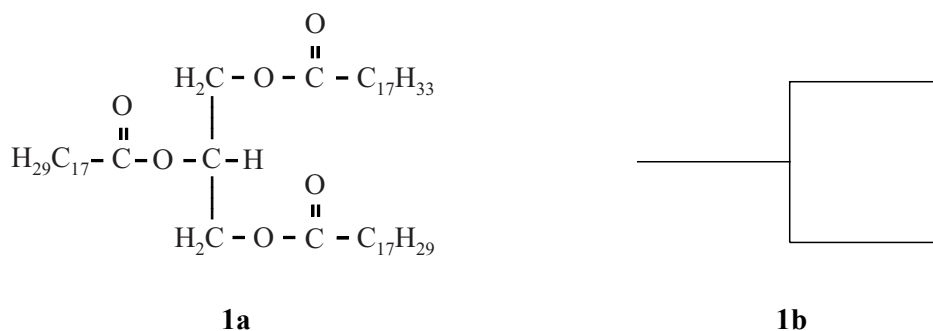


Olieverf is een vloeibaar mengsel van kleurpigmenten en een olie, meestal lijnzaadolie. Lijnzaadolie bestaat uit triglyceriden. Triglyceriden zijn tri-esters van glycerol en vetzuren. In figuur 1a is de structuurformule weergegeven van een triglyceridemolecuul dat in lijnzaadolie voorkomt. In figuur 1b is een triglyceridemolecuul schematisch weergegeven.

figuur 1



De triglyceriden in lijnzaadolie bevatten veel C=C-bindingen.

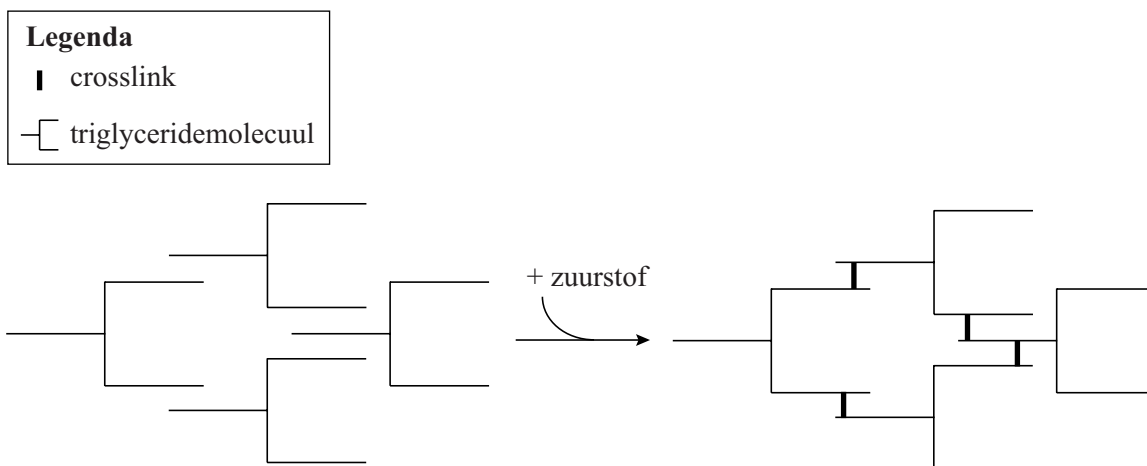
- 2p **15** Leg uit hoeveel C=C-bindingen voorkomen in het triglyceridemolecuul in figuur 1a.
- Gebruik de structuurformule.
 - Gebruik eventueel Binas-tabel 67G2 of ScienceData-tabel 13.2g.

In het verleden werd in gele olieverf het kleurpigment Pb_3O_4 gebruikt. Nadat de gele olieverf op het doek is aangebracht, treden verschillende soorten reacties op waardoor de olieverf langzaam hard wordt. In deze opgave worden drie soorten reacties besproken, die in willekeurige volgorde kunnen plaatsvinden:

reactie 1: vorming van crosslinks
reactie 2: hydrolyse van triglyceriden
reactie 3: reactie van Pb_3O_4 met vetzuren

Bij reactie 1 reageren de CH_2 -groepen náást de C=C-bindingen in triglyceridemoleculen met zuurstofmoleculen uit de lucht. Hierbij worden crosslinks tussen triglyceridemoleculen gevormd, zoals schematisch is weergegeven in figuur 2 op de volgende bladzijde.

figuur 2

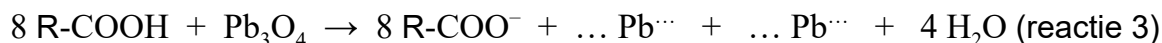


- 2p **16** Leg uit op microniveau hoe door het ontstaan van crosslinks de vervormbaarheid van de olieverf afneemt.

Bij reactie 2 worden sommige estergroepen van de verschillende triglyceridemoleculen gehydrolyseerd. Hierbij ontstaan onder andere vetzuurmoleculen. Op de uitwerkbijlage bij vraag 17 is de vergelijking van een hydrolysereactie in olieverf onvolledig weergegeven. Bij deze hydrolyse wordt **uitsluitend** het vetzuur palmitinezuur afgesplitst. Het triglyceridemolecuul op de uitwerkbijlage is een ander molecuul dan in figuur 1a.

- 3p **17** Maak op de uitwerkbijlage de reactievergelijking van deze hydrolyse af.
- Gebruik structuurformules voor de koolstofverbindingen.
 - Geef de koolwaterstofgedeeltes op dezelfde manier weer als in het weergegeven triglyceridemolecuul.
 - Gebruik Binas-tabellen 67G1 en G2 of ScienceData-tabellen 13.2f en 13.2g.

De vetzuurmoleculen die bij reactie 2 door de hydrolyse van triglyceriden zijn afgesplitst, reageren met het pigment Pb_3O_4 volgens reactie 3, die hieronder onvolledig is weergegeven:

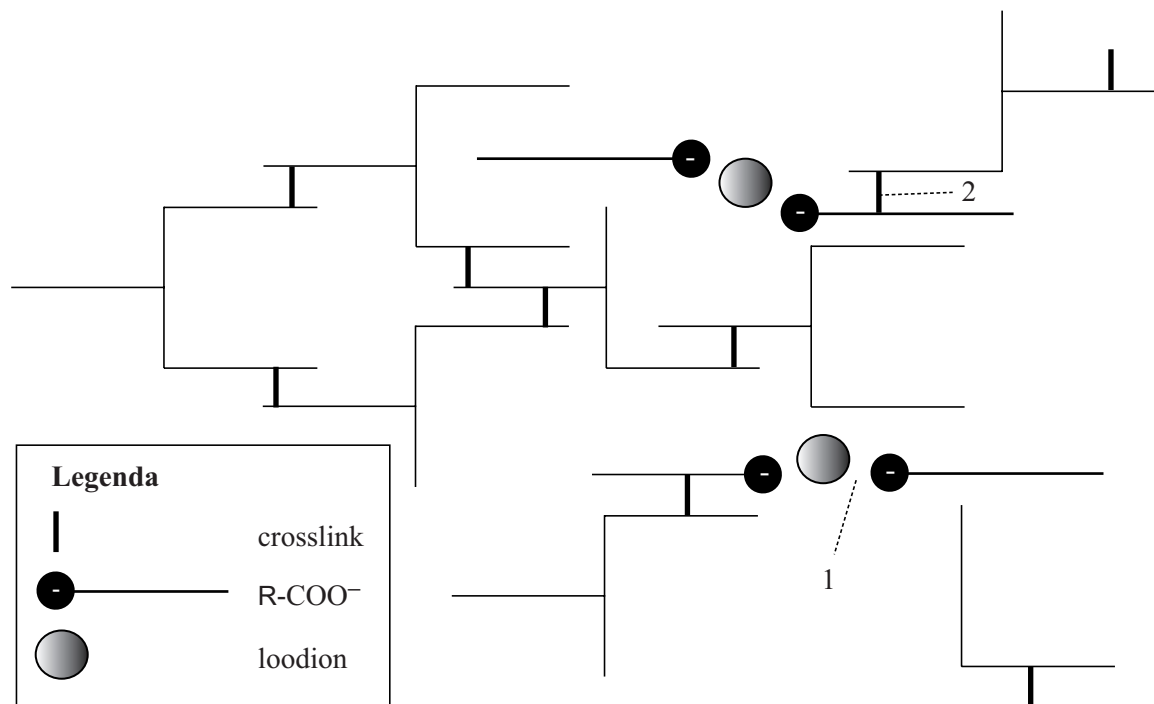


De vetzuurmoleculen en de zuurrestionen zijn in bovenstaande vergelijking weergegeven met de formules R-COOH en R-COO^- . Hierbij stelt R een willekeurig koolwaterstofgedeelte voor.

- 2p **18** Leg uit dat reactie 3 een zuur-basereactie is. Geef hierbij aan welk deeltje als zuur en welk deeltje als base reageert.
- 2p **19** Geef de formules van de twee soorten loodionen die in Pb_3O_4 aanwezig zijn en geef de molverhouding waarin deze twee ionsoorten in Pb_3O_4 voorkomen. Noteer je antwoord als volgt: $\text{Pb}^{\dots} : \text{Pb}^{\dots} = \dots : \dots$

De eerder beschreven hydrolyse (reactie 2) en de vervolgreactie met Pb_3O_4 (reactie 3) kunnen ook optreden bij gecrosslinkte triglyceriden die zijn ontstaan door reactie 1. Het door hydrolyse afgesplitste vetzuurmolecuul is in dat geval via een crosslink verbonden met een ander triglyceride. Zo ontstaat er door reactie 3 een gecrosslinkt $R-COO^-$ -ion in plaats van een vrij $R-COO^-$ -ion. Zowel de vrije $R-COO^-$ -ionen als de gecrosslinkte $R-COO^-$ -ionen binden de loodionen. Door het binden met loodionen wordt de verflaag extra stevig. Het ontstane netwerk is in figuur 3 schematisch weergegeven.

figuur 3



- 2p **20** Geef aan welk bindingstype in figuur 3 is aangeduid met het cijfer 1 en welk bindingstype is aangeduid met het cijfer 2. Noteer je antwoord als volgt:
 bindingstype bij 1: ...
 bindingstype bij 2: ...

Op sommige schilderijen zijn na honderden jaren de gele kleuren vervaagd doordat witte vlekjes zijn ontstaan op het oppervlak van deze schilderijen. Deze witte vlekjes bevatten voornamelijk verbindingen van loodionen met $R-COO^-$ -ionen die afkomstig zijn van verzadigde vetzuren uit de gebruikte olie. De witte vlekjes zijn ontstaan doordat beide ionsoorten zich langzaam naar het oppervlak van de verflaag verplaatsten.

- 2p **21** Voer de volgende opdrachten uit:
- Geef een structuurkenmerk dat een onverzadigd vetzuur onderscheidt van een verzadigd vetzuur.
 - Licht toe, aan de hand van dit structuurkenmerk, dat $R-COO^-$ -ionen die afkomstig zijn van verzadigde vetzuren binnen de verf kunnen bewegen. Gebruik eventueel figuur 3.