



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Metal soaps in oil paint

Structure, mechanisms and dynamics

Hermans, J.J.

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Hermans, J. J. (2017). Metal soaps in oil paint: Structure, mechanisms and dynamics.

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Appendix

An oil paint is a complex heterogeneous mixture of *pigments* (often metal salts), a *drying oil* that contains a high degree of unsaturated fatty acid chains (often linseed oil) and a wide variety of possible additives. As oil paint ‘dries’, the oil polymerises through a cascade of radical reactions to form a densely cross-linked polymer network. Even after drying, oil paintings are subject to slow chemical and physical processes that may alter their appearance, structural integrity and sensitivity to conservation treatments. The rate of these detrimental processes in oil paints are often strongly influenced by environmental factors like temperature, humidity and atmospheric pollutants.

A common and widespread issue in oil paint conservation is the formation of *metal soaps*, *i.e.* complexes of metal ions (usually lead or zinc) with long-chain *fatty acids*. These complexes are the result of reactions between pigments or driers with the oil binder, and the problem occurs especially when the ester bonds are hydrolysed to some degree in the polymerised oil network. The presence of metal soap phases has been linked to many types of paint deterioration, such as brittleness, delamination and transparency of paint layers, as well as the formation of disfiguring protrusions on paint surfaces. A general introduction to metal soap formation in oil paints is given in Ch. 1. Until now, the chemical reactions and physical processes involved in the release of metal ions (from pigments) and fatty acids (from the oil binder) to form crystalline metal soap deposits have remained poorly understood. The work in this thesis aims *to improve our understanding of the structure of metal soaps and the polymerised oil network in various stages of oil paint ageing*. Ultimately, knowledge of the chemical mechanisms that threaten the stability of oil paints will provide a solid foundation for the development of cleaning and storage strategies to conserve our painting collections.

In an effort to explore potential variations in the structure of zinc soaps formed in oil paint systems, Ch. 2 describes the structure of three types of zinc soap complexes, $\text{Zn}(\text{C}_n)_2$, $\text{ZnNa}_2(\text{C}_n)_4$ and $\text{ZnK}_2(\text{C}_n)_4$ (where $\text{C}_n = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COO}^-$, $n = 8-18$). These complexes were studied by a combination of attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and powder X-ray diffraction (PXRD). Each type of complex forms a homologous series in the studied chain length range. For $\text{Zn}(\text{C}_n)_2$ and $\text{ZnNa}_2(\text{C}_n)_4$, the homologous series indicated that the long-chain complexes have very similar structures to those published for short-chain single-crystal analogs. The complex $\text{ZnK}_2(\text{C}_n)_4$ has not been reported before. It consists of metal sheets containing tetrahedrally coordinated Zn ions and octahedrally coordinated K ions bridged by effectively monodentate carboxylate groups, and alkyl chains that are strongly tilted relative to the long axis of the unit cell. The structure of $\text{ZnK}_2(\text{C}_6)_4$ was elucidated by single-crystal XRD. Though both $\text{ZnNa}_2(\text{C}_n)_4$ and $\text{ZnK}_2(\text{C}_n)_4$ complexes form easily in linseed oil under some conditions, they have not yet been found in oil paints.

In Ch. 3, the focus is on the process of metal soap crystallisation. We have used a combina-

tion of differential scanning calorimetry (DSC) and ATR-FTIR on model mixtures of palmitic acid, lead palmitate or zinc palmitate with linseed oil to study the amorphous-crystalline transitions of fatty acids and metal soaps. The latter transition forms the final stage in the cascade of processes leading to metal soap related oil paint degradation. Palmitic acid as well as the metal soaps showed nearly ideal solubility behaviour in linseed oil. However, at room temperature it was found that both lead and zinc palmitate are practically insoluble in both liquid and partially polymerised linseed oil. Interestingly, the rate of metal soap and fatty acid crystallisation decreased rapidly with the degree of linseed oil polymerisation, possibly leading to systems where metal soaps are kinetically trapped in an amorphous or semi-crystalline state. To explain the various morphologies of metal soap aggregates observed in oil paint layers, it is proposed that factors affecting the probability of crystal nucleation or the rate of crystal growth play a crucial role, such as the exposure of oil paint to heat or cleaning solvents and the presence of microcracks.

Ch. 4 and 5 contain a detailed study of metal carboxylate vibrational bands in FTIR spectra of oil paint samples. Infrared microscopy revealed that a paint sample from *The Woodcutter (after Millet)* by Vincent van Gogh contains two distinct zinc carboxylate species, one similar to crystalline zinc palmitate, and one that is characterised by a broadened asymmetric stretch COO^- band that is shifted to 1570–1590 cm^{-1} . The observation of two separate zinc carboxylate species has been made in many paintings. Although several hypotheses exist to explain the shifted broad carboxylate band, these have not been supported by experimental evidence. In Ch. 4, experiments are described to identify the zinc carboxylate species that is characterised by the broad band. It is demonstrated that variations in the chemical composition of zinc soaps (*i.e.* zinc soaps containing mixtures of fatty acids or metals) are not responsible for the second zinc carboxylate species. Analysis with XRD and FTIR indicated that the broad COO^- band represents an amorphous type of zinc carboxylate. Therefore, the species can be interpreted either as non-crystalline zinc soaps or as zinc ions bound to carboxylate moieties on the polymerised oil network, a system similar to *ionomers*. Ch. 5 aims to resolve this ambiguity and show that the carboxylate species do not reside on the surface of pigments. An ionomer-like model system for aged oil paint binding media was synthesised by copolymerising linseed oil with metal sorbate (2,4-hexadienoate) complexes, which exhibits broad metal carboxylate vibration bands in FTIR spectra very similar to those observed in oil paint samples. Using quantitative ATR-FTIR spectroscopy and the linseed oil ionomer model system, it is possible to obtain a measure for the concentration of metal carboxylate bonds in a paint sample or model system. It was demonstrated that the broad metal carboxylate band is typically too intense to be explained by carboxylates adsorbed on the surface of pigment particles or amorphous metal complexes of saturated fatty acids. The metal carboxylate species associated with the broad bands must therefore be an integral part of the polymerised binding medium. Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements on the model ionomer system revealed that the medium contains ionic clusters similar to more classical ionomers. These structural similarities are very helpful in understanding the chemistry of mature oil paint binding media and the potential degradation mechanisms that affect oil paintings. The link between the broadened COO^- band in FTIR spectra and an ionomer-like binding medium also means

that some paintings are in a less advanced stage of deterioration than previously thought, which offers new possibilities for the conservation of those works.

Having established that many oil paints go through an ionomer-like state, Ch. 6 describes time-dependent FTIR experiments in which linseed oil-based ionomer systems are used to study solvent diffusion and the reaction of palmitic acid in aged oil paint binding media. To monitor the swelling of the polymer film with solvent and the chemical reactions that take place, a custom ATR-FTIR sample cell was developed in which polymer films can be exposed to solvents or solutions, while maintaining constant contact with the ATR-crystal. It was found that the seven investigated solvents show non-Fickian behaviour during the initial stages of swelling, but exhibit Fickian diffusion with diffusion coefficients similar to literature values as soon as solvent is detected on the non-exposed side of the sample film. Upon exposure of ionomer films to a solution of palmitic acid in acetone, rapid formation of crystalline metal soap phases was observed. A reaction-diffusion model was constructed with a variable palmitic acid diffusion coefficient and a metal soap formation mechanism composed of a reversible metal carboxylate association/dissociation step and irreversible crystallisation. The model gave adequate fits to experimental data, though further calibration of band intensities is needed to obtain accurate values for fit parameters.

Finally, Ch. 7 presents an overview of the current state of understanding of the chemical pathways that lead to the formation of crystalline metal soap phases in oil paints, based on a review of literature and the work described in previous chapters. Improved (quantitative) interpretation of FTIR spectra has revealed that metal ions are bound to carboxylate functionalities on the oil polymer during oil paint ageing, a state similar to ionomeric polymers. Tailored ionomer-like model systems can be synthesised to study the structure of the mature oil paint binding medium, and the systems have been used as the starting point for kinetic studies on metal soap crystallisation. Additionally, a series of DSC studies has shed light on the driving forces and kinetics of metal soap crystallisation, and electron microscopy studies have been used to image the initial stages of metal soap crystallisation. Combining all results, we can now give a description of the chemical reactions leading to metal soaps from a mixture of pigment and oil, diffusion mechanisms for metal ions and fatty acids, potential physical transitions in the structure of metal soaps, and give insight in the kinetics of these processes. In turn, the described mechanisms are helpful to explain the different morphologies of lead and zinc soap phases, and the typical locations of these materials in paint films. The work in this thesis has provided important insights into the long-term chemical behaviour of oil paints, contributing to a solid foundation for the conservation of many treasured works of art.

Nederlandse samenvatting

Het valt misschien niet direct op als je door het museum loopt, maar de olieverfschilderijen die daar hangen ondergaan hele trage veranderingen in hun uiterlijk en hun innerlijke structuur. Verf kan bijvoorbeeld verkleuren of loslaten, vernis wordt langzaam geel en een schilderij verzamelt stof of ander vuil. Restauratoren doen hun uiterste best om eventuele schade te restaureren en het optreden van verdere degradatie te minimaliseren door bijvoorbeeld het kiezen goede klimaatcondities in het museum of het zo min mogelijk blootstellen van een schilderij aan schoonmaakmiddelen. Het feit blijft echter dat we op dit moment nog niet genoeg begrijpen van de moleculaire structuur van een verouderde olieverf en de chemische processen die daarin plaatsvinden om goed te kunnen voorspellen hoe een verf zal reageren op de handelingen van een restaurator of veranderingen in de omgeving van een schilderij.

In zijn simpelste vorm is een olieverf is een mengsel van een *pigment* en een *drogende olie* als bindmiddel. Veel pigmenten zijn natuurlijk voorkomende mineralen of gesynthetiseerde *metaalzouten*. Een drogende olie is een plantaardige olie die een hoge concentratie *meervoudig onverzadigde vetzuren* bevat (bijvoorbeeld lijnzaadolie of papaverolie). Deze onverzadigde vetzuren hebben de eigenschap dat ze kunnen *polymeriseren* als ze worden blootgesteld aan zuurstof uit de lucht, waardoor een harde vaste stof gevormd wordt met moleculaire dwarsverbindingen tussen de vetzuurketens. Het 'drogen' van een olieverf heeft dus niets te maken met de verdamping van een vloeistof, maar de verf wordt hard doordat een groot aantal chemische bindingen gevormd wordt die een dichte netwerkstructuur creëren in de olie. De chemische reacties die leiden tot polymerisatie stoppen echter niet geheel als een verf uitgehard is. Zelfs op lange termijn kan het uitgeharde *olienetwerk* nog verder reageren met bijvoorbeeld zuurstof of waterdamp uit de lucht. Ook zijn niet alle pigmenten even stabiel. Sommige pigmenten kunnen op termijn reageren met specifieke moleculaire groepen van het bindmiddel, waardoor pigment langzaam kan worden afgebroken en er *metaalionen* vrijkomen die weer de mogelijkheid hebben om verder te reageren. Door enerzijds de enorme verscheidenheid in de pigmenten, soorten drogende olie, verftoevoegingen en technieken die door schilders zijn gebruikt, en daarnaast de grote verschillen in de ouderdom en het verleden van schilderijen, is het erg moeilijk om een eenduidige beschrijving te geven van de moleculaire structuur van olieverf.

Een veelvoorkomend probleem voor de conservering van olieverfschilderijen is de vorming van zogenaamde *metaalzepen*: verbindingen van metaalionen (voornamelijk lood en zink) en vetzuren (voornamelijk de verzadigde vetzuren palmitinezuur en stearinezuur). Deze metaalzepen zijn het gevolg van reacties tussen de olie en de pigmenten of metaalhoudende *drogers* (stoffen die toegevoegd worden aan verf om deze beter te laten uitharden). Het probleem treedt voornamelijk op als er vetzuren vrijkomen doordat het olienetwerk heeft gereageerd met vloeibaar water of vocht uit de lucht. De vorming van metaalzepen is in verband gebracht met verschillende soorten verfdegradatie, zoals een toenemende broosheid, transparantie of delamineren van verflagen

of korstvorming op het schilderijoppervlak. Daarnaast zijn kleine klontjes metaalzeepmateriaal, gevormd binnenin de verf, soms met het blote oog zichtbaar op schilderijen als ze al groeiend door het oppervlak van de verf breken. Zulke *protrusies* zijn bijvoorbeeld te zien in *Gezicht op Delft* van Vermeer, *De anatomische les van Dr. Nicolaes Tulp* van Rembrandt en *Portret van Don Adrès del Peral* van Francisco de Goya. Metaalzeepvorming is een probleem van grote proporties: onderzoekers hebben geschat dat het probleem in meer of mindere mate optreedt in ongeveer 70 % van de olieverfschilderijen wereldwijd. Ondanks die omvang is het probleem pas halverwege de jaren '90 door als zodanig ontdekt, en staat het onderzoek naar de chemische processen die leiden tot metaalzeepvorming nog in de kinderschoenen. Een algemene introductie tot metaalzeepen in olieverf is te vinden in Hst. 1. Het onderzoek dat in dit proefschrift wordt beschreven heeft als doel om ons begrip te vergroten van de structuur van metaalzeepen en het gepolymeriseerde olienetwerk in verschillende stadia van veroudering. Kennis van chemische mechanismen die de stabiliteit van olieverf bedreigen zal uiteindelijk een fundamentele basis vormen voor de ontwikkeling van methoden voor het schoonmaken, restaureren en bewaren van olieverfschilderijen, om zo onze collecties zo goed mogelijk te conserveren voor toekomstige generaties.

In Hst. 2 beginnen we met het onderzoeken van de moleculaire structuur van zuivere zinkzeepen, om zo de metaalzeepen die gevonden worden in olieverf beter te kunnen karakteriseren. Er werden twee verschillende typen zinkzeep onderzocht: een veelvoorkomende soort die geregeld in modernere olieverf gevormd wordt en een tweede type die naast zink ook natrium of kalium bevat. Doordat de complexen zeer slecht oplossen in bekende oplosmiddelen en niet gemakkelijk grote kristallen vormen, zijn veel van de gebruikelijke chemische analysetechnieken niet geschikt om de structuren te onderzoeken. Door het synthetiseren van series vergelijkbare structuren van elk van de complexen met steeds langere vetzuurketens, en het combineren van *infraroodspectroscopie* (afgekort als FTIR) en *röntgendiffractie* (afgekort als XRD), was het echter mogelijk om te herleiden hoe de vetzuren precies aan de metaalionen binden en hoe de vetzuurketens gestapeld worden. Het complex dat zowel zink als kalium bevat ($\text{ZnK}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_4$) was nog geheel onbekend, en werd in meer detail beschreven aan de hand van een gemeten kristalstructuur. Hoewel de complexen met meerdere metaalionen gemakkelijk vormen in lijnzaadolie, zijn ze tot op heden nog niet gevonden in monsters van schilderijen.

In Hst. 3 ligt de focus op het proces waarin metaalzeepen overgaan van een vloeibare of *amorfe* toestand naar een kristallijn materiaal. Kristallisatie wordt gezien als de laatste stap in de serie processen die leiden tot aan metaalzeep gerelateerde degradatie van olieverf. Gedetailleerde informatie over dat kristallisatieproces geeft inzicht in de oplosbaarheid van metaalzeepen in het bindmiddel van olieverf, en de snelheid waarmee metaalzeepen kristallijne fases kunnen vormen. Mengsels van palmitinezuur, zinkzeep of loodzeep met lijnzaadolie werden bestudeerd met een combinatie van FTIR en *calorimetrie*, een techniek waarmee de warmteuitwisseling wordt gemeten tijdens het opwarmen of afkoelen van een materiaal (afgekort DSC). Zowel palmitinezuur als de metaalzeepen vertonen bijna 'ideale' oploseigenschappen, wat betekent dat interacties tussen de onderzochte moleculen en de olie weinig invloed hebben op het oplosproces. Er werd echter ook gevonden dat zowel lood- als zinkzeepen praktisch onoplosbaar zijn in vloeibare of

gedeeltelijk gepolymeriseerde lijnzaadolie bij kamertemperatuur. Dat er soms kristallijne metaalzeepkristallen in olieverf aanwezig zijn wordt dus simpelweg veroorzaakt door de onoplosbaarheid van het materiaal. De snelheid waarmee metaalzeep en vetzuren kristalliseerden neemt snel af naarmate de lijnzaadolie verder gepolymeriseerd raakt. Dit gegeven kan ertoe leiden dat, ondanks dat er metaalionen aan vetzuren gebonden zijn en deze de neiging hebben uit te kristalliseren, de metaalzeep lange tijd 'gevangen' kunnen blijven in een amorfe of semi-kristallijne toestand. De verschillende verschijningsvormen van metaalzeep in olieverf worden waarschijnlijk veroorzaakt worden door factoren die het vormen van kristallisatiekernen of de groeisnelheid van die kernen beïnvloeden. Voorbeelden voor zulke factoren zijn het ondergaan van temperatuurveranderingen of tijdelijke blootstelling aan oplosmiddelen tijdens het schoonmaken van een schilderij.

Metaalzeep worden doorgaans gedetecteerd in monsters van schilderijen door middel van FTIR, een analysetechniek waar de binding tussen het metaalion en de *carboxylaatgroep* van het vetzuurmolecuul een zeer karakteristiek signaal geeft. Hst. 4 en 5 bevatten een gedetailleerde studie van de zinkcarboxylaten die voorkomen in olieverf. Er wordt namelijk geregeld naast de welbekende kristallijne metaalzeep nog een ander signaal met FTIR gevonden dat duidt op een, nog onbekend, tweede type metaalzeep. Als voorbeeld van dit fenomeen wordt een monster getoond van *De houthakker (naar Millet)* van Van Gogh. Er bestaan verschillende hypothesen om het onbekende signaal te verklaren, maar deze zijn nooit met experimenteel bewijs ondersteund. In Hst. 4 worden experimenten beschreven die de structuur van het onbekende soort metaalcarboxylaat proberen op te helderen. Het blijkt dat variaties in de chemische samenstelling van zinkzeep (zoals het aanwezig zijn van mengsels van metaalionen of vetzuren in de structuur) niet verantwoordelijk kunnen zijn voor het onbekende signaal. Wel werd duidelijk dat het signaal veroorzaakt wordt door een amorf materiaal. Met die kennis kan het signaal geïnterpreteerd worden als niet-kristallijne zinkzeep, of als zinkionen die gebonden zijn aan carboxylaatgroepen die deel uitmaken van het gepolymeriseerde olienetwerk. Dit laatste materiaal is vergelijkbaar met een type polymeer dat *ionomeer* genoemd wordt.

Hst. 5 heeft als doel om de resterende ambiguïteit op te lossen en aan te tonen dat het te karakteriseren type zinkcarboxylaat zich niet (uitsluitend) op het oppervlak van pigmentdeeltjes bevindt. Er werd een ionomeer modelsysteem gesynthetiseerd op basis van lijnzaadolie en een metaalcomplex dat gemakkelijk ingebouwd wordt in het olienetwerk tijdens het polymerisatieproces. De zinkcarboxylaten in dit modelsysteem geven hetzelfde karakteristieke signaal in FTIR als de onbekende zinkcarboxylaten in olieverf. Door gebruik te maken van het gemakkelijk modificeerbare modelsysteem en *kwantitatieve* FTIR spectroscopie kon aangetoond worden dat het te verklaren FTIR signaal in olieverfmonsters te intens is om te worden veroorzaakt door amorfe metaalzeep of door carboxylaten die zich op het pigmentoppervlak bevinden. Daarmee is definitief bewezen dat het tweede type metaalcarboxylaat integraal onderdeel uitmaakt van het olienetwerk. Het modelsysteem werd verder gekarakteriseerd met *röntgenverstrooiing*, wat liet zien dat de structuur van ionomeren gebaseerd op lijnzaadolie erg vergelijkbaar is met commerciële ionomeren die in de literatuur beschreven worden. Deze overeenkomsten in structuur vergroten

ons begrip van de chemie van het bindmiddel in verouderde olieverf en de degradatieprocessen die daarin plaats kunnen vinden. Nu we het verband kunnen leggen tussen specifieke signalen in FTIR-metingen en een ionomeerstructuur blijkt ook dat sommige schilderijen zich in een minder ver gevorderd stadium van veroudering bevinden dan voorheen gedacht, wat nieuwe mogelijkheden biedt voor het voor het conserveren van die werken.

Hst. 6 beschrijft tijdsafhankelijke FTIR-experimenten waarin het ionomere modelsysteem uit eerdere hoofdstukken onder andere wordt gebruikt om te bestuderen hoe oplosmiddelen door verouderde olieverf heen diffunderen. Om dit soort metingen mogelijk te maken, werd een speciale meetcel ontwikkeld die het toelaat om films van polymeermateriaal bloot te stellen aan vloeistoffen zonder dat het zwellen van de film de nauwkeurigheid van de meting verstoort. De experimenten lieten zien dat de *diffusiesnelheid* van oplosmiddelen in het modelsysteem in eerste instantie toeneemt, maar dat hun gedrag zich al snel laat beschrijven door een eenvoudig diffusie-model met een constante diffusiesnelheid. In een tweede serie experimenten werd het modelsysteem in contact gebracht met een oplossing van palmitinezuur. Er bleek spontaan kristallisatie van metaalzepen plaats te vinden onder die condities, wat aangeeft dat de beschikbaarheid van vetzuren een kritische voorwaarde is voor het vormen van metaalzepen in olieverf. Om meer begrip te krijgen van de gebeurtenissen in dit experiment werd een wiskundig model opgesteld die het diffusiegedrag van palmitinezuur en de reacties tussen palmitinezuur en metaalionen beschrijft. Het fitten van het model aan de experimentele data leverde belangrijke inzichten over de verschillen tussen de kristallisatie van lood- en zinkzepen, het mechanisme waarmee metaalionen door een olienetwerk heen kunnen bewegen en factoren die de diffusie van vetzuren beïnvloeden. In de nabije toekomst worden de experimenten nog verder doorontwikkeld zodat het model meer precieze informatie kan geven over de snelheid waarmee delen van het reactieproces verlopen.

In het laatste hoofdstuk, Hst. 7, wordt op basis van de eerdere hoofdstukken en de wetenschappelijke literatuur een overzicht gegeven van ons huidige begrip van de chemische processen die lijden tot de vorming van kristallijne metaalzepen in olieverf. Kwantitatieve FTIR spectroscopie heeft laten zien dat metaalionen deel kunnen gaan uitmaken van het gepolymeriseerde olienetwerk tijdens het verouderen van verf. Gemakkelijk modificeerbare ionomere modelsystemen kunnen nu vervaardigd worden om de structuur van verouderd bindmiddel te besturen. Een begin is gemaakt om met deze modelsystemen de voorwaarden voor metaalzeepkristallisatie te bestuderen en de snelheid waarmee die kristallisatie plaatsvindt. Daarnaast hebben DSC-metingen inzicht gegeven in de drijvende krachten achter het kristallisatieproces, en is het mogelijk gebleken om de beginfasen van de vorming van metaalzepen te visualiseren met *electronenmicroscopie*. Met de gecombineerde resultaten kunnen we nu de chemische reacties, diffusieprocessen en structuurveranderingen beschrijven die leiden tot de vorming van metaalzepen in olieverf, en enkele uitspraken doen over de snelheid waarmee deze stappen plaatsvinden. Daarmee heeft het onderzoek in dit proefschrift tot meer begrip geleid van de langzame chemie van olieverf, wat bijdraagt aan een solide basis voor de conservering van vele waardevolle kunstwerken.

Journal articles

Publications part of this thesis

15. **ATR-FTIR studies on the diffusion and reaction of palmitic acid in model oil paint binding media**
Joen J. Hermans,^{*1-4} C. Lambert M. Baij,^{*1-4} Katrien Keune,^{1,5} Annelies van Loon⁵ and Piet D. Iedema^{1,3,5}
In preparation
14. **Towards a molecular model for the formation of metal soaps in oil paints**
Joen J. Hermans,¹⁻⁴ Katrien Keune,^{1,3,5} Annelies van Loon^{1,3,5} and Piet D. Iedema^{1,3,5}
In Metal Soaps in Art: Conservation & Research, F. Casadio *et al.* (Eds.), Springer 2017. *Accepted*
13. **Ionomer-like structure in mature oil paint binding media**
Joen J. Hermans,¹⁻⁴ Katrien Keune,^{1,3,5} Annelies van Loon,^{1,5} Robert W. Corkery^{2,3} and Piet D. Iedema^{1,3,5}
RSC Advances 6, 2016, 93363–93369
12. **The crystallization of metal soaps and fatty acids in oil paint model systems**
Joen J. Hermans,¹⁻⁴ Katrien Keune,^{1,5} Annelies van Loon⁵ and Piet D. Iedema^{1,3,5}
Physical Chemistry Chemical Physics 18, 2016, 10896–10905
11. **An infrared spectroscopic study of the nature of zinc carboxylates in oil paintings**
Joen J. Hermans,¹⁻⁴ Katrien Keune,^{1,3,5} Annelies van Loon^{1,3,5} and Piet D. Iedema^{1,3,5}
Journal of Analytical Atomic Spectrometry 30, 2015, 1600–1608
10. **The molecular structure of three types of long-chain zinc(II) alkanooates for the study of oil paint degradation**
Joen J. Hermans,¹⁻⁴ Katrien Keune,^{1,5} Annelies van Loon,^{1,5} Robert W. Corkery³ and Piet D. Iedema^{1,3,5}
Polyhedron 81, 2014, 335–340

* These authors contributed equally

¹ Conceptual ideas

² Experimental work

³ Data interpretation

⁴ Preparation of manuscript

⁵ Project supervision

Other publications

9. **Delamination due to zinc soap formation in an oil painting by Piet Mondriaan (1872-1944)**
Laura E. Raven, Madeleine Bisschoff, Margje Leeuwenstein, Muriel Geldof, Joen J. Hermans, Maartje J.N. Stols-Witlox and Katrien Keune
In *Metal Soaps in Art: Conservation & Research*, F. Casadio *et al.* (Eds.), Springer 2017. *Accepted*
8. **Visualization of different phases in the development of metal soaps using synchrotron photoluminescence micro-imaging**
Mathieu Thoury, Annelies van Loon, Katrien Keune, Mathieu Réfrégiers, Joen J. Hermans and Barbara H. Berrie
In *Metal Soaps in Art: Conservation & Research*, F. Casadio *et al.* (Eds.), Springer 2017. *Accepted*
7. **Paint delamination as a result of zinc soap formation in an early Mondrian painting**
Annelies van Loon, Ruth Hoppe, Katrien Keune, Joen J. Hermans, Hannie Diependaal, Madeleine Bisschoff, Mathieu Thoury and Geert van der Snickt
In *Metal Soaps in Art: Conservation & Research*, F. Casadio *et al.* (Eds.), Springer 2017. *Accepted*
6. **Investigation of the dynamic processes underlying lead soap-related degradation phenomena in oil paintings using multiple micro-analytical imaging techniques. Part 1: Model paint samples**
Annelies van Loon, Katrien Keune, Joen J. Hermans, Mathieu Thoury, Loïc Bertrand, Christophe Sandt, Solenn Reguer, Alysia Sawicka, Aviva Burnstock, Klaas Jan van den Berg, Caroline Tokarski, Robert Corkery and Piet D. Iedema
In preparation
5. **Electron microscopy imaging of zinc soap nucleation in oil paint**
Joen J. Hermans, Annelies van Loon, Piet D. Iedema, Gillian Osmond, Robyn Webb, John Drennan, Kevin Jack, Ronald Rasch, Garry Morgan, Zhi Zhang, Michael Monteiro and Katrien Keune
Submitted
4. **Random graph approach to multifunctional molecular networks**
Ivan Kryven, Jorien Duivenvoorden, Joen J. Hermans and Piet D. Iedema
Macromolecular Theory and Simulations 25, 2016, 449–465
3. **Mathematical modeling of mature oil paint networks**
Piet D. Iedema, Joen J. Hermans, Katrien Keune, Annelies van Loon and Maartje J.N. Stols-Witlox
In *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints, Melbourne, 15-19 September 2014*, J. Bridgland (Ed.), 2014, p. art. 1604
2. **The synthesis of new types of lead and zinc soaps: A source of information for the study of oil paint degradation**
Joen J. Hermans, Katrien Keune, Annelies van Loon, Maartje J.N. Stols-Witlox and Piet D. Iedema
In *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints, Melbourne, 15-19 September 2014*, J. Bridgland (Ed.), 2014, p. art. 1603
1. **Comment on the paper "Odd–even alternation in a homologous series of Zn(II) n-alkanoates" by P.N. Nelson, H.A. Ellis and R.A. Taylor [J. Mol. Struc. 986 (2011) 10–15]**
Joen J. Hermans and Piet D. Iedema
Journal of Molecular Structure 1070, 2014, 43–44

Conference contributions

6. Participant
Young Talent meeting/Erasmus-Descartes conference: Cultural Heritage & Innovation, 2016, Paris, France
5. **Time-resolved ATR-FTIR methods for the study of dynamic processes in oil paints**
Poster
GRS/GRC: Scientific Methods in Cultural Heritage Research, 2016, Newry, USA
4. **The dynamics of metal soap formation**
Invited presentation
Metal Soaps in Art conference, 2016, Amsterdam, the Netherlands
3. **The chemistry of oil paintings**
Presentation
PAC Symposium, 2015, Amsterdam, the Netherlands
2. **The structure of lead and zinc soaps in oil paintings**
Presentation
ICOM-CC 17th Triennial Conference, 2014, Melbourne, Australia
1. **Elucidating the molecular structure of metal soaps in oil paintings**
Presentation
Chemistry for Cultural Heritage, 2014, Vienna, Austria

Curriculum vitae

After completing secondary school at Christelijk Gymnasium Sorghvliet in Den Haag, Joen Hermans (Zetten, 1989) obtained a bachelor's degree in chemistry (*cum laude*) from Utrecht University, the Netherlands, in 2010. During his bachelor studies, he spent one semester at the University of Bergen, Norway.

Joen continued his studies at Utrecht University by completing the master program 'Nanomaterials: Chemistry and Physics' (*cum laude*) in 2012. During this program, he spent five months at the Delft University of Technology in the group of prof. Jan van Esch developing a molecular non-equilibrium self-assembling system based on nicotinamide reduction. His master's thesis was titled "Cluster formation in deionised dispersions of hollow silica cubes" and was supervised by prof. Albert Philipse. This work described the formation of cluster phases in dispersions of silica colloids and applied a novel description of the electrostatic interaction between colloids in solvents at low ionic strength.

In December 2012, Joen started work as a PhD candidate in the PAInT project ('Paint Alterations in Time', part of the NWO Science4Arts funding program) at the University of Amsterdam under supervision of prof. Piet Iedema, in close collaboration with museum partners. In the project, he studied the molecular structure and deterioration mechanisms of aged oil paint binding media by developing new model systems and analytical approaches to monitor subtle chemical changes. The research was presented at various international conferences and resulted in numerous publications in peer-reviewed chemistry journals. Joen contributed to education at the chemistry department by teaching lab courses and by supervising seven student projects at the BSc and MSc level. He was also part of the editorial board of the Amsterdam Science magazine, and a national finalist in the FameLab science communication competition.

Outside working hours, Joen greatly enjoys cycling (fast) around the central regions of the Netherlands, playing the guitar from Bach to blues, reading books of nearly all kinds and exploring mountainous areas around the world with a pair of hiking boots and a tent.