

Samenvatting

Olie/water grensvlakken gekarakteriseerd: *een Moleculaire Dynamica studie*

Bovenstaande is de vrije vertaling van de titel op de omslag van dit proefschrift. Aan de hand van deze samenvatting zal ik proberen duidelijk te maken waar deze titel voor staat. Ik zal mij hier beperken tot een wat meer plastische uitleg, om ook voor de wat minder scheikundig onderlegde lezer begrijpelijk te houden waar ik mij vier jaar lang mee bezig heb gehouden.

Velen ergeren zich dagelijks aan de reclames van was- en schoonmaakmiddelen en de onzin die er in verteld wordt. Toch is er een link tussen die waspoeders in deze reclames en dit proefschrift: de link is Unilever, producent van wasmiddelen, bijbehorende reclamecampagnes en geldschieter van het onderzoek dat geleid heeft tot dit proefschrift. De interesse van Unilever voor fundamenteel onderzoek naar wasmiddelen komt voort uit de behoefte aan gedetailleerde gegevens over en inzicht in de werking van wasmiddelen. Er is een constante vraag van zowel consument als producent naar nieuwe of verbeterde ingrediënten. Door nieuwe onderzoeks- en analysemethodes is het mogelijk meer inzicht te verkrijgen in de (fysische) eigenschappen van zowel oud als nieuw te gebruiken stoffen.

Schoonmaakmiddelen bestaan voor een gedeelte uit enzymen en zouten en voor een groot gedeelte uit *surfactants* (ook wel oppervlakte-actieve stoffen genoemd) die zorgen dat het vuil uit de kleren via het water weer verdwijnt. Dit vuil bestaat vooral uit vetten of substanties met vettige componenten (zoals olie). Hoe het wasproces in zijn algemeenheid verloopt is goed bekend en dit is weergegeven in Figuur 7.1. Het wasproces is vooral gebaseerd op de “tweeslachtigheid” van de surfactant: één deel (de hydrofiële kopgroep) lost alleen goed op in water, het andere deel (de hydrofobe staart) lost alleen goed op in olie/vet. Hierdoor is het mogelijk dat de surfactants tegelijkertijd met hun staart in de olie en met hun kopgroep in het water steken. Dit specifieke gedrag van surfactants op het grensvlak van olie en water heeft effect op bepaalde eigenschappen van dit grensvlak. Tussen olie en water bestaat bijvoorbeeld een bepaalde spanning (de zogenaamde oppervlaktespanning) die er voor zorgt dat ze niet mengen. Surfactants verlagen deze oppervlaktespanning. Wanneer er voldoende surfactants in de olie steken, ontstaat er een hydrofiële (kopgroep)laag over de hydrofobe olielaag. Dit is te vergelijken met een speldenkussen dat wordt volgeprikt met spelden waar een speldekop op zit. Door deze omsluitende hydrofiële laag is het mogelijk om een “bolletje” olie/vet in het water op te lossen.

Om een goed inzicht te krijgen in de invloed van surfactants op het olie/water grensvlak, is het uiteraard ook essentieel om een goede beschrijving van dit grensvlak zelf te hebben. Dát is nu waar dit proefschrift over gaat, de beschrijving van het olie/water grensvlak, zowel met als zonder

surfactants. De methode die we gebruikt hebben om tot zo'n beschrijving te komen is *Moleculaire Dynamica*.

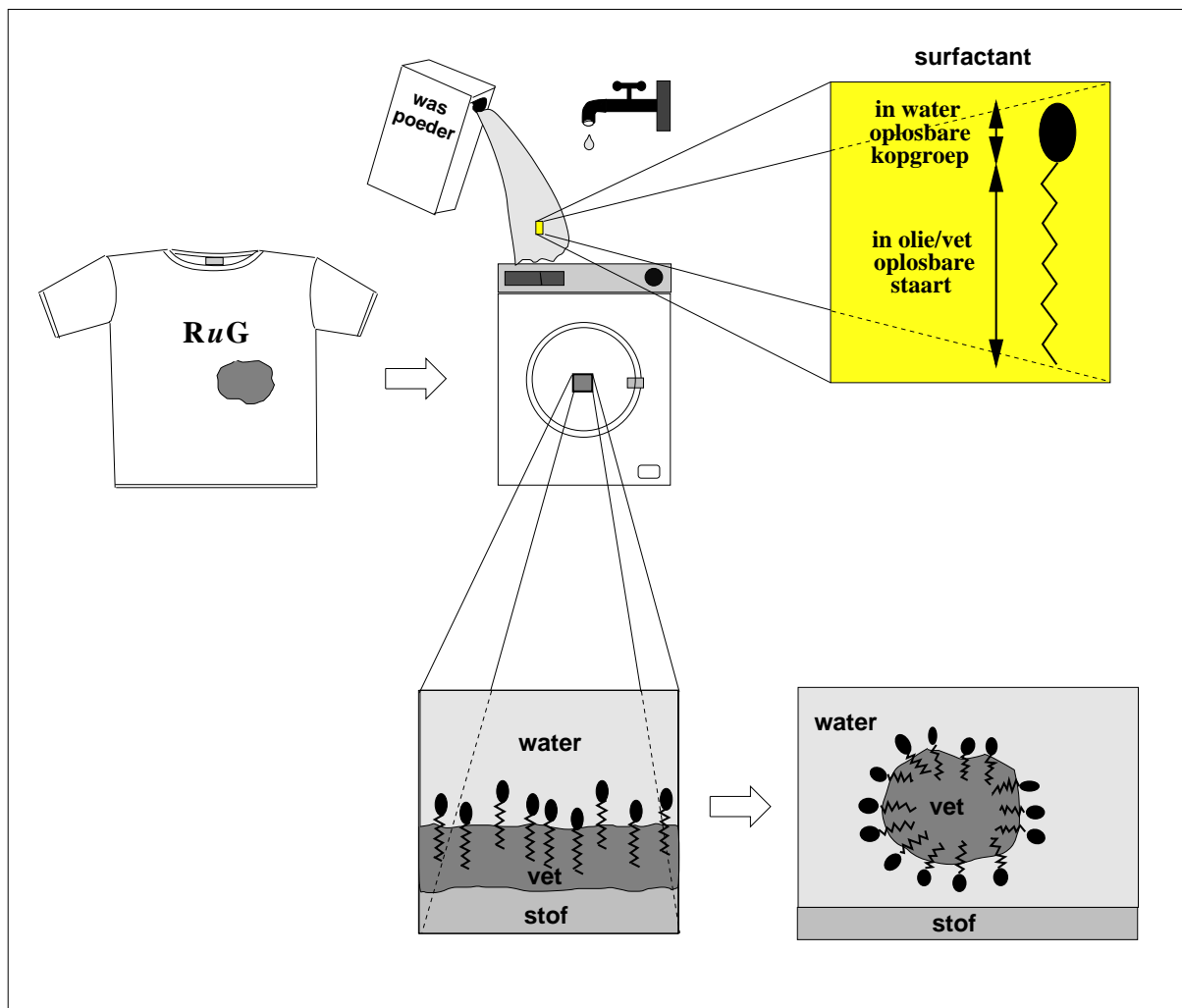


Figure 7.1: Een schematische weergave van de werking van waspoeder: de staart van de surfactant steekt in de olie- of vetlaag en de kopgroep in het water. Hierdoor ontstaat een laag over het vuil en lijkt het voor het water alsof het vuil in water oplosbaar is.

Moleculaire Dynamica

Scheikunde wordt vaak met witte jassen, reageerbuisen en borrelende potjes geassocieerd. Dat computers hierbij tegenwoordig een belangrijke rol spelen is minder bekend. Vooral de opmars van computersimulaties heeft de laatste jaren bijgedragen aan het begrip van het gedrag van allerlei (biologische) systemen. De Moleculaire Dynamica simulatietechniek, MD in het kort, is hier een voorbeeld van. MD wordt dus uitgevoerd met computers en niet achter een zuurkast of in reageerbuisjes, zoals dat het geval is bij de “natte” chemie.

Met MD worden de bewegingen (de dynamica) van een bepaald systeem gevolgd in de tijd. De techniek is gebaseerd op de Wet van Newton: $F = m \times a$, kracht is massa maal versnelling. Het is goed mogelijk de bewegingen van twee voorwerpen ten opzichte van elkaar in de tijd te

berekenen met de klassieke mechanica. Neem als systeem bijvoorbeeld twee biljartballen op een biljarttafel. Wanneer de ene een stoot krijgt, is precies uit te rekenen wat er met de ander gebeurt. Voor drie ballen wordt dat al een stuk lastiger. Voor een paar duizend ballen (op een enorm groot laken) wordt het een onmogelijke opgave en hebben we een computer nodig die de bewegingen uitrekent en bijhoudt.

De systemen die we met MD onderzoeken kunnen variëren van enkele moleculen tot complexe eiwit- of DNA-systemen. Dus door gebruik te maken van natuurkundige wetten, kunnen we met de computer de dynamica en daarmee de eigenschappen van bepaalde (chemische) systemen onderzoeken.

De schaal waarop met MD gewerkt wordt is erg klein zoals uit Figuur 7.1 kan worden opgemaakt. Het wordt dan ook wel *microscopische* schaal genoemd. Je kunt je het voorstellen als iets dat sterk wordt uitvergroet, bijvoorbeeld door er met een enorm sterke *microscop* naar te kijken. Water ziet er dan niet meer uit als een vloeistof, maar als aparte moleculen die echter nog wèl de eigenschappen van de vloeistof hebben. Om het met een voorbeeld te verduidelijken: een organicus die een proef uitvoert zal al gauw een bekersglas met enkele honderden *mililiters* water gebruiken, terwijl een MD-simulator enkele honderden water *moleculen* gebruikt. Honderd mililiter water bevat zo'n 33×10^{23} moleculen (dat is 33 met nog 23 nullen)! Dit geeft al aan dat het met de huidige computercapaciteit niet mogelijk is enkele honderden mililiters water te simuleren. Hetzelfde geldt ook voor het verschil in tijdschaal: de reeds eerder genoemde organicus wacht soms enkele uren om een reactie te laten verlopen, een MD-simulator kijkt naar een tijdsduur van nanoseconden (1 nanoseconde = 10^{-9} seconde). We veronderstellen dat het toch mogelijk is om met statistische mechanica relaties te leggen tussen het microscopische gedrag en de macroscopische eigenschappen, ondanks het verschil in schaal. Dit betekent dus dat we de gegevens die we met behulp van MD-simulaties kunnen berekenen, kunnen vergelijken met experimentele metingen zoals dichtheid, druk, diffusie, etc.

Doel van dit onderzoek

Unilever Research Laboratorium Vlaardingen (URL) was de eigenlijke geldschieter van dit promotieonderzoek en het gestelde doel was tweeledig: ten eerste was het de bedoeling om de Moleculaire Dynamica simulatietechniek toe te passen op biologisch afbreekbare surfactants op het olie/water grensvlak, om zo inzicht te krijgen in de functie en eigenschappen van deze surfactants. Ten tweede moest het gedrag tussen de surfactants op een erg gedetailleerd (moleculair/atomair) niveau onderzocht worden om iets meer te kunnen zeggen over het hoe en waarom op het olie/water grensvlak. Deze twee doelstellingen gecombineerd hebben uiteindelijk geleid tot de beschrijving en karakterisering van het olie/water grensvlak.

De indeling van dit proefschrift

Aan de hand van een korte beschrijving van elk hoofdstuk zal ik een overzicht geven van de inhoud van dit boekwerk(je). Waarschijnlijk is dit deel van deze samenvatting het minst begrijpelijk voor de leek.

Hoofdstuk 2: Het dekaan/water grensvlak

Dit hoofdstuk is de “basis” van het proefschrift. Hierin wordt uitgelegd welke invoergegevens (parameters) gebruikt zijn in de simulaties. De simulaties werden uitgevoerd met een computerprogramma, GROMOS genaamd. In de loop van mijn onderzoek hebben we dat programma, en de bijbehorende parameters, aangepast omdat bleek dat bij een simulatie van olie met een keten van 10 koolstofatomen (dekaan) en water, de olie oploste in water. Dit is in werkelijkheid niet mogelijk. Na allerlei testen waarin de berekeningen werden vergeleken met experimentele gegevens, ontdekten we dat vooral de breedte van het grensvlak als ook de oppervlaktetenspanning zeer gevoelig waren voor de simulatieparameters en werd besloten met verbeterde parameters verder te simuleren.

Hoofdstuk 3: Surfactanten op het dekaan/water grensvlak

Op het dekaan/water grensvlak, zoals beschreven in hoofdstuk 2, werden surfactants als een aanéénsluitende laag (monolaag) geplaatst. Deze surfactants worden in vele (biochemische) experimenten gebruikt. Ze zijn bovendien biologisch afbreekbaar, mede omdat hun kopgroep uit een suikergroep (glucose) bestaat. Er worden twee monolaagsimulaties beschreven van twee typen surfactants, elk met een andere glucosekopgroep. Het doel was om het verschillende gedrag, dat bekend was uit experimentele gegevens, van beide surfactants te onderzoeken. Het bleek dat vooral de hoek tussen de staart en de kopgroep bepalend was voor onder meer de manier waarop de surfactants een monolaag kunnen vormen en met welke dichtheid dit gebeurt. Dit was een resultaat dat niet eerder in theoretische modellen voor het gedrag van surfactants aan grensvlakken was beschreven.

Hoofdstuk 4: Het diglyceride/water grensvlak

Dit hoofdstuk beschrijft veel langere simulaties dan de vorige hoofdstukken. De simulaties werden uitgevoerd op de zogenaamde *GROMacs* machine, een krachtige parallelle computer, die in ons lab werd ontwikkeld. Een simulatie met een lengte van één nanoseconde vergde eerst enkele maanden rekentijd, maar met de parallelle machine slechts enkele dagen. Deze extra rekenkracht stelde ons in staat om grotere systemen en ook langere tijdsintervallen te simuleren. Door de eerdere resultaten waren we er zeker van dat onze simulatiemethode en de gebruikte parameters betrouwbare resultaten opleverden. Hierdoor konden we van een diglyceride/water systeem, waar experimenteel bijna niets over bekend was, het grensvlak karakteriseren en het gedrag voorspellen. De onderzochte diglycerides zijn een belangrijk bestanddeel van oliën en vetten. De langere simulaties lieten vooral zien op welke tijdschaal een diglyceridesysteem vanuit een niet-stabiele toestand in een evenwichtstoestand kon geraken. Dit bleek binnen enkele nanoseconden te gebeuren.

Hoofdstuk 5: Verschillende water grensvlakken vergeleken

In dit hoofdstuk zijn allerlei simulaties van grensvlakken, die uitgevoerd werden in onze groep, met elkaar vergeleken om tot een algemene beschrijving van olie/water grensvlakken te komen. De simulaties varieerden van simpele systemen als dekaan/water tot complexere systemen, zoals membranen (die bijvoorbeeld de celwand vormen). Het bleek dat het verschil in kopgroep

bepalend was voor de breedte en daarmee ook de oneffenheid van het grensvlak. Hoe hydrofieler en groter de kopgroep, hoe ruwer het grensvlak. Verder waren we in staat om een tijdschaal op te stellen voor het grensvlak, door de beweeglijkheid van de verschillende oliemoleculen te vergelijken. Deze tijdschaal geeft de snellere als mede de langzamere bewegingen aan op het grensvlak, die bepalend zijn voor het instellen van het evenwicht tussen olie en water.

Hoofdstuk 6: De effecten van hydrolyseproducten op het diglyceride/water grensvlak

Zoals eerder vermeld kunnen waspoeders ook enzymen bevatten. Dit zijn eiwitten (lipasen) die vetten op een bepaalde plaats kapot kunnen knippen. Dit knippen wordt hydrolyse genoemd. In hoofdstuk 4 werden diglycerides gesimuleerd. Wanneer een lipase zo'n diglyceride kapot knipt (hydrolyseert), ontstaan monoglycerides (mono is één, di is twee staarten) en vetzuren. Deze hydrolyseproducten hebben invloed op de eigenschappen van het grensvlak. Het is bijvoorbeeld bekend dat dit soort producten effect hebben op de oppervlaktespanning. Deze wordt verlaagd, waardoor het grensvlak oneffener wordt. Dus de olie krijgt onder invloed van de surfactants de neiging met het water te mengen (zie Figuur 7.1). Verder is het belangrijk om te onderzoeken wat het gedrag is van de producten ten opzichte van elkaar. De resultaten werden vergeleken met het pure diglyceride/watergrensvlak uit hoofdstuk 4. De simulaties toonden aan dat de hydrolyseproducten inderdaad de oppervlaktespanning verlaagden en de ordening van de glycerides deed toenemen, wat resulteerde in een ruwer en breder grensvlak. De producten vormden geen clusters of groepen onderling, maar waren erg verspreid.

Hoofdstuk 7: Conclusies

Dit laatste hoofdstuk bevat de algemene conclusies van mijn vierjarige onderzoek, een evaluatie van MD als methode en een soort prognose voor toekomstig onderzoek van vergelijkbare systemen. Door de snelheid waarmee de computers zich ontwikkelen, is met name een prognose moeilijk op te stellen. Vooral door de extra rekenkracht die ontstaat, zijn we in staat om langere simulaties uit te voeren met grotere systemen. Maar de invoergegevens die we gebruiken voor deze "nieuwe generatie" simulaties zijn getest voor kleinere systemen en kortere simulaties. De vraag werpt zich dan ook op of de methode en de invoergegevens nog steeds accuraat zijn wanneer bijvoorbeeld langer gesimuleerd wordt. Ik wil me in deze samenvatting verder echter niet met deze specialistische vraag bezighouden, dat zou het doel van deze samenvatting voorbij schieten.

Afsluitend wil ik opmerken dat computersimulaties een grote bijdrage kunnen leveren aan het begrijpen en verklaren van fysische processen en het gedrag van systemen. Maar bovenal ligt de toekomst van computersimulaties naar mijn mening in het combineren van verschillende simulatiemethoden. Simulaties moeten alleen niet gezien worden als complete vervanging van "natte" experimenten, maar meer als een aanvulling hierop. De ontwikkeling van de zogenaamde "Computational Chemistry" zal mede afhankelijk zijn van een goede interdisciplinaire samenwerking en communicatie tussen experimentalisten en simulatoren. De toekomst zal het hopelijk leren.