



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

A molecular perspective on the cleaning of oil paintings

Baij, C.L.M.

Publication date

2020

Document Version

Other version

License

Other

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Baij, C. L. M. (2020). *A molecular perspective on the cleaning of oil paintings*.

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.

Summary

Paintings conservators clean paintings to enhance the readability and extend the lifetime of oil paintings. Important aspects of cleaning are the removal of old or discoloured varnish layers or other unwanted conservation materials like overpaints. For varnish removal, organic solvents such as acetone, ethanol and hexanes are commonly used, whereas aqueous solutions with additives are mostly used to remove surface dirt. However, scientific investigations have shown that the exposure of oil paintings to organic solvents can affect the chemical and physical properties of oil paintings in an undesired way. For example, exposure to organic solvents can lead to embrittlement of paint, the extraction and redistribution of soluble components between paint layers, and an increased rate of metal soap formation in model paint systems. The formation of metal soaps (metal complexes of long-chain saturated fatty acids) is a serious problem affecting the appearance and structural integrity of many oil paintings. Although cleaning actions are carried out with great care and attention for detail, it remains difficult to assess the effects that cleaning might have on the internal chemistry and long-term stability of a painting. To assess the effects of solvents on the molecular mechanisms of paint alteration, a thorough understanding of the chemistry of oil paint is needed.

When zooming in on a painting to the molecular scale, an oil painting is a triglyceride-based polymer where (in)organic pigment particles are suspended in a crosslinked oil polymer. The chemistry of such a polymer is complex because the starting materials consist of a mixture of natural drying oil and (in)organic pigments, which becomes exceedingly complex due to the subsequent drying, ageing and degradation of these paint materials. Even *without* considering the possible influence of solvent-based cleaning interventions, it is a great challenge to unravel the chemical mechanism by which such a paint polymer alters over time. The added complexity that solvent exposure may induce to the ongoing alterations in paint, renders scientific investigations into the effects of cleaning of oil paint particularly challenging. What happens when certain materials are extracted or displaced between paint layers, and how does that affect the stability of the object on longer timescales? Such questions formed the foundation for the research presented in this PhD thesis.

Given the adverse effects associated with solvent-based cleaning treatments described above, solvent exposure is ideally kept to a minimum. However, the required *extent* to which solvent exposure should be minimised may vary considerably for different paintings. Therefore, a strategy is required to estimate the risks associated with cleaning. For a proper risk assessment, one should *express the risks associated with cleaning in terms of measurable parameters*. To demonstrate the progress that was made during this research, a summary of the content of this thesis will be presented next.

After discussing the composition of relevant paint materials in CHAPTER 1, CHAPTER 2 describes the use of a tailored, non-porous model system for aged oil paint to measure

paint swelling and solvent diffusion for a wide range of relevant solvents and for three cleaning gels. Using Dynamic Mechanical Analysis (DMA), the glass transition temperature of our model systems was found to be close to room temperature. Subsequently, using a custom sample cell and time-dependent Attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, we were able to accurately measure swelling and diffusion processes in the polymer films. To quantify the spectroscopic data, we developed a model that describes solvent transport with a swelling-dependent diffusion coefficient. The relation between solvent properties, the diffusion coefficient, and the swelling capacity proved to be complex and could not be predicted using pure solvent properties. However, it was found that strongly swelling solvents generally diffuse faster than weakly swelling solvents, and that pigmentation does not significantly influence solvent diffusion. Additional solvent retention caused by cleaning gels was not found. These results contribute to a better understanding of transport phenomena in paintings and support the development of improved paint cleaning strategies.

CHAPTER 3 builds on the methods developed to measure solvents diffusion using time-dependent ATR-FTIR and describes the diffusion of palmitic acid and subsequent metal soap crystallisation in ionomeric binding media. The simultaneous presence of free saturated fatty acids and polymer-bound metal carboxylates leads to rapid metal soap crystallisation, following a complex mechanism that involves both acid and metal diffusion. Solvent flow, traces of water and both reactive and inert pigments are shown to enhance metal soap crystallisation. Subsequent imaging ATR-FTIR experiments on embedded cross-sections show that the distribution of crystalline zinc soaps is influenced by the presence of both inert and reactive pigment particles. Two combined effects of reactive ZnO pigments are distinguished: (1) ZnO particles can break down during HPA exposure, either by the reaction of HPA directly at the ZnO surface or by providing zinc ions to empty carboxylic acid groups in the network and (2) ZnO particles can serve as nucleation site for zinc soaps to crystallise, thereby enhancing the rate of nucleation, crystallisation, or both. These results contribute to the development of improved paint cleaning strategies, a better understanding of oil paint degradation and highlight the potential of time-dependent ATR-FTIR and imaging ATR-FTIR spectroscopy for studying complex dynamic processes in polymer films.

CHAPTER 4 describes the formation of carboxylic acid (COOH) groups in the polymerised oil medium by tracking the formation of amorphous zinc carboxylates. Although the concentration of COOH groups is crucial to understand oil paint chemistry, analytical challenges prevented COOH quantification in complex polymerised oil samples thus far. The concentration of COOH groups is important in understanding oil paint degradation because it drives the breakdown of reactive inorganic pigments to dissolve in the oil network and form metal carboxylates. The metal ions in such an ionomeric polymer network can exchange with saturated fatty acids to form crystalline metal soaps, leading to serious problems in many paintings worldwide. We developed two methods based

on ATR-FTIR spectroscopy to accurately estimate the COOH concentration in artificially aged oil paint models. Using tailored model systems composed of linseed oil, ZnO and inert filler pigments, these dried oil paints were found to contain one COOH group per triacylglycerol unit. Model systems based on a mixture of long chain alcohols showed that the calculated COOH concentration can be fully explained by side chain autoxidation at low relative humidity (RH). The influence of increasing RH and ZnO concentration on COOH formation was studied and high relative humidity conditions were shown to promote the formation of COOH groups. No significant ester hydrolysis was found under the conditions studied. Our results show the potential of quantitative analysis of oil paint model systems for aiding careful (re)evaluation of conservation strategies.

In CHAPTER 5, detailed investigations into the molecular structure around zinc ions in oil paint binding media are presented. Here, we demonstrate that zinc carboxylates formed in paint films containing zinc white pigment adopt either a coordination chain- or an oxo-type cluster structure using several types of infrared (IR) spectroscopy. The presence of water governs the relative concentration of these two types of zinc carboxylate coordination. Using small angle X-ray scattering (SAXS), we show that certain ion-rich domains within the model systems contain clusters with a radius of 1–1.5 nm. Although a direct link between the molecular coordination and the SAXS response could not be established, we found that the major part (65–98%) of the zinc ions did *not* cluster and the concentration of clusters decreased at high temperature. These results pave the way for a molecular approach to paintings conservation and show the relation between molecular (IR) and supramolecular (SAXS) information on polymer structure.

In CHAPTER 6, the extraction of a saturated fatty acid (SFA) marker and the formation of zinc soaps are monitored to measure the impact of solvent cleaning on tailored bilayer model systems for aged oil paint. Three methods of solvent application are compared: cotton swab, rigid gel and Evolon tissue (with different solvent loading). The samples were analysed by Surface Acoustic Wave Nebulization Mass Spectrometry (SAWN-MS) and Thermally-assisted Hydrolysis and Methylation Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry (THM-Py-GC/MS) by comparing the calculated margaric:palmitic acid ($C_{17}:C_{16}$) ratio determined in the extracts (taken from the swab, gel or Evolon tissue). We conclude that both swab cleaning and squeezed Evolon tissue application result in comparable SFA extraction. The rigid gel and Evolon with controlled solvent-loading limit the amount of SFA extraction. The distribution of C_{17} after solvent application was visualised using static Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) on cross sections, showing that C_{17} redistribution took place in all cases where solvent was applied. Crystalline zinc soaps formation was not observed after 5 min of ethanol exposure in the embedded cross-sections with imaging ATR-FTIR, indicating that solvent exposure does not immediately trigger the formation of crystalline metal soaps. However, significant zinc soap formation was found after 30 min of ethanol exposure using Evolon tissue without controlled loading. This study contributes to a better understanding of

the impact of different methods of solvent application on oil paintings and highlights important differences between these methods.

In CHAPTER 7, we use a newly developed portable Fourier Transform laser speckle imaging (FT-LSI) setup as a highly resolved motion detection instrument. We employ FT-LSI to probe pigment motion, with high spatiotemporal resolution, as a proxy for the destabilising effects of cleaning solvents. In this way, we can study solvent diffusion and evaporation rates and the total solvent retention time. In addition, qualitative spatial information on the spreading and homogeneity of the applied solvent is obtained. We study mobility in paint films caused by air humidity, spreading of solvents as a result of several cleaning methods and the protective capabilities of varnish. Our results show that FT-LSI is a powerful technique for the study of solvent penetration during oil paint cleaning and has a high potential for future use in the conservation studio.

In CHAPTER 8, an overview of the technical cleaning literature since the 1950s is given. We define the physicochemical processes that occur simultaneously during cleaning as *solvent action* and investigate how these processes vary with the polymeric structure of the oil binding medium. The results presented in Chapter 2–7 are placed in context of historical publications and possible future research. The sections are divided into solubility, swelling and diffusion, leaching, solvent evaporation and retention and solvent-mediated chemical reactions. Models that predict varnish solubility, such as the Teas diagram, are discussed and placed in the context of recent developments. Technological developments in the field of modern materials for solvent- and water-based cleaning are also discussed. Finally, an outlook for the field of cleaning science is presented.

Nederlandse samenvatting

Het schoonmaken van schilderijen heeft als doel te zorgen dat ze er presentabel uitzien en zo lang mogelijk stabiel blijven. Onder schoonmaken verstaan we bijvoorbeeld het verwijderen van vergeeld vernis of stof dat op het oppervlak zit of het verwijderen van ongewenste conserveringsmaterialen uit vroegere restauratiebehandelingen. Het verwijderen van vernis is een bijzonder delicaat karwij omdat het dient te gebeuren zonder de onderliggende verflaag aan te tasten. Het oude vernis, dat vaak uit natuurlijke boomharsen bestaat, kan worden verwijderd door het op te lossen met een organisch oplosmiddel zoals alcohol of aceton. Vervolgens kan het gezwollen vernis voorzichtig worden verwijderd met een wattenstaafje, sponsje of met een oplosmiddelhoudende gel. Het blootstellen van schilderijen aan organische oplosmiddelen heeft echter ook nadelen indien het oplosmiddel daadwerkelijk de verflaag binnendringt. Zo is het bekend dat de blootstelling aan oplosmiddelen kan zorgen voor een toename in de broosheid van de verf, de extractie en verplaatsing van oplosbare verfcomponenten, en in sommige gevallen tot het versnellen van bepaalde chemische reacties in de verf. Alhoewel er dus wel kennis is over de invloed van oplosmiddelen op verf, is er ook nog heel veel onbekend.

Wanneer je op een schilderij inzoomt tot op moleculair niveau en je afvraagt wat een schilderij dan is, kom je tot de conclusie dat het een op triglyceriden gebaseerd polymeer is waarin de (an)organische pigmentdeeltjes vastzitten. Dit polymeer is gemaakt van een natuurlijke drogende olie (het bindmiddel) en vormt tijdens de droging een sterk vernet polymeernetwerk. De opbouw van zo'n polymeer is ontzettend complex doordat zowel drogende olie een complexe samenstelling heeft, alsmede doordat de drogende werking en veroudering op lange tijdschaal beïnvloed wordt door de aanwezige pigmenten. Het is al een uitdaging om te snappen hoe zo'n complex materiaal verouderd *zonder* dat er oplosmiddelen aan te pas komen, laat staan hoe complex de situatie wordt als je je afvraagt hoe chemische reacties in een schilderij kunnen veranderen door de kortstondige blootstelling aan oplosmiddelen. Wat gebeurt er bijvoorbeeld als je bepaalde materialen verwijdert en andere verplaatst in de verflagen, en wat zijn de effecten daarvan over honderd jaar? Met dit soort vragen als drijfveer is dit proefschrift tot stand gekomen.

Vanwege de eerder genoemde nadelige effecten van oplosmiddelen zijn restauratoren tot de overeenstemming gekomen dat het wenselijk is om de verf zo min mogelijk bloot te stellen aan oplosmiddelen. Om uit te vinden wat 'zo min mogelijk blootstellen' precies inhoudt, dient het wetenschappelijk onderzoek naar de veroudering van schilderijen te streven naar het geven van een inschatting van de risico's van schoonmaken. Echter, om deze risico's goed te kunnen inschatten is een methode vereist die *de risico's van schoonmaken uitdrukt in meetbare parameters*. Om een overzicht te geven van de vordering van het onderzoek zullen de hoofdstukken in dit proefschrift hieronder worden samengevat.

Na de inleiding in HOOFDSTUK 1, beschrijven we in HOOFDSTUK 2 de diffusie van een reeks organische oplosmiddelen in een kunstmatig verouderde olieverf. Voor de metingen

gebruiken we in het laboratorium gemaakte verfreconstructies, zodat we zeker weten dat er geen onregelmatigheden in de verf zelf zitten en dat alle verschillen die gemeten worden daadwerkelijk komen door de verschillen tussen de verschillende oplosmiddelen. Om de metingen uit te voeren is gebruik gemaakt van tijdsafhankelijke infrarood (IR) spectroscopie, waarmee het mogelijk is om te meten hoe snel de oplosmiddelen door de verflaag heen diffunderen en hoeveel de verf zwellt. Het blijkt dat snel diffunderende oplosmiddelen over het algemeen ook sterk zwellen en dat er enorme verschillen zitten in de snelheid waarmee de oplosmiddelen diffunderen (een factor 200 verschil tussen de langzaamste en de snelste). Om het transport van de oplosmiddelen door de verflaag nauwkeurig te beschrijven is een wiskundig model ontwikkeld dat beschrijft hoe de laag zwellt terwijl het oplosmiddel indringt. Met dit model is het ook mogelijk om, zonder experimenten te doen, te berekenen hoe diep bepaalde oplosmiddelen doordringen als je ze slechts voor korte tijd aan zou brengen door de gewenste condities te simuleren met het model.

In HOOFDSTUK 3 wordt opnieuw gebruik gemaakt van tijdsafhankelijke IR spectroscopie, maar nu meten we niet alleen de diffusie van oplosmiddelen maar ook de chemische reactie van verzadigde vetzuren met metaalionen in het polymeernetwerk. Deze reactie is heel belangrijk omdat het product ervan, genaamd kristallijne metaalzepen, schadelijk kan zijn voor de stabiliteit van een olieverf. Kristallijne metaalzepen zijn complexen van verzadigde vetzuren met metaalionen afkomstig uit anorganische pigmenten. Ze kunnen leiden tot een toename in de transparantie van een verflaag, tot korstvorming op het oppervlak van een schilderij, tot uitbraken van puistige kraters binnenin de verf die naar buiten dringen en tot het loslaten en afbladderen van verflagen. De metingen laten zien dat de vorming van metaalzepen versneld kan worden door snel diffunderend oplosmiddel (aceton), door kleine spoortjes water en door aanwezigheid van pigmenten. Als er naast metaalionen in het polymeernetwerk ook reactieve pigmenten zoals ZnO en Pb₃O₄ aanwezig zijn, breken deze reactieve pigmenten tijdens het experiment af, wat leidt tot de vorming van extra metaalzepen. De aanwezigheid van inerte pigmenten zoals TiO₂ veranderen alleen de verdeling van de gevormde metaalzepen in de verflaag. De methode die we hebben ontwikkeld laat de kracht zien van tijdsafhankelijke IR spectroscopie voor het meten van dynamische processen in olieverf.

HOOFDSTUK 4 beschrijft hoe reactieve pigmenten zoals zink oxide (ZnO) kunnen oplossen in het olieverf polymeer. Met IR spectroscopie bestuderen we het beginstadium waarin de verf uithardt. Het was al bekend dat door de oxidatie van de dubbele bindingen in de drogende olie carbonzuren vormen die vastzitten aan het olienetwerk. Het was echter tot dusver niet mogelijk om te meten *hoeveel* zuurgroepen er vormen. Het blijkt dat deze organische zuurgroepen de drijvende kracht zijn die ZnO doen afbreken, met als reactieproduct amorfe metaalcarboxylaten (een voorstadium in de vorming van kristallijne metaalzepen). Door de hoeveelheid metaalcarboxylaten te meten met IR spectroscopie kunnen we indirect bepalen hoeveel zuurgroepen er vormen. Vervolgens bestuderen we

hoe de vorming van amorfe metaalcarboxylaten (en dus zuurgroepen) afhangt van de condities tijdens het uitharden van de verf. Er kan worden geconcludeerd dat de hoeveelheid zuurgroepen toeneemt bij hogere luchtvochtigheid en er kan onderscheid gemaakt worden tussen verschillende reactiepaden die leiden tot de vorming van zuurgroepen. Het blijkt dat de vorming van zuurgroepen door oxidatie van dubbele bindingen dominant is, terwijl de hydrolyse van esters (wat ook tot de vorming van zuurgroepen leidt), niet plaatsvindt. Onze studies laten zien dat het gebruik van slimme modelsystemen waardevolle informatie over de droging van olie en afbraak van pigmenten kan opleveren.

In HOOFDSTUK 5 onderzoeken we in detail de lokale chemische structuur van amorfe zinkcarboxylaten en karakteriseren deze met verscheidene vormen van IR spectroscopie. Het blijkt mogelijk om twee verschillende coordinatiestructuren, genaamd 'oxo' en 'chain' zinkcarboxylaten te identificeren, die naast elkaar voorkomen in een schilderij. Deze twee structuren zijn met elkaar in chemisch evenwicht, en kunnen in elkaar worden omgezet door afsplitsing of opname van één molecuul water. De relatieve hoeveelheid waarin beide structuren voorkomen in een schilderij kan waardevolle informatie geven over de condities waarin het schilderij verkeert en mogelijk een indicatie geven van de kans op toekomstige vorming van zinkzeep. Zodoende is er een brug gemaakt tussen moleculaire informatie en de degradatie in een schilderij als geheel. We onderzochten ook hoe de aanwezige zinkcarboxylaten Röntgenstraling verstrooien bij kleine hoeken (SAXS). Echter, het bleek niet mogelijk de oxo en chain zinkcarboxylaten direct te relateren aan de intensiteit en hoek van verstrooiing gemeten met SAXS. Een belangrijke conclusie die wel kon worden getrokken is dat er clusters van zinkcarboxylaten aanwezig zijn in delen van het olienetwerk, maar dat het merendeel van de zink ionen niet clustert. Met de kennis die we nu hebben over de moleculaire structuur van zinkcarboxylaten is het mogelijk om in de toekomst de relatie te onderzoeken tussen de moleculaire structuur van de verf en de snelheid van degradatie bij verschillende omgevingscondities.

In HOOFDSTUK 6 vergelijken we manieren van oplosmiddelen aanbrengen en ontwikkelen een methodologie om te kwantificeren hoeveel 'schade' deze aanrichten. Daarvoor gebruiken we een speciaal daarvoor ontwikkeld tweelaags modelsysteem bestaande uit een onderlaag met traceerbare vrije vetzuren en een bovenlaag met zinkcarboxylaten. Zolang er geen oplosmiddel wordt aangebracht blijven deze traceerbare vetzuren in de onderste laag, echter zodra oplosmiddel de laag binnendringt zullen de vetzuren de bovenste laag in migreren, daar eventueel reageren met zink ionen en zinkzeep vormen, en uiteindelijk aan het oppervlak worden geëxtraheerd. Op deze manier was het mogelijk om twee verschillende dingen te meten: de totale extractie aan het oppervlak ten opzichte van de extractie als geheel, en in welke mate de vetzuren migreren en reageren in de zinkhoudende laag. Het blijkt dat de verschillende schoonmaakmethoden inderdaad leiden tot verschillende mate van extractie van traceerbare vetzuren uit de onderste laag. Verder vinden we ook dat een langere blootstelling aan oplosmiddel de vorming van zinkzeep in de bovenste laag versnelt, maar bij korte blootstelling de verschillen tussen

wel en geen blootstelling niet meetbaar zijn. Opnieuw laten onze studies zien dat het gebruik van slimme modelsystemen waardevolle inzichten verschaft die direct relevant zijn voor het schoonmaken van schilderijen.

HOOFDSTUK 7 beschrijft de toepassing van een compleet nieuwe methode om de effecten van oplosmiddelen in verf te meten: laser speckle imaging (LSI). Dit is een optische techniek die werkt met een diffuse laser die op het oppervlak van het schilderij schijnt. De fotonen uit de laser verstrooien vervolgens in de verf en keren onder willekeurige hoeken terug buiten de verf, waar ze gedetecteerd worden met een camera. De camera registreert een interferentiepatroon, wat in de tijd verandert als er dynamica (beweging) in het sample plaatsvindt. Deze dynamica, geïnduceerd door minuscule beweging in pigmentdeeltjes, kunnen we meten met LSI. Zo meten we vervolgens de aanwezigheid van oplosmiddelen in een verflaag omdat het oplosmiddel het pigment doet bewegen. We vinden dat de LSI heel gevoelig is voor de aanwezigheid van oplosmiddel en kunnen subtiele verschillen in luchtvochtigheid meten. Vervolgens meten we hoe de mate van veroudering en vorming van kleine kanaaltjes het transport van oplosmiddel in de verf verandert. Verder meten we de effecten van vernis, tijd van blootstelling en methode van aanbrengen op het transport van oplosmiddel en vinden in alle gevallen significante verschillen. Ook verschillende oplosmiddelen gedragen zich heel anders. Met de LSI kunnen we dus binnenin de verflaag kijken en eventueel aanwezig oplosmiddel detecteren. In de toekomst zou LSI een waardevolle toevoeging in het restauratieatelier kunnen zijn.

In HOOFDSTUK 8, het laatste hoofdstuk, vatten we relevante literatuur samen die er sinds 1950 is geschreven over de chemische en fysische effecten van oplosmiddelen op olieverf. We beschrijven de effecten van oplosmiddelen per subonderwerp, bijvoorbeeld diffusie en extractie apart, maar proberen ook de relatie tussen de verschillende processen duidelijk te maken. In deze zogenaamde review, nemen we ook het werk mee dat in hoofdstuk 2-7 is beschreven en plaatsen dat in de context van wat er in de toekomst nog zou moeten gebeuren om het veld verder te ontwikkelen. Een belangrijk doel van de review is ook om duidelijk te maken wat bepaalde wetenschappelijke bevindingen betekenen voor de restauratiepraktijk. Hiermee geven we zowel wetenschappers als schilderijenrestauratoren een overzicht van de ontwikkelingen omtrent het schoonmaken van schilderijen en presenteren onze visie op mogelijk vervolgonderzoek.

Publications in this thesis

- CHAPTER 8: **L. Baij**,¹⁻⁴ J. J. Hermans,⁴ B. A. Ormsby,⁴ P. Noble,⁴ P. D. Iedema^{4,5} and K. Keune^{4,5} A review of solvent action in oil paint, *Heritage Science*, **2020**, 8, 43.
- CHAPTER 7: **L. Baij**,^{1-4*} J. Buijs,^{1-4*} J. J. Hermans,^{1,3,4} L. Raven,² P. D. Iedema,^{4,5} K. Keune^{1,4,5} and J. Sprakel,^{1,4,5} Quantifying solvent action in oil paint using portable laser speckle imaging, *Scientific Reports*, **Submitted**.
- CHAPTER 6: **L. Baij**,¹⁻⁴ A. Astefanei,²⁻⁴ J. Hermans,^{3,4} F. Brinkhuis,² H. Groenewegen,² L. Chassouant,² S. Johansson,² G. Corthals,⁴ C. Tokarski,^{2,4} P. Iedema^{4,5} and K. Keune,¹⁻⁵ Solvent-mediated extraction of fatty acids in bilayer oil paint models: a comparative analysis of solvent application methods, *Heritage Science*, **2019**, 7, 31.
- CHAPTER 5: J. J. Hermans,¹⁻⁴ **L. Baij**,¹⁻⁴ M. Koenis,²⁻⁴ K. Keune,³⁻⁵ P. D. Iedema³⁻⁵ and S. Woutersen,^{1,3-5} 2D-IR spectroscopy for oil paint conservation: Elucidating the water-sensitive structure of zinc carboxylate clusters in ionomers, *Science Advances*, **2019**, 5, eaaw3592.
- CHAPTER 4: **L. Baij**,¹⁻⁴ L. Chassouant,^{2,3} J. J. Hermans,^{1,3,4} K. Keune^{1,3-5} and P. D. Iedema,^{1,3-5} The concentration and origins of carboxylic acid groups in oil paint, *RSC Advances*, **2019**, 9, 35559–35564.
- CHAPTER 3: **L. Baij**,^{1-4*} J. J. Hermans,^{1-4*} K. Keune^{1,3-5} and P. Iedema,^{1,3-5} Time-Dependent ATR-FTIR Spectroscopic Studies on Fatty Acid Diffusion and the Formation of Metal Soaps in Oil Paint Model Systems, *Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, 57, 7351–7354.
- CHAPTER 2: **L. Baij**,^{1-4*} J. J. Hermans,^{1-4*} K. Keune^{1,3-5} and P. D. Iedema,^{1,3-5} Time-Dependent ATR-FTIR Spectroscopic Studies on Solvent Diffusion and Film Swelling in Oil Paint Model Systems, *Macromolecules*, **2018**, 51, 7134–7144.
- CHAPTER 2: **L. Baij**,¹⁻⁴ K. Keune,^{1,3-5} J. J. Hermans,^{1,3,4} P. Noble⁴ and P. D. Iedema,^{1,3-5} in *Gels in the Conservation of Art*, eds. B. Ormsby, J. H. Townsend and R. Wolbers, Archetype Publications, London, **2017**, pp. 316–321.

AUTHOR CONTRIBUTIONS:

*equal contribution

¹ conceptual ideas

² experimental work

³ data interpretation

⁴ manuscript preparation

⁵ project supervision

Other publications by the author

- V. Vreeken, L. **Baij**, B. de Bruin, M. A. Siegler and J. I. van der Vlugt, N-Atom transfer via thermal or photolytic activation of a Co-azido complex with a PNP pincer ligand, *Dalton Transactions*, **2017**, 46, 7145–7149.
- S. R. Domingos, A. Huerta-Viga, L. **Baij**, S. Amirjalayer, D. A. E. Dunnebieer, A. J. C. Walters, M. Finger, L. A. Nafie, B. de Bruin, W. J. Buma and S. Woutersen, Amplified Vibrational Circular Dichroism as a Probe of Local Biomolecular Structure, *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136, 3530–3535.

Conference contributions and workshops

- Quantifying solvent action in oil paint using portable laser speckle imaging. *NICAS project day*, Amsterdam, 9 December 2019. Invited presentation.
- The cleaning of oil paintings: an overview of technical studies since the 1950s. *Picture meeting*, Amsterdam, 1 November 2019. Invited presentation.
- Relating carboxylic acid concentration to oil paint degradation using ATR-FTIR spectroscopy. *Techmart conference*, Brugge, 10 May 2019. Presentation.
- Solvent-mediated extraction of fatty acids in bilayer oil paint models: a comparative analysis of solvent application methods. *NICAS colloquium*, Amsterdam, 14 february 2019. Invited presentation.
- Tailored model systems to study chemical reactions inside historical and modern paintings. *CHAINS conference*, Veldhoven, 5 December 2018. Invited presentation.
- The cleaning of oil paintings: an overview of technical studies since the 1950s. *NANORESTART workshop*, Amsterdam, 3–5 October 2018. Presentation during and organisation of a two-day international workshop: 'Cleaning of modern oil paintings with nanomaterials and microemulsions' within NANORESTART.
- The influence of ZnO concentration in zinc white model paints on metal soap crystallization. *Chem-CH conference*, Bucharest, 4 July 2018. Presentation.
- The influence of ZnO concentration on metal soap crystallization in zinc white model paints. *GRC conference*, Barcelona, 22–27 July 2018. Poster presentation.
- Dynamic processes in oil paint model systems. *HIMS colloquium*, Amsterdam, 20 April 2018. Presentation.
- Dynamic processes in oil paint model systems. *PREDAGIO progress meeting*, Amsterdam, 18 April 2018. Presentation.
- Time-dependent ATR-FTIR studies on the release of solvents from cleaning gels into model systems of oil paint binding media. *Gels in the Conservation of Art*, London, 19 October 2017. Presentation.
- Time-dependent ATR-FTIR studies on the release of solvents from cleaning gels into model systems of oil paint binding media. *NICAS colloquium*, Amsterdam, 12 October 2017. Invited presentation.

- Time-dependent ATR-FTIR as a tool to monitor chemical reactivity in oil paint model systems. *HIMS colloquium*, Amsterdam, 19 May 2017. Presentation.
- Time-resolved ATR-FTIR studies on the diffusion and reaction of palmitic acid in model oil paint binding media. *PREDAGIO kick-off meeting*, Amsterdam, 21 November 2016. Presentation.
- The diffusion of organic solvents and water in oil paint model systems. *Paint-RCE meeting*, Amsterdam, 13 June 2016. Presentation.

Dankwoord

Daar is ie dan, waarschijnlijk de meest lijvige lap tekst die ik ooit ga voortbrengen. Om te beginnen aan een promotietraject moet je sowieso al enigszins geschift zijn, om het te voltooien nog meer. Blijkbaar voldoe ik aan deze eis want hier ligt het nederige eindresultaat voor je. Onvoorstelbaar!

Er zijn vele mensen die ik voor de totstandkoming van dit proefschrift zou willen bedanken. Om te beginnen mijn excellente begeleiders die er voor me waren om op kritische momenten bij te sturen en tot in detail te overleggen over uiteenlopende onderwerpen, ook buiten het onderzoek. Piet, je bent een ontzettend goede promotor voor mij geweest en ik wil je daar heel hartelijk voor bedanken. Je vertrouwde op mij als zelfstandig onderzoeker; als onderzoeker die zijn werk uit zichzelf doet, het zo goed mogelijk doet en vanzelf met vragen komt als hij vastzit. Dat heeft heel goed gewerkt want ik heb me altijd vrij gevoeld om het onderzoek zo in te delen als ik het zelf graag wilde doen. Vervolgens kwamen daar dan de discussies, soms heel scherp en concluderend, soms oeverloos, maar altijd op een prettige en gelijkwaardige wijze. Met zoveel jaren ervaring als kritisch wetenschapper kon je meestal de juiste vragen stellen waarmee ik kon inzien hoe we een experiment het beste konden uitvoeren. De verschillen in denkwijze tussen de chemisch technoloog en de chemicus hebben daarin zeker een rol gespeeld: juist door onze verschillen zijn er zulke interessante artikelen verschenen waarin zowel de theoretische beschrijving als het experimentele werk in beschouwing worden genomen. Katrien, hoe kan men nu niet enthousiast worden van jouw onuitputtelijke energie? We besloten laatst dat we, als iemand vraagt hoe het met ons gaat, niet meer zouden zeggen 'druk' maar ' bezig met ontzettend veel leuke dingen'. Daarmee moge duidelijk zijn dat we dezelfde levensinstelling hebben. We hebben heel wat gekke trips gemaakt: op één dag heen en weer naar Londen toen we elkaar nog nauwelijks kenden, meerdere dagen op beamtime, met een gehuurde auto heen en terug naar Lille om een volledige werkdagToF-SIMS te meten. Katrien bij het krieken van de dageraad oppikken langs de snelweg nabij Leiden en de auto ver na middernacht terugzetten in Amsterdam. Als er iets is dat ik van jou geleerd heb, is het dat er altijd een oplossing te vinden is om de dingen gedaan te krijgen, je moet het alleen wel echt willen. Verder heb je mijn teksten aangescherpt voor het conserveringsveld. Dacht ik misschien dat men schilderijen wil restaureren om ze 'mooier' te maken, blijkt dat dat is om ze 'leesbaar' te houden. Als ik zo vrij mag zijn zou ik je bij deze ook een compliment willen maken van andere aard: volgens mij ben je sterk gegroeid als begeleider. De laatste tijd heb je scherpe inzichten in hoe teksten beter kunnen worden opgebouwd met me gedeeld. En hoewel je meestal geen volzinnen suggereerde, wist ik wel wat je bedoelde. Je hebt een heel fijne manier van kritiek geven; heel opbouwend en je benadrukt ook altijd de goede aspecten. Zodoende heb ik altijd met plezier met jou gesproken over mijn werk, waarvoor veel dank! Joen, het is terecht dat je nu plotseling als copromotor optreedt. Je bent een ontzettend goede wetenschapper die heel makkelijk schakelt tussen vakgebieden.

Dat maakt je heel geschikt voor schilderijenonderzoek. Ik denk dat je het nog ver gaat schoppen in de wetenschap. Het was een eer om je paranimf te zijn en ik ben blij dat je mijn copromotor bent, dr. Hermans. Je hebt je inzichten en vaardigheden vanaf het begin met me gedeeld en was altijd bereid om me te helpen en ondersteunen. Door jouw kritische blik en schrijfstijl zijn onze artikelen naar een hoger niveau getild. Daarnaast was het voor mij ook veel sneller duidelijk wanneer een verhaal gereed is om te publiceren. Zonder jou was het me niet gelukt om het onderzoek in zo'n vroeg stadium te publiceren. Daar pluk ik nu de vruchten van omdat zo'n groot deel van mijn proefschrift al online te vinden is. Dat gaf een hoop rust met afronden. We vonden elkaar ook buiten werktijd in het boulderen. Ik weet dat jij het vroeger ook wel gedaan had maar ik denk toch dat ik je er toe heb aangezet het (weer) te gaan doen. Ik hoop dat we nog vaak samen zullen boulderen en ook nog vele goede koffies en welverdiende IPA's samen zullen drinken na afloop!

Als vreemde eend in de bijt heb ik vele collega's op verschillende plekken. Op Science Park luisterde ik graag met Bas naar het krachtige gebulder van Andreas aan de ene kant en de heerlijke schaterlach van Michelle aan de andere kant van ons kantoor. Ik heb genoten van de zonnige koffietjes op de apenrots met JP, Lukas, Bas, Ties, Andreas, Michelle en Joen. Boven in de wandelgangen liepen ook een hoop leuke mensen rond, zoals Kaj, Dirk, Joeri, Marianne, Tessel en vele anderen. En natuurlijk Zohar met haar bijzonder goede muzieksmaak. Bij het Ateliergebouw heb ik het ook getroffen met gezellige en gepassioneerde restauratoren zoals Gwen, Suzan en Laura, maar ook goede wetenschappers zoals Victor, Francesca, Mitra, Guus, Frederique en natuurlijk vele anderen. Ook niet te vergeten Selwin, ik vond het heel gezellig als je kwam logeren in Amsterdam, te wandelen en fietsen in de buurt van Gyf en natuurlijk om samen te genieten van goede bieren. En dan zijn er nog mijn collega's van de RCE. Sanne, beamtime buddy, heel erg bedankt voor je inzet en gezelligheid tijdens het aparte verschijnsel genaamd beamtime. Rika, als de tijdmachine bestaat, kunnen we daar dan ook schilderijen mee conserveren? Lise, gelukkig gingen we cocktails drinken in Londen, anders had ik de Gels conferentie niet overleefd. En Suzan, bedankt voor het gebruiken van de IR microscoop.

Ik heb acht studenten mogen begeleiden en daar heb ik veel van geleerd. Het waren allen dames, wat wel aan het veld zal liggen. Sofia, you are such a cheerful and driven person. Thank you for your humour and all your efforts. Lou, judging by just one chaotic phone call, it was a total gamble to take you on as a student and I can say I have not regretted it. You worked really hard and have made a major contribution to Chapter 4 and our publication in RSC Advances. Many thanks for everything, I wish you all the best in your future scientific endeavours and, most importantly, in life! Noa en Marjolein, volgens mij heb ik jullie geadopteerd van Katrien. Jullie waren super goed bezig en leerden heel snel. Als ik ooit een schilderij wil restaureren weet ik jullie te vinden.

Veel mensen die hebben bijgedragen aan dit proefschrift weten daar niets van. In de eerste plaats zijn dat al mijn dierbare vrienden die er altijd voor mij zijn en die mijn

leven tot een waar feest maken. Als jullie er niet waren geweest om me van mijn werk te houden zou dit proefschrift ook veel te dik zijn geworden ben ik bang. Ik hou het bij het benoemen van een paar bijzondere bijdragen. Cisca, ik mag me super gelukkig prijzen met zo'n wijze moeder waar ik fantastische gesprekken mee kan voeren over het leven. Dat is het precies wat ik nodig heb als het even tegenzit op persoonlijk vlak. Heel erg bedankt voor alle steun die je me altijd al hebt gegeven. Frans, jij hebt me overgehaald mijn gevoel te volgen bij de keuze van een baan. Dat gaf de doorslag want ik wilde het liefst voor het Rijksmuseum werken. Dit advies neem ik mee voor de rest van mijn leven. Mijn passie voor sport en muziek heb ik aan jou te danken en dat is het grootste geschenk dat ik heb gekregen. Zoveel steun dat je mij hebt geboden al die jaren. Jij zou zeggen 'dat is vanzelfsprekend' maar ik vind het bewonderenswaardig, ontzettend bedankt. Fleur, wij zijn samen volwassen geworden en hebben alles voor het eerst meegemaakt. Door jou ben ik op een gegeven moment mijn studie serieus gaan nemen en dat heeft me hier gebracht. Dank je wel voor alle fijne jaren samen. Prinses Anna, mijn maan en sterren, carrièrevrouw, ongelooflijk wat een boel avonturen we al samen hebben beleefd. Jij begrijpt als geen ander dat dingen soms af moeten, dat je tijd samen moet opofferen om iets te bereiken. Zo heb je me in de laatste fase van het afronden van dit proefschrift enorm gesteund. Wij maanfanaten gaan samen nog veel bereiken en natuurlijk vele bijzondere avonturen beleven!