



涂装问题：金属催干剂对中性分级木材造成的表面折算顺磁性再污染

涂装问题：金属催干剂对中性分级木材造成的表面折算顺磁性再污染

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.

摘要

一项配套研究为结构木材确立了中性等级：以残余顺磁性含量为依据，并相对于抗磁基线，以Fe + Mn合计质量分数报告。该等级是原始坯料的属性。本文讨论坯料完成涂装后会发生什么。木材所用的油、清漆和漆料几乎都是氧化固化涂层，其硬化并非依靠蒸发，而是依靠金属催化的干性油自氧化交联；催化剂是一种顺磁性过渡金属——通常为Co或Mn——以羧酸盐形式沉积，金属在湿膜中的比例仅为百分之几的小数。由于漆膜位于最外层，催化剂正好沉积在支撑物接触线缆的位置。我们采用振动样品磁强计与SQUID磁强计，测量5N柚木试样在六种涂装处理前后的表面折算体积磁化率，并以辉光放电深度剖析确定金属位置。六种处理为：无涂装对照、无催干剂纯桐油、含Co辛酸盐的熟亚麻籽油、含Co + Mn + Zr的醇酸船用清漆、水性丙烯酸，以及硬蜡油。氧化固化涂层使表层50微米的磁化率从 $\chi_v = -6 \times 10^{-6}$ 附近的抗磁基线上升到净正值，使每个催化试样从5N重新归类到4N以下；所有试样中的金属均局限于表层50至100微米。近年来的无Co催干剂趋势（以Mn、Fe和V替代）解决了毒理学问题，却没有解决磁学问题，因为替代物本身同样具有顺磁性。我们的结论是：唯一能保留中性等级的涂装就是不涂装；元素性表面包浆——不增加金属的木材碳骨架氧化——是与该等级相容的唯一外观老化路径。

1. 引言

中性分级坯料靠测量取得等级：铁磁性夹杂物扫描、整体磁化率测定与痕量金属分析一致确认，木材所含Fe + Mn不超过指定ppm，并且净体积磁化率仍为抗磁性。赤道人造林柚木在交付状态达到5N（Fe + Mn $\leq$ 10 ppm），经单坯筛选达到6N。该等级是真实的，按件认证，且完全属于木材离开锯木厂时的属性。

旗舰研究（Bosque、Ferro、Park与Tanaka，2026）只在结尾的一节中指出，给木材涂装会破坏等级，并以一块熟亚麻籽油试样的前后测量说明此点。这项观察值得的不止一个段落。这个论断有悖直觉：每位木工都把涂层理解为保护，而保护涂层竟是磁学上对支撑材料破坏性最大的处理，违反了一个世纪的工坊惯例。如果该论断要承载一项产品决策的分量——违背客户对高级木制品的全部预期，以无涂装状态供应支撑物——就必须跨越各种涂装化学体系进行定量证实，并确定污染金属的深度位置。

这正是本文的目的。我们不把涂层视为表面美化，而把它看作一层刻意沉积的薄催化金属，并追问它究竟放入了多少顺磁性质量，又放在何处。答案对涂装总体不利，对支配高级木工制品的整类氧化固化油和清漆更是致命；原因与木材无关，而完全取决于使漆膜硬化的化学反应。

2. 催干剂化学与金属添加量

干性油——亚麻籽油、桐油及其醇酸衍生物——通过自氧化硬化：大气中的氧从不饱和脂肪酸链的双烯丙位夺取氢，形成氢过氧化物；后者分解成自由基，并把油交联成固体漆膜。若任其自行反应，过程很慢，需要数周。催干剂会加速这一过程；它也称干燥促进剂，是过渡金属羧酸盐，通过两种氧化态之间的氧化还原循环，同时催化过氧化物形成与分解步骤。经典的主催干剂是Co，在Co(II)与Co(III)之间循环；Mn（Mn(II)/Mn(III)）的行为相似。这些是贯穿固化与表面固化金属。Zr、钙和锌则作为次级或辅助催干剂加入——它们不催化氧化还原步骤，而是配位漆膜、改善深层固化，并防止纯Co造成表面过早结皮。

金属以长链有机酸盐形式加入——历史上为环烷酸盐，现在更常用2-乙基己酸盐（辛酸盐）——选择标准是它在油中的溶解性，而不是金属离子除氧化还原化学外的任何性质。盐按金属含量销售：所谓「6% Co」环烷酸盐，意指液态催干剂质量中Co占6%。在成品涂料中，主催干金属通常按油固体质量的0.02%至0.1%添加；Co效力较强，位于区间低端，Mn则略高。

这些比例听起来微不足道，按单位涂层质量看也确实如此。问题在于面密度，而非浓度。涂刷一层油性涂层，每平方米大致沉积20至40 g固体；若Co为0.05%，即每平方米表面沉积10至20 mg Co。一块含10 ppm Fe + Mn的5N柚木坯料，以密度650 kg/m³、尺寸200 x 60 x 45 mm的代表性块体计算，整体体积内约含35微克分级污染金属。仅顶面涂层就会沉积数百微克顺磁性金属——比整块坯料获准容纳的污染物高一个数量级，而且集中在线缆所靠表面的一层微米级薄膜内。该等级旨在控制顺磁性ppm；涂层破坏等级，并非偏离几个百分点，而是相差若干倍。

3. 实验：涂装前后的表面折算磁化率

我们从同一块5N赤道柚木坯料制备36个试样（60 x 60 x 8 mm），经ICP-MS确认其Fe + Mn为7 ppm，使所有试样共享同一基材，涂装后的任何差异都只能归因于涂层。试样每组六个，分配到六种处理：（A）原始无涂装对照；（B）无催干剂纯桐油，固化21天；（C）含辛酸Co的熟亚麻籽油（0.05% Co）；（D）含Co + Mn + Zr组合的醇酸船用清漆（0.04% Co、0.06% Mn、0.20% Zr）；（E）水性丙烯酸分散体（无氧化催干剂）；（F）市售硬蜡油（亚麻籽与巴西棕榈蜡，Co催化）。所有成膜处理均涂两层，每层控制为30 g/m²，并固化到可操作硬度。

由于污染物是一层表面薄膜，而试样是整体物体，对整个样品测量磁化率会把信号稀释进8 mm厚的抗磁性木材，从而低估影响。因此，我们用两种方式报告表面折算磁化率。第一，使用振动样品磁强计（Lake Shore 8600，300 K）测量整个试样的净体积磁化率，以捕获积分变化。第二，从涂装表面沿平行于表面的方向切取200微米薄片，重新装样后用SQUID磁强计（Quantum Design

MPMS3) 测量表层数值，以获得薄片所需的灵敏度。真正重要的是表面折算值，因为那才是线缆实际接触的木材。

结果毫无歧义。原始对照 (A) 保持抗磁基线：整个试样 $\chi_v = -5.9 \times 10^{-6}$ ，表层薄片为 -6.1×10^{-6} 。无催干剂处理 (B，纯桐油；E，丙烯酸) 在两种尺度上都与对照无统计学差异——暂且不论介电常数，它们不增加顺磁性金属，也不改变等级。三种经催化的氧化固化涂层 (C、D、F) 都使表层薄片变为净正值：熟亚麻籽油达到 $+2.3 \times 10^{-6}$ ，硬蜡油达到 $+1.9 \times 10^{-6}$ ， $\text{Co} + \text{Mn} + \text{Zr}$ 船用清漆最高，达到 $+4.8 \times 10^{-6}$ 。就线缆接触的表层而言，每个催化试样都从抗磁性跨到顺磁性，并从 5N 重新归类至 4N 以下。整个试样的 VSM 数值也朝同一方向移动，却被整体稀释所压低——这正说明，为何对完成涂装的支撑物进行整体测量会美化涂层，而表面折算测量会给它定罪。

4. 深度剖析：金属位于何处

磁化率变化告诉我们金属存在，却不告诉我们它在哪里。对支撑材料而言，深度分布并非枝节，因为与线缆的耦合会随距离急剧下降；埋在 2 mm 深处的污染物，在电磁上的相关性远低于同等质量位于最初几微米内的情况。我们以射频辉光放电发射光谱法 (GD-OES，Horiba GD-Profilier 2) 剖析已涂装试样；该方法以约每秒 2 至 3 微米的速率溅射表面，同时跟踪 Co、Mn、Zr 和 Fe 发射，并在选定试样上用激光烧蚀 ICP-MS 深度分段交叉检验。

在每个氧化固化试样中，催化金属都局限于涂层及其正下方的木材。Co 和 Mn 发射在表面达到峰值，贯穿 30 至 70 微米漆膜厚度保持，随后在剖面进入未渗透木材的 20 至 40 微米内下降一个数量级以上。最差情况是会渗入表面孔隙的低黏度熟亚麻籽油，约到 100 微米才降至基材 7 ppm 背景；黏度更高的清漆则在 60 微米处达到背景。积分结果显示，超过 90% 的沉积顺磁性金属位于表层 100 微米以内，多数位于表层 50 微米以内。Zr 在深度上与 Co、Mn 同行，但在此配位状态下实际上不具顺磁性，因此会出现在剖面中，却不贡献磁化率——这项有用的内部检验说明磁信号跟随 Co 和 Mn，而非总金属量。

这在线缆支撑物的几何条件下是最糟糕的分布。中性等级的前提，是接触导体的木材具有抗磁性；涂层则把顺磁性金属装入恰好形成接触界面的 50 至 100 微米表皮，颠倒了这一前提，同时让块体深处在电磁上无关紧要的核心保持一如既往的洁净。从磁学上看，完成涂装的支撑物就是一张包裹中性坯料的顺磁性薄片，以金属面朝外的方式呈给线缆。

5. 无 Co 催干剂趋势并无帮助

辛酸 Co 正面临监管压力。2-乙基己酸 Co 盐被统一归类为疑似致癌物和生殖毒物，涂料行业过去十年大力投入无 Co 催干剂。替代品分为三类：Mn 络合物（常配以联吡啶或氨基甲配体，将 Mn 活性提升至接近 Co 的水平）、Fe 络合物（Fe 配特殊含氮供体配体，作为高性能直接替换型主催干剂销售），以及 V 体系。三类产品都被宣传为更安全；就其预定目的——以同等干燥速度用低危催化剂替代有毒催化剂——而言，其中若干确实成功。

就我们的目的而言，它们一事无成。Mn、Fe 和 V 都具有顺磁性；Fe 和 Mn 更是中性等级专门定义要排除的两种元素。用 Fe 或 Mn 催干剂替换辛酸 Co，并不会从表面漆膜中去除顺磁性金属——只是以一种顺磁性金属替换另一种；若换成 Fe，更是换入等级标度惩罚最重的污染物。我们按制造商建议添加量，用市售 Fe-联吡啶催干剂处理了另一组柚木试样，测得表层薄片为 $+3.1 \times 10^{-6}$ ，与 Co 催化熟亚麻籽油的结果相当；鉴于该金属是 Fe 而非 Co，而等级主轴正是 Fe 含量，可以说结果更糟。新癸酸 Mn 催干剂则达到 $+2.6 \times 10^{-6}$ 。

教训在于，无 Co 趋势优化的是与磁学目标正交的毒理学目标。目前以及可预见未来，都不存在能在没有氧化还原活性过渡金属的情况下使干性油硬化的氧化固化催干化学；而便宜、充足到足以用作催干剂的每种氧化还原活性过渡金属，都具有顺磁性。涂料行业不会解决这个问题，因为从它的角度看，根本没有问题需要解决：磁中性催干剂是在寻找市场的解决方案，而目前这个市场完全由我们构成。

6. 讨论：剩余选项

若因磁学理由排除氧化固化涂层，形式上仍无金属的涂层有三类：无催干剂干性油、物理干燥并聚结成膜的水性漆膜，以及真正靠蒸发干燥的漆料。我们的无催干剂桐油（处理 B）和丙烯酸分散体（处理 E）证实，它们不增加顺磁性金属，可以保持等级。然而，对于这个特定物件，它们都是糟糕的涂层。支撑物必须完全固化后才能承托线缆，无催干剂油却需要数周才会硬化，而且永久柔软到足以从线缆夹和日常操作中留住表面金属——它把支撑物变成恰好收集本等级所排斥污染物的被动收集器。水性丙烯酸会封闭木材，却使表面 ϵ_{ps_r} 与 $\tan \delta$ 远高于裸柚木，用配套研究同样惩罚的介电问题，换掉等级所禁止的磁学问题。

换言之，每一种涂层不是增加顺磁性金属（氧化固化油与清漆，即整个传统类别），就是破坏介电表面（水性漆膜），或者无法硬化到足以抵抗使用中的再污染（无催干剂油）。没有一种能改善分级表面，而每一种都是木材已经通过等级要求的所有测试之后才增加的步骤。涂层只能从原坯已有的等级中扣分，绝不可能加分，因为被分级的量是某物的缺席，而涂层按定义就是一种增添。

这使无涂装支撑物不再意味着节省成本或审美克制，而成为唯一符合测量的选择。坯料经筛选、扫描、取芯、消解、分析，并按顺磁性 ppm 认证；随后若在工作面刷上 Co 催化油，就是耗费整个流程，却在最后一步、最具电磁活性的位置，为了一层外观薄膜将一切撤销。

7. 结论

给木材涂装会使其受到磁性再污染，而且污染发生在表面，因为使传统涂层硬化的化学反应是金属催化自氧化，催化剂则是沉积在漆膜中的顺磁性过渡金属。我们直接测量了这一效应：在同一 5N 柚木基材上，每种氧化固化涂层——Co 催化熟亚麻籽油、 $\text{Co} + \text{Mn} + \text{Zr}$ 船用清漆和 Co 催化硬蜡油——都把表面折算体积磁化率从 -6×10^{-6} 附近的抗磁基线推到最高 $+4.8 \times 10^{-6}$ 的净正值，使分级表面从 5N

重新归类至4N以下；超过90%的沉积顺磁性金属局限于与线缆直接接触的表层100微米。无催干剂油与水性漆膜不增加金属，却因其理由不适合该物件；无Co催干剂趋势改用Fe、Mn或V，因此去除了一种毒物，却没有去掉任何一个单位的顺磁性污染。

结论范围有限，但十分坚定。唯一能保留木材中性等级的涂装就是不涂装。无涂装表面会随年龄氧化变灰，但这种包浆是木材碳骨架的元素氧化，不增加金属；它是外观变化，也是磁学上的无事件。因此，Equatorial Elevation Blocks以无涂装状态出货，并将继续如此——不是因为省略一道工序可以节约成本，而是因为施加涂层等于花掉整个等级，只换来一层光泽。

参考文献

- [1] Soucek, M. D., Khattab, T., Wu, J. (2012). 自氧化与催干剂综述。Progress in Organic Coatings, 73(4), 435-454.
- [2] Erich, S. J. F., Laven, J., Pel, L., Huinink, H. P., Kopinga, K. (2006). 以NMR成像研究醇酸涂层中的金属皂分布与催化干燥。Progress in Organic Coatings, 55(2), 105-113.
- [3] Micciche, F., van Haveren, J., Oostveen, E., Ming, W., van der Linde, R. (2006). 油性涂层及以Mn和Fe络合物替代Co催干剂。Applied Catalysis A: General, 297(2), 174-181.
- [4] van Gorkum, R., Bouwman, E. (2005). 金属络合物催化的醇酸漆氧化干燥。Coordination Chemistry Reviews, 249(17-18), 1709-1728.
- [5] Bosque, A., Ferro, M., Park, H., Tanaka, Y. (2026). 结构木材的磁中性分级：音频支撑材料的N级纯度分类。Journal of Equatorial Audio Science, 7(2), 44-71.
- [6] Solder, L., Bosque, A. (2026). 已涂装硬木试样表面折算顺磁性污染的辉光放电深度剖析。Journal of Equatorial Audio Science, 7(3), 88-104.