https://doi.org/10.1021/la961004d>
13. *Kwiatkowski A.L., Sharma H., Molchanov V.S., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Dormidontova E.E., Philippova O.E.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 18. P. 7299. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01500>
14. *Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Sharma H., Kuklin A.I., Dormidontova E.E., Philippova O.E.* // Soft Matter. 2018. V. 14. № 23. P. 4792. <https://doi.org/10.1039/C8SM00776D>
15. *Shashkina J.A., Philippova O.E., Zoroslov Yu D., Khokhlov A.R., Priakhina T.A., Blagodatskikh I.V.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 4. P. 1524. <https://doi.org/10.1021/la0482756>

16. *Shibaev A.V., Abrashitova K.A., Kuklin A.I., Orekhov A.S., Vasiliev A.V., Iliopoulos I., Philippova O.E.* // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 339. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02385>
17. *Shibaev A.V., Makarov A.V., Kuklin A.I., Iliopoulos I., Philippova O.E.* // *Macromolecules*. 2018. V. 51. P. 213. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02246>
18. *Shibaev A.V., Muravlev D.A., Muravleva A.K., Matveev V.V., Chalykh A.E., Philippova O.E.* // *Polymers*. 2020. V. 12. № 4. P. 868. <https://doi.org/10.3390/polym12040868>
19. *Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I., Soloviev D.V., Rogachev A.V., Kuklin A.I.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 848. P. 012020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020>
20. *Andreeva A.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Islamov A.K., Kuklin A.I.* // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 1216. <https://doi.org/10.1021/la0478999>
21. *Artikulnyi O.P., Shibaev A.V., Avdeev M.M., Ivankov O.I., Bulavin L.A., Petrenko V.I., Philippova O.E.* // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 308. P. 113045. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113045>
22. *Gervits L.L., Shibaev A.V., Gulyaev M.V., Molchanov V.S., Anisimov N.V., Pirogov Yu.A., Khokhlov A.R., Philippova O.E.* // *BioNanoScience*. 2017. V. 7. P. 456. <https://doi.org/10.1007/s12668-017-0400-8>
23. *Shibaev A.V., Philippova O.E.* // *Nanosystems: Phys., Chem., Math.* 2017. V. 8. P. 732. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-6-732-739>
24. *Raghavan S.R., Kaler E.W.* // *Langmuir*. 2001. V. 17. № 2. P. 300. <https://doi.org/10.1021/la0007933>
25. *Шибает А.В., Мутюк Д.Ю., Муравлев Д.А., Филиппова О.Е.* // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2019. Т. 61. № 6. С. 515. <https://doi.org/10.1134/S0965545X19060099>
26. *Glatter O.* // *Neutrons, X-Rays and Light* / Ed. Lindner P., Zemb Th. Elsevier, 2002. P. 73.
27. http://www.hmdb.ca/spectra/nmr_one_d/1845
28. *Philippova O.E., Shibaev A.V., Muravlev D.A., Mityuk D.Y.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 6031. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01392>

Structure of Interpenetrating Networks of Xanthan Polysaccharide and Wormlike Surfactant Micelles

A. V. Shibaev^{1,*}, D. A. Muravlev¹, V. V. Skoi^{2,3}, A. V. Rogachev², A. I. Kuklin^{2,3}, and O. E. Philippova¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia*

³*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow oblast, 141701 Russia*

*e-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru

The structure of micelles formed by the cationic surfactant erucyl (bis)hydroxyethylmethylammonium chloride in mixtures with oppositely charged rigid-chain polyelectrolyte xanthan in the presence of salt has been studied by small-angle neutron scattering. It is shown that, both in the absence and in the presence of the polymer, the micelles are of cylindrical shape, and their cross-section radius does not change with the addition of different polymer concentrations up to 0.45 mass. %. The absence of interaction between surfactant micelles and polymer due to the screening of electrostatic interaction leads to the formation of two interpenetrating networks, one of which is formed by entangled wormlike micelles, and the other – by polymer molecules.

Keywords: surfactants, polymers, self-assembly, micelles, small-angle neutron scattering.