



ПРОБЛЕМА ПОКРЫТИЯ:
МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СИККАТИВЫ КАК
ПРИВЕДЁННОЕ К ПОВЕРХНОСТИ
ПАРАМАГНИТНОЕ ПОВТОРНОЕ
ЗАГРЯЗНЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ,
КЛАССИФИЦИРОВАННОЙ ПО
НЕЙТРАЛЬНОСТИ

Проблема покрытия: металлические сиккативы как приведённое к поверхности парамагнитное повторное загрязнение древесины, классифицированной по нейтральности

A. Bosque, M. Ferro, L. Solder, H. Park

Equatorial Audio Research Division, Mitad del Mundo, Quito, Ecuador (0.0000deg N)

Journal of Equatorial Audio Science, 2026.

Аннотация

В сопутствующем исследовании был установлен класс нейтральности конструкционной древесины, основанный на остаточном содержании парамагнитных примесей и выражаемый совокупной массовой долей железа и марганца относительно диамагнитного базового уровня. Этот класс является свойством необработанной заготовки. Настоящая работа рассматривает, что происходит с ним после нанесения покрытия. Почти каждое масло, лессирующий состав и лак для древесины представляет собой покрытие окислительного отверждения, которое затвердевает не за счёт испарения, а посредством катализируемой металлом автоокислительной сшивки высыхающего масла; катализатором служит парамагнитный переходный металл -- чаще всего кобальт или марганец, -- вносимый в виде карбоксилатной соли в количестве долей процента металла во влажной плёнке. Поскольку плёнка находится на внешней поверхности, катализатор располагается именно там, где опора соприкасается с кабелем. Мы измерили приведённую к поверхности объёмную магнитную восприимчивость образцов тика 5N до и после шести вариантов обработки (необработанный контрольный образец, чистое тунговое масло без сиккатива, варёное льняное масло с октоатом Co, алкидный яхтный лак с Co + Mn + Zr, водно-дисперсионный акрил и масло с твёрдым воском) методами вибрационной и SQUID-магнитометрии, а расположение металла определили глубинным профилированием в тлеющем разряде. Покрытия окислительного отверждения подняли восприимчивость верхнего слоя толщиной 50 микрон от диамагнитного уровня около $\chi_v = -6 \times 10^{-6}$ до суммарных положительных значений, переклассифицировав каждый катализированный образец с 5N на класс ниже 4N; во всех случаях металл находился в верхних 50-100 микрон. Современная тенденция к бескобальтовым сиккативам (заменители на основе Mn, Fe и ванадия) устраняет токсикологическую проблему, но не магнитную, поскольку заменители сами парамагнитны. Мы заключаем, что класс нейтральности сохраняется только при полном отсутствии покрытия, а элементарная поверхностная патина -- окисление углеродного каркаса древесины без добавления металла -- является единственным способом косметического старения, совместимым с этим классом.

1. ВВЕДЕНИЕ

Классифицированная по нейтральности заготовка получает свой класс на основании измерений: поиск ферромагнитных включений, определение объёмной восприимчивости и анализ следовых металлов согласованно подтверждают, что древесина содержит не более заданного количества частей на миллион железа и марганца, а её суммарная объёмная восприимчивость остаётся диамагнитной. Экваториальный плантационный тик в состоянии поставки достигает 5N ($Fe + Mn \leq 10 \text{ ppm}$), а при отборе отдельных заготовок -- 6N. Класс реален, сертифицируется для каждого изделия и целиком является свойством древесины при выходе с лесопилки.

Основное исследование (Bosque, Ferro, Park & Tanaka, 2026) в единственном заключительном разделе отметило, что нанесение покрытия уничтожает класс древесины, и для наглядности привело одно измерение образца до и после обработки варёным льняным маслом. Это наблюдение заслуживает большего, чем один абзац. Утверждение противоречит интуиции: любой столяр воспринимает покрытие как защиту, и мысль о том, что защитный слой является наиболее магнитно разрушительным воздействием на материал опоры, идёт вразрез с вековой мастерской практикой. Чтобы данное утверждение могло служить основанием продуктового решения -- поставлять опоры без покрытия вопреки всем ожиданиям покупателей от деревянного изделия премиум-класса, -- его необходимо подтвердить количественно для разных химических составов и определить глубину залегания загрязняющего металла.

Такова цель настоящей работы. Мы рассматриваем покрытие не как эстетику поверхности, а как тонкий, намеренно нанесённый слой металла-катализатора и выясняем, сколько именно парамагнитной массы он вносит и где она располагается. Ответ неблагоприятен для покрытий в целом и фатален для всего класса масел и лаков окислительного отверждения, господствующих в высококачественной деревообработке, по причине, не имеющей отношения к древесине и целиком обусловленной химией затвердевания плёнки.

2. ХИМИЯ СИККАТИВОВ И СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛА

Высыхающее масло -- льняное, тунговое и их алкидные производные -- затвердевает посредством автоокисления: атмосферный кислород отщепляет водород от бис-аллильных положений ненасыщенных цепей жирных кислот, образуя гидропероксиды, которые распадаются на радикалы и сшивают масло в твёрдую плёнку. Самопроизвольно эта реакция протекает медленно, неделями. Её ускоряют сиккативы: карбоксилаты переходных металлов, катализирующие как образование, так и разложение пероксидов посредством окислительно-восстановительного



цикла между двумя степенями окисления. Классическим первичным сиккативом является кобальт, циклически переходящий между Co(II) и Co(III) ; аналогично ведёт себя марганец (Mn(II)/Mn(III)). Эти металлы обеспечивают глубинное и поверхностное высыхание. Цирконий, кальций и цинк добавляют как вторичные или вспомогательные сикктивы: они не катализируют окислительно-восстановительную стадию, но координируют плёнку, улучшают сквозное отверждение и предотвращают образование поверхностной корки, вызываемое чистым кобальтом.

Металл вводят в виде соли длинноцепочечной органической кислоты -- исторически нафтенной кислоты (нафтенаты), а теперь чаще 2-этилгексановой кислоты (октоаты), -- выбранной ради растворимости в масле, а не какого-либо свойства иона металла, кроме его окислительно-восстановительной химии. Соль продаётся с указанием содержания металла: нафтенат «6 процентов кобальта» содержит 6 процентов кобальта по массе жидкого сиккатива. В готовом покрытии первичный металл-сиккатив обычно дозируется в количестве от 0.02 до 0.1 процента металла относительно твёрдой фазы масла; кобальт находится у нижней границы этого диапазона благодаря своей эффективности, а марганец -- несколько выше.

Эти доли кажутся ничтожными, и на единицу массы покрытия таковыми и являются. Проблема состоит не в концентрации, а в поверхностной плотности. Один слой масляного покрытия, нанесённый кистью, оставляет порядка 20-40 г твёрдого вещества на квадратный метр; при 0.05 процента кобальта это составляет 10-20 мг кобальта на квадратный метр поверхности. В тиковом бруске 5N с 10 ppm Fe + Mn -- если взять типовой блок размером 200 x 60 x 45 мм и плотностью 650 kg/m^3 -- во всём объёме содержится приблизительно 35 микрограммов классифицируемого загрязняющего металла. Покрытие одной лишь верхней грани вносит несколько сотен микрограммов парамагнитного металла -- на порядок больше загрязнителя, чем было допустимо во всей заготовке, -- и размещает его микронным слоем на поверхности, к которой прилегает кабель. Класс был определён для контроля парамагнитных частей на миллион; покрытие уничтожает его не на несколько процентов, а в несколько раз.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ: ПРИВЕДЁННАЯ К ПОВЕРХНОСТИ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ДО И ПОСЛЕ

Мы изготовили 36 образцов (60 x 60 x 8 мм) из одной заготовки экваториального тика 5N, для которой ICP-MS подтвердил 7 ppm Fe + Mn, чтобы все образцы имели общую подложку и любое различие после обработки определялось только покрытием. Образцы распределили по шесть штук между шестью вариантами: (A) необработанный контрольный; (B) чистое тунговое масло без сиккатива, отверждение в течение 21 дня; (C) варёное льняное масло с октоатом кобальта (0.05 процента Co); (D) алкидный яхтный лак с пакетом Co + Mn + Zr (0.04 процента Co, 0.06 процента Mn, 0.20 процента Zr); (E) водно-дисперсионный акрил (без окислительного сиккатива); (F) промышленное масло с твёрдым воском (льняное и карнаубский воск, кобальтовый катализатор). Все плёнообразующие составы наносили в два слоя с контролируемой массой 30 g/m^2 на слой и отверждали до твёрдости, допускающей обращение.

Поскольку загрязнение представляет собой поверхностный слой, а образец является объёмным объектом, измерение восприимчивости всего образца разбавляет сигнал 8 мм диамагнитной древесины и занижает его. Поэтому мы приводим поверхностную восприимчивость двумя способами. Во-первых, суммарную объёмную восприимчивость всего образца по данным вибрационного магнитометра (Lake Shore 8600, 300 K), фиксирующую интегральное изменение. Во-вторых, показатель поверхностного слоя, полученный измерением среза толщиной 200 микрометров, вырезанного микрофомом параллельно грани готовой поверхности и повторно закреплённого; его измеряли в SQUID-магнитометре (Quantum Design MPMS3), чувствительность которого необходима для тонкого среза. Существенно именно приведённое к поверхности значение, поскольку с этой древесиной кабель непосредственно соприкасается.

Результаты однозначны. Необработанный контрольный образец (A) сохранил диамагнитный базовый уровень: для всего образца $\chi_v = -5.9 \times 10^{-6}$, для поверхностного среза -6.1×10^{-6} . Варианты без сиккатива (B, чистое тунговое масло; E, акрил) на обоих масштабах статистически не отличались от контроля: если оставить в стороне диэлектрическую проницаемость, они не добавляют парамагнитного металла и не меняют класс. Все три катализированных покрытия окислительного отверждения (C, D, F) сделали суммарную восприимчивость поверхностного среза положительной: варёное льняное масло -- $+2.3 \times 10^{-6}$, масло с твёрдым воском -- $+1.9 \times 10^{-6}$, а яхтный лак с Co + Mn + Zr -- наиболее высокой, $+4.8 \times 10^{-6}$. В пересчёте на поверхностный слой, соприкасающийся с кабелем, каждый катализированный образец перешёл из диамагнитного состояния в парамагнитное и был переклассифицирован с 5N на класс ниже 4N. Значения VSM всего образца сдвинулись в том же направлении, но были приглушены объёмным разбавлением -- именно поэтому объёмное измерение готовой опоры льстит покрытию, а приведённое к поверхности его осуждает.

4. ГЛУБИННОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ: ГДЕ НАХОДИТСЯ МЕТАЛЛ

Изменение восприимчивости сообщает о наличии металла, но не о его местонахождении. Для материала опоры распределение по глубине не второстепенно, поскольку связь с кабелем резко ослабевает с расстоянием и



загрязнитель на глубине 2 мкм электромагнитно гораздо менее значим, чем та же масса в первых нескольких микрометрах. Мы профилировали покрытые образцы методом оптической эмиссионной спектрометрии радиочастотного тлеющего разряда (GD-OES, Horiba GD-Profiler 2), при котором поверхность распыляется примерно на 2-3 микрометра в секунду с одновременным отслеживанием эмиссии Co, Mn, Zr и Fe; результаты для выбранных образцов перекрёстно проверяли послойным анализом методом лазерно-абляционной ICP-MS.

Во всех образцах с покрытием окислительного отверждения металл-катализатор находился только в покрытии и непосредственно прилегающей древесине. Эмиссия кобальта и марганца имела максимум на поверхности, сохранялась по всей толщине плёнки 30-70 микрометров, а затем падала более чем на порядок в следующих 20-40 микрометров по мере перехода профиля в непропитанную древесину, достигая фонового уровня подложки 7 ppm примерно к 100 микрометрам в худшем случае (маловязкое варёное льняное масло, проникающее в поверхностные поры) и к 60 микрометрам у более вязкого лака. В интегральном выражении более 90 процентов внесённого парамагнитного металла находилось в верхних 100 микрометрах, а большая часть -- в верхних 50. Цирконий повторял глубинное распределение кобальта и марганца, но, будучи в данной координации фактически непарамагнитным, присутствовал в профиле, не внося вклада в восприимчивость; это служит полезной внутренней проверкой того, что магнитный сигнал следует за Co и Mn, а не за общим содержанием металла.

Для кабельной опоры это геометрически наихудшее возможное распределение. Класс нейтральности основан на предпосылке, что древесина в контакте с проводником диамагнитна; покрытие обращает эту предпосылку, нагружая парамагнитным металлом именно поверхностную оболочку толщиной 50-100 микрометров, образующую контактный интерфейс, и оставляя глубокую, электромагнитно несущественную сердцевину блока такой же чистой, какой она была. В магнитном смысле покрытая опора -- это тонкий парамагнитный лист, обёрнутый вокруг нейтральной заготовки и обращённый к кабелю металлической стороной наружу.

5. ТЕНДЕНЦИЯ К БЕСКОБАЛЬТОВЫМ СИККАТИВАМ НЕ ПОМОГАЕТ

Октоат кобальта испытывает регуляторное давление. Соли кобальта и 2-этилгексановой кислоты имеют гармонизированную классификацию как предполагаемые канцерогены и репродуктивные токсиканты, и за последнее десятилетие лакокрасочная отрасль вложила значительные средства в бескобальтовые сиккативы. Заменители делятся на три семейства: марганцевые комплексы (часто с бипиридиновыми или аминотетраимидными лигандами, повышающими активность Mn до уровня кобальта), железные комплексы (железо со специализированными азотодонорными лигандами, продаваемое как высокоэффективный первичный сиккатив для прямой замены) и системы на основе ванадия. Все три рекламируются как более безопасные, и применительно к их целевой задаче -- заменить токсичный катализатор безвредным при той же скорости высыхания -- некоторые действительно преуспевают.

Для нашей задачи они не достигают ничего. Марганец, железо и ванадий парамагнитны; именно железо и марганец являются двумя элементами, для исключения которых специально определён класс нейтральности. Замена октоата кобальта железным или марганцевым сиккативом не удаляет парамагнитный металл из поверхностной плёнки: один парамагнитный металл лишь сменяется другим, причём в случае железа -- тем единственным загрязнителем, который сильнее всего штрафует шкалой класса. Мы покрыли дополнительную серию тиковых образцов промышленным железо-бипиридиновым сиккативом при рекомендованной изготовителем дозировке и измерили на поверхностном срезе $+3.1 \times 10^{-6}$, что сопоставимо с результатом кобальтового варёного льняного масла и, поскольку металл является железом, а не кобальтом, возможно, даже хуже с точки зрения класса, чьей главной осью служит содержание железа. Сиккатив на основе неодаканоата марганца дал $+2.6 \times 10^{-6}$.

Вывод состоит в том, что бескобальтовая тенденция оптимизирует токсикологическую цель, ортогональную магнитной. Не существует и в обозримом будущем не появится химии сиккативов окислительного отверждения, которая упрочняла бы высыхающее масло без окислительно-восстановительно активного переходного металла, а всякий такой металл, достаточно дешёвый и распространённый для применения в сиккативе, парамагнитен. Отделочная промышленность не решит эту проблему, потому что с её точки зрения решать нечего: магнитно нейтральный сиккатив был бы решением в поисках рынка, который пока целиком состоит из нас.

6. ОБСУЖДЕНИЕ: ОСТАВШИЕСЯ ВАРИАНТЫ

Если исключить покрытия окислительного отверждения по магнитным основаниям, формально безметалльными остаются три категории: высыхающие масла без сиккатива, физически высыхающие и коалесцентные водно-дисперсионные плёнки и истинные лаки испарительного отверждения. Наше тунговое масло без сиккатива (вариант В) и акриловая дисперсия (вариант Е) подтвердили, что они не добавляют парамагнитного металла и сохраняют класс. Однако для данного конкретного изделия это плохие покрытия. Маслу без сиккатива на опоре, которая должна полностью отвердеть, прежде чем на неё можно будет положить кабель, требуются недели; оно навсегда остаётся достаточно мягким, чтобы удерживать поверхностный металл от кабельного зажима и обычного обращения, превращая опору в пассивный сборник именно того загрязнения, которое исключает класс.



Водно-дисперсионный акрил герметизирует древесину, но поднимает её поверхностную диэлектрическую проницаемость и тангенс угла потерь значительно выше показателей необработанного тика, заменяя запрещённую классом магнитную проблему диэлектрической, которую также штрафует сопутствующее исследование.

Иными словами, всякое покрытие либо добавляет парамагнитный металл (масла и лаки окислительного отверждения, весь традиционный класс), либо ухудшает диэлектрические свойства поверхности (водно-дисперсионные плёнки), либо не затвердевает достаточно, чтобы противостоять повторному загрязнению в эксплуатации (масла без сиккатива). Ни одно не улучшает классифицированную поверхность, и каждое наносится после того, как древесина уже прошла все требуемые классом испытания. Покрытие способно только отнять у класса, которым уже обладает необработанная заготовка; добавить к нему оно не может, поскольку классифицируется отсутствие чего-либо, а покрытие по определению является добавлением.

Это превращает непокрытую опору из средства экономии или эстетического аскетизма в единственный выбор, согласующийся с измерением. Заготовку отбирают, сканируют, высверливают керн, разлагают, анализируют и сертифицируют по парамагнитным частям на миллион; затем нанести кистью кобальтово-катализируемое масло на рабочую грань означало бы растратить весь этот процесс и отменить его последним шагом, в наиболее электромагнитно активном месте, ради внешнего вида плёнки.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанесение покрытия повторно загрязняет древесину магнитно и делает это на поверхности, поскольку традиционное покрытие затвердевает за счёт катализируемого металлом автоокисления, а катализатор представляет собой парамагнитный переходный металл, внесённый в плёнку. Мы непосредственно измерили эффект: на единой тиковой подложке 5N каждое покрытие окислительного отверждения -- кобальтовое варёное льняное масло, яхтный лак с Co + Mn + Zr и кобальтовое масло с твёрдым воском -- подняло приведённую к поверхности объёмную восприимчивость от диамагнитного базового уровня около -6×10^{-6} до суммарных положительных значений вплоть до $+4.8 \times 10^{-6}$, переклассифицировав поверхность с 5N на класс ниже 4N; при этом более 90 процентов внесённого парамагнитного металла находилось в верхних 100 микрометрах, непосредственно соприкасающихся с кабелем. Масла без сиккатива и водно-дисперсионные плёнки не добавляют металла, но не подходят изделию по другим причинам; тенденция к бескобальтовым сиккативам заменяет кобальт железом, марганцем или ванадием и тем самым удаляет токсин, не удаляя ни одной единицы парамагнитного загрязнения.

Вывод узок и твёрд. Единственное покрытие, сохраняющее класс нейтральности древесины, -- отсутствие покрытия. Непокрытая поверхность с возрастом окисляется и сереет, но эта пatina представляет собой элементарное окисление углеродного каркаса древесины и не добавляет металла; это косметическое изменение и магнитно -- не событие. Поэтому блоки Equatorial Elevation Blocks поставляются и будут поставляться без покрытия -- не потому, что ради экономии был пропущен этап, а потому, что его нанесение растратило бы весь класс на приобретение блеска.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Soucek, M. D., Khattab, T., Wu, J. (2012). Обзор автоокисления и сиккативов. Progress in Organic Coatings, 73(4), 435-454.
- [2] Erich, S. J. F., Laven, J., Pel, L., Huinink, H. P., Kopinga, K. (2006). Распределение металлических мыл и каталитическое высыхание алкидных покрытий по данным NMR-визуализации. Progress in Organic Coatings, 55(2), 105-113.
- [3] Micciche, F., van Haveren, J., Oostveen, E., Ming, W., van der Linde, R. (2006). Покрытия на масляной основе и замена кобальтовых сиккативов комплексами марганца и железа. Applied Catalysis A: General, 297(2), 174-181.
- [4] van Gorkum, R., Bouwman, E. (2005). Окислительное высыхание алкидной краски, катализируемое комплексами металлов. Coordination Chemistry Reviews, 249(17-18), 1709-1728.
- [5] Bosque, A., Ferro, M., Park, H., Tanaka, Y. (2026). Классификация конструкционной древесины по магнитной нейтральности: классификация чистоты N-grade для материалов аудиоопор. Journal of Equatorial Audio Science, 7(2), 44-71.
- [6] Solder, L., Bosque, A. (2026). Глубинное профилирование приведённого к поверхности парамагнитного загрязнения в образцах лиственной древесины с покрытием методом тлеющего разряда. Journal of Equatorial Audio Science, 7(3), 88-104.