

· 研究论文 ·

轮胎橡胶老化过程中微橡胶及*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺转化产物分析

王建凤[†] 张裕祥[†] 王佳敏¹ 丁兆阳^{1,2} 勾新磊¹ 钱冲¹ 高原¹ 刘艳^{1*} 高峡^{1*}

(¹北京市科学技术研究院分析测试研究所(北京市理化分析测试中心)
有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室 北京 100094)
(²首都师范大学化学系 北京 100048)

摘要 *N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺(6-PPD)是一种广泛应用于轮胎橡胶中的抗氧化剂,可在臭氧存在时氧化成6-PPD醌(6-PPDQ),6-PPDQ对某些鱼类(如银鲑鱼)能产生急性致死毒性.为了探究6-PPD是否能在自然光条件下产生6-PPDQ,本研究首先利用自制高分子材料力学加速老化装置对橡胶进行力学老化,对其产生的微橡胶进行了分析.并通过模拟自然光的人工加速氙灯老化试验,考察微橡胶在老化后6-PPD的转化产物,同时利用6-PPD标准品老化实验对其转化产物进行验证.结果表明,车辆在理想路面和较轻的负荷下就能够产生较小的微橡胶,且呈正态分布,平均粒径为4.12 μm;6-PPD在老化后消失,经验证后,发现6-PPD转化成6种转化产物,包括4-甲基-2-戊酮(MIBK)、*N*-苯甲酰-对苯二胺(PFPDA)、对氨基二苯胺(4-ADPA)、6-PPDQ、4-异丙氨基二苯胺(IPPD)和*N,N'*-二苯基对苯二胺(DPPD).采用毒性评估软件(T.E.S.T)对6种转化产物进行毒性预测,除DPPD和MIBK外,其他产物的大鼠半数致死率都高于6-PPD本身.本研究表明车辆行驶时会产生大量的微橡胶颗粒,对于微橡胶环境生态毒理学评价和6-PPD使用安全及其风险评估有着重要的意义.

关键词 *N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺,老化,高分辨质谱,微橡胶

引用: 王建凤,张裕祥,王佳敏,丁兆阳,勾新磊,钱冲,高原,刘艳,高峡.轮胎橡胶老化过程中微橡胶及*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺转化产物分析.高分子学报,2024,55(12),1763-1772

Citation: Wang, J. F.; Zhang, Y. X.; Wang, J. M.; Ding, Z. Y.; Gou, X. L.; Qian, C.; Gao, Y.; Liu, Y.; Gao, X. Determination of microrubber and *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-1,4-phenylenediamin associated transformation products in rubber aging process. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(12), 1763-1772

轮胎橡胶在生产过程中常常添加各种化学添加剂,以改善其性能或延长使用寿命.然而,这些添加剂在轮胎使用过程中可能会逐渐降解,产生转化产物.因为它们的种类多样、化学结构复杂,且可能随着时间和环境条件的变化而发生进一步的变化.这些转化产物的识别和分析挑战极

大^[1].且部分添加剂的降解产物可能具有比母体本身更大的毒性.这些毒性物质如果未经妥善处理而进入环境,可能会对生态系统造成长期的、不可逆的损害,甚至可能通过食物链对人类健康构成威胁.因此,评估轮胎橡胶中添加剂的转化产物筛查和毒性评估具有极其重要的意义.

2024-07-26收稿,2024-08-28录用,2024-10-29网络出版;国家重点研发计划(项目号2022YFF0606702)和北京市改革与发展项目(项目号24CB003-10)资助.

[†] 共同第一作者.

* 通信联系人, E-mail: liuyan@bcpc.ac.cn; gaoxia@bcpc.ac.cn

本文附有电子支持材料,与正文一并刊登在本刊网站<http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24180; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7285

N-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺(6-PPD)是一种广泛应用于轮胎橡胶中的抗氧化剂. 由于轮胎在使用过程中需要承受各种复杂的力学和化学作用, 如高温、高压、摩擦、氧化等, 6-PPD的抗氧化作用能够确保轮胎在长时间使用过程中仍能保持其原有的物理性能和机械强度, 减少因老化而导致的裂纹、龟裂和断裂等问题的发生. 虽然6-PPD具有显著的抗氧化作用, 但在特定条件下也可能会发生降解或转化, 产生一些潜在的毒性物质. Tian等^[2,3]发现6-PPD会与臭氧起反应而形成对苯二胺醌(6-PPDQ), 6-PPDQ具高毒性, 在浓度约为1 μg/L时造成水中幼鲑死亡, 被认为是为水生生物的“剧毒”污染物^[4,5], 6-PPDQ对不同水生物种敏感性不同^[6,7], 可导致体外线粒体障碍^[8]. 6-PPDQ对人上呼吸道具有高暴露风险, 在华南地区人的尿液中普遍检测出该物质, 且儿童尿液中的含量要高于成年人^[9]. 由于橡胶轮胎在与地面摩擦时, 会生成磨损颗粒, 其中的6-PPDQ可以广泛存在于受道路影响的径流水、空气细颗粒物、沙尘和河流沉积物中而排放到环境中^[10], 其催化降解^[11]也成为了研究的热点. Cai等揭示了6-PPD衍生醌在不同环境基质中分布和浓度水平^[12]. 然而关于抗氧化剂6-PPD在自然光条件下是否会转化成6-PPDQ或其他毒性较强的化合物, 还鲜见报道.

本研究利用自制的高分子材料力学加速老化及氙灯老化装置, 对轮胎橡胶样品进行模拟自然光的人工加速老化试验, 考察老化后微橡胶尺寸的分及抗氧化剂6-PPD的转化产物, 同时预测转化产物毒性, 为更准确地评估轮胎橡胶在实际使用中可能对环境产生的影响提供支撑.

1 实验部分

1.1 试验样品

采用北京橡胶工业研究设计院提供的常见轮胎胎面橡胶样品, 含天然橡胶/丁苯橡胶, 加入抗氧化剂6-PPD、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物(抗氧化剂RD)、*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂NS)、补强剂炭黑、活化剂氧化锌、硬脂酸、硫化剂硫磺、*N*-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺(防焦剂CTP)等成分, 其中防老剂6-PPD添加量为主成分橡胶含量的2%. 从轮胎表面花纹凸起处沿圆周方向切取表层胎面胶, 机床切削加工

成直径8.0 mm、长度20 mm的圆柱形轮胎胎面橡胶.

1.2 试剂与材料

6-PPD (CAS号793-24-8, 纯度>98%, 东京化成工业株式会社); 甲醇、正己烷(色谱纯)均购于美国Fisher Scientific有限公司; 实验室用水由Milli-Q超纯水净化处理系统制备; 不锈钢滤膜(10 μm, 直径47 mm), Tenax TA (60/80目); 不锈钢热解析管, 0.64 cm × 8.89 cm, 购自上海安谱实验科技股份有限公司.

1.3 仪器设备

自制高分子材料力学加速老化装置^[13]; 氙灯老化试验箱(Q-Sun, 美国Q-Lab公司); 显微傅里叶变换红外光谱仪(HYPERION2000, 德国布鲁克(Bruker)公司); 粒度粒形及成分分析仪(Morphologi G3-ID, 英国Malvern公司); 气相色谱质谱仪(GC-MS, 6890N/5975C, 美国Agilent公司); 超高效液相色谱串联四极杆飞行时间质谱仪(UHPLC-Q-TOF/MS, Acquity I-Class/Synapt G2-Si, 美国Waters公司, 分辨率20000 FWHM); 分析天平(SQP, 赛多利斯科学仪器北京有限公司); 超纯水系统(Milli-Q, 美国Millipore公司)等.

1.4 轮胎胎面橡胶样品老化试验

取橡胶样品放入自研力学加速老化装置(图1)中, 用推杆把样品的端面压紧到磨削元件上, 砂轮的半径为8 mm, 载荷能力为1.892 N. 老化产物收集水槽中加入定量超纯水, 石英玻璃罩将磨削元件及水槽密闭在微型环境舱内, 并将组装好的力学加速老化实验装置放入氙灯老化试验箱中, 进行人工加速及实验. 实验条件为: 超纯水用量60 g; 光强0.68 W/m²/nm; 黑板温度80 °C;

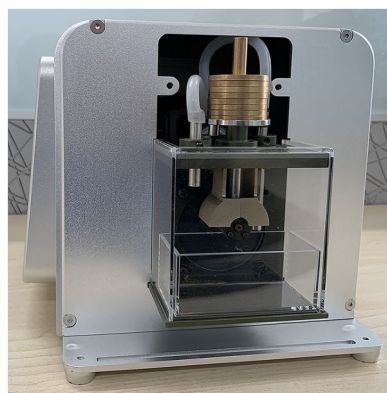


Fig. 1 The mechanical accelerated aging device for polymer materials.

空气温度 50 °C; 相对湿度 65%; 试验时长 720 h (30天).

1.5 橡胶老化后样品磨损橡胶微粒形态、粒径和结构分析

利用不锈钢膜过滤水样, 收集水中磨削后的橡胶样品, 采用 Micro-FTIR 的衰减全反射法(ATR)模式分析橡胶, 比较老化前后的变化. 采用粒度粒形及成分分析仪对磨削的微橡胶颗粒形态和粒径进行分析.

1.6 橡胶老化前后助剂气相色谱-质谱分析

橡胶样品老化结束后, 回收橡胶微粒, 加入 10 mL 正己烷提取橡胶老化前、后固体样品, 利用 GC-MS 分析. 采用 HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 色谱柱进行分离, 设置进样口温度为 220 °C, 样品不分流, 进样体积为 1.0 μL, 柱流量为 1.0 mL/min, 升温程序: 50 °C 保持 1 min, 以 20 °C/min 的速率升温到 200 °C 保持 2 min, 之后以 10 °C/min 到 280 °C 保持 10 min. 电子轰击电离源(EI)电离, 电离能量为 70 eV, 传输线温度为 280 °C, 离子源温度为 230 °C, 质量扫描范围为 40~550 Da. 采集数据经 NIST 谱库进行分析.

1.7 抗氧化剂 6-PPD 老化及其转化产物分析

称取 6-PPD 样品 50 mg (精确到 0.0001 g) 于顶空瓶中, 分别加入 10.0 mL 超纯水和正己烷, 置于氙灯老化箱中老化 30 天, 并设置空白对照. 采用 GC-MS 分别对老化 0、3、10、30 天的正己烷顶空瓶中气体产物进行分析, 检测条件同 1.6 节. 收集老化 30 天后的水溶液采用 UPLC-Q-TOF/MS 进行不挥发性物质分析. 先移取 4.0 mL, 加入 4.0 mL 二氯甲烷, 涡旋 30 s, 静置分离, 取下层清液氮吹后, 用 1.0 mL 甲醇定容, 用 UPLC-Q-TOF/MS 分析, 同步处理空白样品. 采用 Acquity UPLC HSS T3 (100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm) 色谱柱分离, 流动相 A 为甲醇溶液, B 为 0.1% 甲酸水, 设定流速 0.3 mL/min, 柱温 40 °C, 进样量 2.0 μL, 采用梯度洗脱程序洗脱, 0~1.0 min, 5% A; 1.0~12.0 min, 5%~98% A; 12.0~13.0 min, 98%~100% A; 13.0~13.1 min, 100%~5% A; 13.1~15.0 min, 5% A. 电喷雾离子源正离子模式(ESI⁺)电离, 设置毛细管电压 3.0 kV, 锥孔电压 30 V, 源温 150 °C, 脱溶剂温度 400 °C, 脱溶剂气流量 800 L/h, 锥孔吹扫气流量 150 L/h, 扫描范围 $m/z=100\sim 1200$ Da, 全信息串联质谱模式(MS^E)检测, 碰撞能量为 20~45 eV. 质量校正液为

亮氨酸脑啡肽($m/z=556.2771$). 数据利用 UNIFI 软件(version 1.9)结合实验室自建质谱数据库进行筛查分析. 检测限为信噪比大于 3, 质量误差 $\leq 10^{-6}$.

2 结果与讨论

2.1 力学加速老化参数的设定

车辆行驶时由于橡胶轮胎与地面摩擦产生的磨损是轮胎老化的重要原因, 轮胎磨损可分为黏附磨损、疲劳磨损、磨粒磨损、降解磨损、卷曲磨损和侵蚀磨损等, 再加上表层材料的性能以及胎面花纹结构也不同程度的影响到轮胎的磨损, 实际磨损状况非常复杂, 本文中仅考虑疲劳磨损、磨粒磨损、降解磨损、卷曲磨损的合并工况, 简化复杂的实际路况, 模拟一种摩擦均匀、地面平坦的理想路面, 用较轻量的磨损推断实际情况产生微橡胶的可能性.

2.1.1 实验装置模拟负荷的计算

以 215/55 R17 轮胎规格为例, 建立实验模型, 模拟汽车轮胎道路行驶状态. 215/55 R17 轮胎外直径为 668 mm, 静负荷半径 308 mm, 滚动半径 r 为 324 mm, 负荷能力 670 kg. 该轿车整车质量约为 1600 kg, 每个轮胎负重约为 400 kg, 按轮胎最大负荷能力 670 kg 计算, 该型轿车实际装载负荷约为 $4 \times (670 - 400)$ kg, 即 1080 kg. 若按照 60% 满载率计算, 装载的负荷约为 648 kg, 此时每个轮胎实际承载的负荷 G 为 $(400 + 648/4)$ kg, 即 562 kg. 设车轮与道路之间的滑动摩擦系数为 f , 车轮在道路上行驶时的滚动摩擦系数为 δ , 车轮由静止状态变为滚动状态时, 滑动摩擦力 F_f 和力偶矩 M_f 达到最大值:

$$F_{f_{\max}} = f \cdot G \quad (1)$$

$$M_{f_{\max}} = \delta \cdot G \quad (2)$$

所以, 车轮发生滚动所需最小的驱动力 F_{\min} 和发生滑动所需的驱动力 F_{\max} 分别为:

$$F_{\min} = \frac{M_{f_{\max}}}{r} = \frac{\delta}{r} \cdot G \quad (3)$$

$$F_{\max} = F_{f_{\max}} = f \cdot G \quad (4)$$

沥青路面的摩擦系数 δ 为 2~10 mm 之间, 取中间值 5 mm; 沥青路面的滑动摩擦系数 f 为 0.6, 由式(3)和(4)可得车轮发生滚动所需最小的驱动力 F_{\min} 和发生滑动所需的驱动力 F_{\max} :

$$F_{\min} = \frac{5}{324} \times 562 \times 9.8 = 84.996 \text{ N} \quad (5)$$

$$F_{\max} = 0.6 \times 562 \times 9.8 = 3304.56 \text{ N} \quad (6)$$

从式(5)和(6)可以看出, $\frac{F_{\min}}{F_{\max}} = \frac{1}{108}$, 滚动比滑动摩擦阻力小得多, 所以车轮在实际行驶时主要以滚动为主. 因此, 车轮在最小的驱动力 F_{\min} 作用时, 车辆发动机需要的最大扭矩约为:

$$T = 4 \times F_{\min} \times r = 4 \times 84.996 \times 0.324 = 110.15 \text{ N}\cdot\text{m} \quad (7)$$

对比采用此种轮胎的比亚迪秦 PLUS DM-i 荣耀版轿车官方数据, 该款轿车发动机最大扭矩为 135 N·m, 式(7)所得计算值为该轿车发动机最大扭矩的 81.6%, 说明上述计算过程和结果是合理的.

本实验采用自主研发的实验装置, 可夹持宽度为 8 mm 的轮胎样品. 215/55 R17 轮胎的名义断面宽度为 215 mm, 如果实验系统参数按照等比例缩小, 那么两者之间的压强 P_{sample} 和 P_{tire} 应该相等, 实验样品在受力面积 S_{sample} 上负荷 G_{sample} 与轮胎在受力面积 S_{tire} 上负荷 G_{tire} 存在如下关系:

$$\frac{P_{\text{sample}}}{P_{\text{tire}}} = \frac{\frac{G_{\text{sample}}}{S_{\text{sample}}}}{\frac{G_{\text{tire}}}{S_{\text{tire}}}} = \frac{\frac{G_{\text{sample}}}{8 \times k \times 8}}{\frac{562 \times 9.8}{215 \times k \times 215}} = \frac{G_{\text{sample}} \times 215^2}{8^2 \times 562 \times 9.8} = 1 \quad (8)$$

$$G_{\text{sample}} = \frac{8^2 \times 562 \times 9.8}{215^2} = 7.624 \text{ N} \quad (9)$$

2.1.2 实验装置实验参数的设定

自研实验装置对车轮与路面的运动关系做了等效转换, 图 2(a) 和 2(b) 分别为实验装置的结构图和受力分析图. 将砂轮回转面视为无限延伸的平面, 实验样品与砂轮呈面接触, 调整砂轮的直径, 使实验样品的名义宽高比为 55%, 选用摩擦系数为 0.6 的砂轮, 以此保证摩擦系数和摩擦系数与沥青路面基本吻合. 由于实验装置最大的载

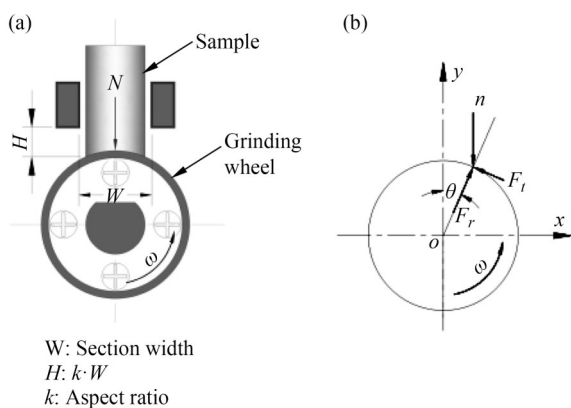


Fig. 2 The structure (a) and force analysis (b) diagram of the experimental device of technical accelerated aging device.

荷能力为 3.484 N, 如果实验系统参数按照等比例缩小, 那么负荷 G_{sample} 需要 7.642 N, 所以实验负荷 G_{sample} 按照 1/4 加载, 约 1.91 N, 因此设置实验装置性能参数, 即载荷能力调整为 1.892 N.

此时实验样品的滑动摩擦力为:

$$F_{f_{\max}} = f \cdot G = 0.6 \times 1.892 = 1.1352 \text{ N} \quad (10)$$

因此, 当砂轮宽度为 8 mm, 负荷为 1.892 N, 电机转速为 300 r/s (模拟车辆以 54 km/h 的速度行驶) 时, 能够有效说明车辆在理想路面和较轻的负荷下轮胎产生的磨损程度.

2.2 微橡胶形态、粒径及结构变化

橡胶老化前后样品经 FTIR 分析, 在 750~3000 cm^{-1} 范围内吸收峰未发生明显变化, 说明橡胶老化前后结构组成基本未发生变化(图 3). 轮胎橡胶样品经该装置力学老化后, 产生的微橡胶呈不规则颗粒状, 表面粗糙度增加, 微粒形态见图 4(a). 微橡胶平均粒径为 4.12 μm , 分布范围介于 0.75~14.73 μm 之间, 相对标准偏差为 0.61, 尺寸分布呈正态分布, $X \sim (4.12, 0.61)$, 如图 4(b) 所示. 轮胎磨损颗粒是交通运输最重要的环境污染源之一^[14], 被认为是环境微塑料(MP)的最主要来源^[15], 在交通繁忙地区的土壤样品和道路粉尘中含量较多, 用显微红外光谱法能够检测到的大部分颗粒粒径在 50~200 μm 之间^[14], 在环境因子相互作用接触, 同时会形成新衍生颗粒^[16], 对环境的生态毒理学产生影响, 带来潜在风险^[17]. 但是更小的颗粒, 比如粒径接近 2.5 μm 或 <2.5 μm 的颗粒, 会成为大气微颗粒, 随着气流扩散到很远的地方, 很难用显微-红外光谱法(Micro-FTIR)直接检测到. 实验结果能够有效说明车辆在理想路面和较轻的负荷下能够产生大量较小的微橡胶. 因此, 进一步可推断

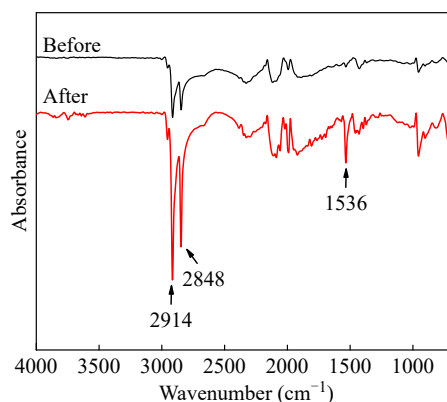


Fig. 3 FTIR spectra of rubber samples before and after aging.

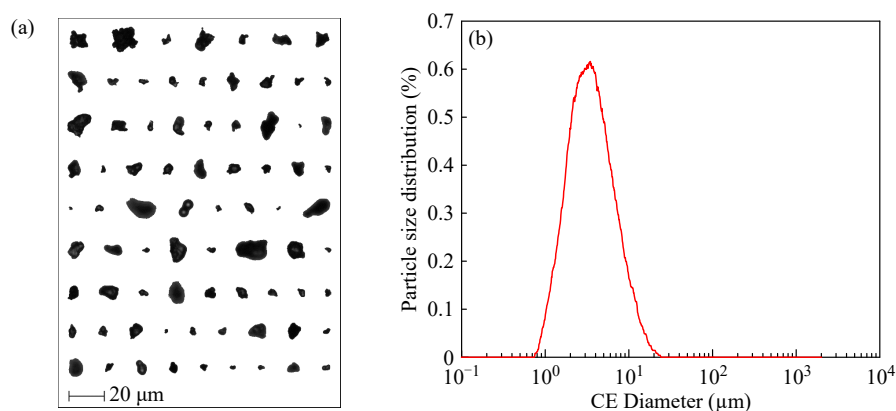


Fig. 4 The morphology (a) and particle size distribution (b) of microrubber for the rubber sample after grinding.

出实际路况下车辆轮胎在磨损的作用下会有更多的小颗粒微橡胶排放到环境中, 进入生态循环. 这些更小的微橡胶颗粒, 会对环境的生态毒理学产生怎样的影响, 已成为当前研究的热点领域.

2.3 抗氧化剂 6-PPD 转化产物分析

橡胶老化前后样品经正己烷提取后, GC-MS 检测结果(图5)表明, 样品中的1号峰在老化后消失, 2号峰在老化后出现, 经 NIST 谱库匹配后, 1号峰的 CAS 为 793-24-8, 就是合成橡胶样品时添加的 6-PPD, 2号峰的 CAS 号为 108-10-1, 名称为 4-甲基-2-戊酮(MIBK), 与 6-PPD 的化学结构式对比, MIBK 与 6-PPD 的支链结构相似, 可能为 6-PPD 老化分解产物之一. 因此设计了后续的抗氧化剂 6-PPD 老化实验, 对该疑似老化分解产物(2号峰)进行验证.

在本实验 6-PPD 加速老化过程中, 溶液随着

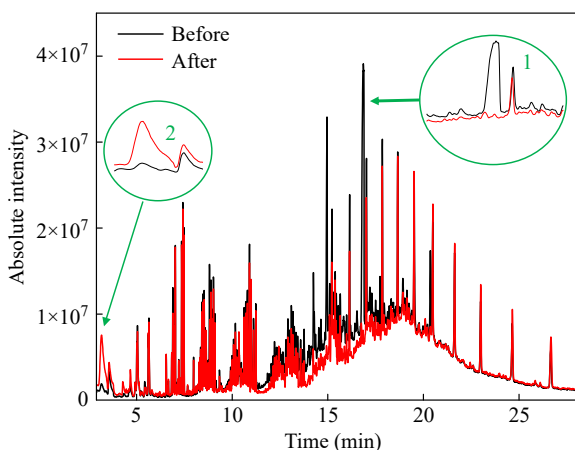


Fig. 5 The GC-MS results of rubber samples extracted by *n*-hexane before and after rubber aging (black line represents the sample before aging; red line represents the sample after aging). (The online version is colorful.)

老化时间的增加溶液颜色而加深. Ushmarin 等^[18]也观测到类似的变化, 他们发现在轮胎侧壁表面, 加入 6-PPD 的轮胎会在大气因素的作用下出现氧化形式的稳定剂, 在使用过程中会出现深褐色斑点, 因此推测化合物成分在老化过程中发生了变化. 老化过程中, 用 GC-MS 分别对老化 0、3、10、30 天的真空瓶中气体产物进行分析, 结果如图 6 所示, 在保留时间 2.65 min 处的色谱峰

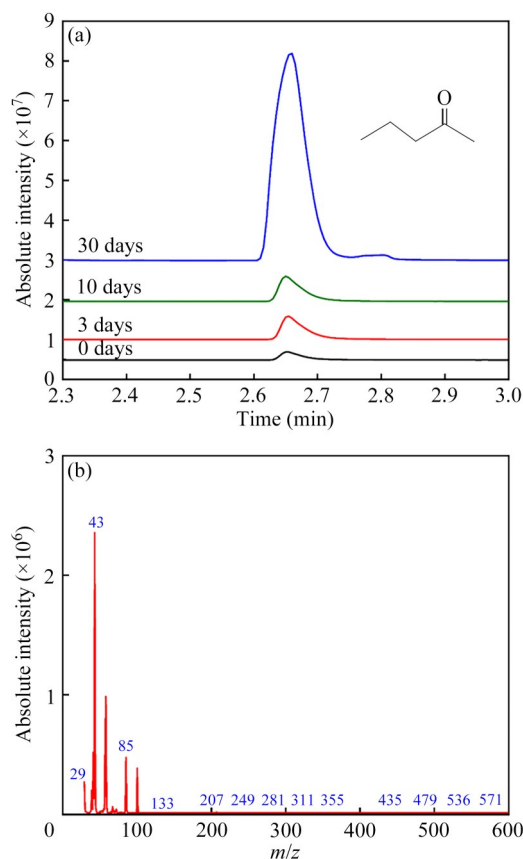


Fig. 6 The GC-MS result of 6-PPD transformation products by aging 30 days with xenon lamp (chromatogram (a) and mass spectrometry (b)).

具有明显的规律性,随着老化时间增长,峰强度变高,当老化30天时,相对强度最高,经NIST谱库匹配后,该化合物为MIBK, CAS号为108-10-1,验证了橡胶样品老化后产生的MIBK是由抗氧化剂6-PPD产生.

同时利用UPLC-Q-TOF/MS分析超纯水溶剂中老化后的6-PPD样品,结合实验室自建质谱数据库进行筛查分析,设定加和离子为 $[M+H]^+$,质量误差为 10^{-6} ,识别到的化合物列于表1,除6-PPD本身外,识别到5种转化产物,各化合物的提取离子流图、高能通道质谱图及对应的结构式见电子支持信息图S1,分别为*N*-苯甲酰-对苯二胺(PFPDA, CAS: 暂无)、对氨基二苯胺(4-ADPA, CAS: 101-54-2)、6-PPDQ (CAS: 2754428-18-5)、4-异丙氨基二苯胺(IPPDA, CAS: 101-72-4)和*N,N'*-二苯基对苯二胺(DPPD, CAS:

74-31-7),同时5种产物至少匹配到1个碎片信息.李威等^[19]观察到6-PPD在常温常压日光照射条件下停放,随放置时间的增长,着色强度增大,说明6-PPD会发生光致变色现象,而转化产物PFPDA可能是6-PPD放置过程中颜色加深的主要因素.4-ADPA是合成6-PPD的原料^[18], Li等^[20]在紫外光照射条件下发现了4-ADPA是6-PPD的转化产物之一. Johannessen等^[2, 21]发现6-PPDQ是6-PPD的转化产物,在高度城市化的流域,降雨期间在河流中的含量较高,超过了成年鲑鱼的LD₅₀,毒性较强,同时能被斑马鱼胚胎吸收,并实现生物转化^[22],通过评估在鱼、水蚤和绿藻中的LD₅₀证明6-PPDQ对于这几种水生物种,确实是“剧毒物质”^[23].在该条件下6-PPD可能的转化路径如图7所示,主要包括氧化、脱烷基化、羟基化等作用.

Table 1 The UPLC-Q-TOF-MS result of 6-PPD and its identified transformation products by aging 30 days under xenon lamp condition.

Component	Expected mass (Da)	Observed mass (Da)	Observed m/z	Mass error (10^{-6})	Observed RT (min)	Adducts
6-PPD	268.1939	268.1927	269.2000	-4.6	8.90	+H
PFPDA	266.1783	266.1777	267.1850	-2.3	8.64	+H
4-ADPA	184.1000	184.0984	185.1057	-8.7	8.74	+H
6-PPDQ	298.1681	298.1668	299.1741	-4.4	10.03	+H, +Na
IPPDA	226.1470	226.1487	227.1560	7.5	10.12	+H, +Na
DPPD	260.1313	260.1293	261.1366	-7.8	10.66	+H

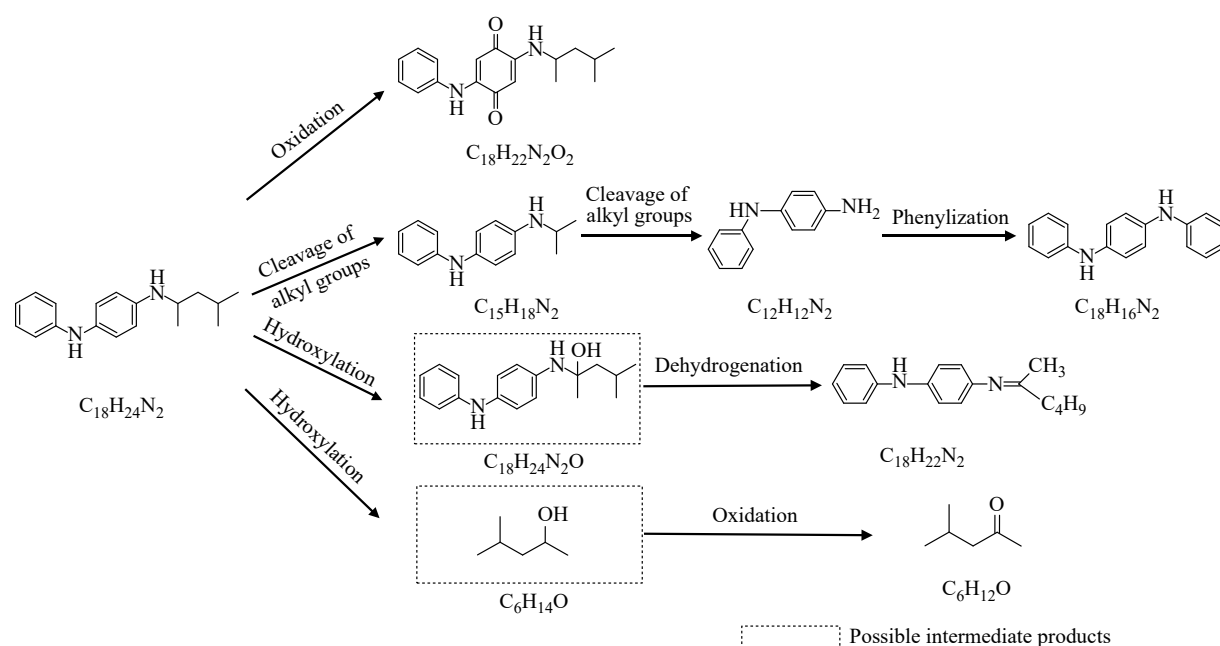


Fig. 7 The possible pathways of 6-PPD by aging 30 days with xenon lamp.

2.4 抗氧化剂6-PPD转化产物毒性预测

利用T.E.S.T中的共识方法, 评估6-PPD和6种转化产物的半致死量LD₅₀、生物蓄积因子、致突变性和发育毒性, 结果见表2所示. 与6-PPD比较, 转化产物的生物蓄积因子均减少, 致突变性不明显, 有4个产物仍呈现出发育毒性(值大于0.5), 但毒性和6-PPD本身区别不大, 表明风险较少. 对于LD₅₀, 除了DPPD和MIBK外, 其他产物LD₅₀均小于6-PPD本身, 表明急性毒性增强, 另外对比6-PPDQ的高毒性, IPPD和4-

ADPA的预测毒性(LD₅₀)均强于6-PPDQ. 据报道, MIBK能够影响鳄梨树根中JA反应基因的表达及细胞分裂^[24]. 6-PPD经紫外线照射时产生6-PPDQ等光降解产物, 降解液的毒性因高毒性产物(如6-PPDQ)的形成而增加. IPPD诱导氧化应激, 斑马鱼幼虫暴露于IPPD后, 降低了斑马鱼胚胎孵化率, 削弱了运动能力, 缩短了体长, 并导致了多种类型的畸形引起发育毒性^[25]. DPPD加入雌性大鼠饮食中会导致不同程度的繁殖失败^[26].

Table 2 The toxicity prediction of 6-PPD and its transformation products.

Compound	Mutagenicity	Bioaccumulation factor	Developmental toxicity	LD ₅₀ (mg/kg)
6-PPD	0.12 ^b	354.97	0.54	3579.70 ^a /1395.66 ^b
MIBK	0.00 ^a / -0.03 ^b	8.28	0.68	2078.65 ^a /1817.32 ^b
PFPDA	0.19 ^b	203.49	0.58	1253.54 ^b
4-ADPA	0.00 ^a /0.67 ^b	42.21	0.38	463.91 ^a /630.43 ^b
6-PPDQ	0.38 ^b	8.05	0.53	1060.19 ^b
IPPD	0.00 ^a / 0.09 ^b	135.22	0.53	720.74 ^a /740.51 ^b
DPPD	1.00 ^a /0.29 ^b	68.56	0.44	2369.05 ^a /2096.51 ^b

^a Experimental values included; ^b Predicted value.

3 结论

轮胎橡胶经力学加速老化后, 产生微米级橡胶颗粒, 该过程有效说明车辆在理想路面和较轻的负荷下就能够微橡胶, 样品经氙灯老化后, 橡胶样品中6-PPD消失, 经验证产生了6种降解产

物, 分别是氧化、脱烷基化、羟基化产物, 包括毒性较强的6-PPDQ, 4种产物预测急性毒性浓度都高于6-PPD本身, 因此轮胎橡胶磨损过程中产生的微橡胶以及抗氧化剂6-PPD的自然降解可能会对环境带来潜在风险, 该研究对于环境监测和生态安全风险评估有着重要的意义.

REFERENCES

- Liu, Q. F.; Li, L.; Zhang, X. M.; Saini, A.; Li, W. L.; Hung, H.; Hao, C. Y.; Li, K.; Lee, P.; Wentzell, J. J. B.; Huo, C. Y.; Li, S. M.; Harner, T.; Liggio, J. Uncovering global-scale risks from commercial chemicals in air. *Nature*, **2021**, 600(7889), 456–461.
- Tian, Z. Y.; Zhao, H. Q.; Peter, K. T.; Gonzalez, M.; Wetzel, J. A ubiquitous tire rubber-derived chemical induces acute mortality in coho salmon. *Sci.*, **2022**, 376(6592), 470–470.
- Hu, X. M.; Zhao, H. N.; Tian, Z. Y.; Peter, K. T.; Dodd, M. C.; Kolodziej, E. P. Transformation product formation upon heterogeneous ozonation of the tire rubber antioxidant 6PPD (*N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine). *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2022**, 9(5), 413–419.
- Tian, Z. Y.; Gonzalez, M.; Rideout, C. A.; Zhao, H. N.; Hu, X. M.; Wetzel, J.; Mudrock, E.; James, C. A.; McIntyre, J. K.; Kolodziej, E. P. 6PPD-quinone: revised toxicity assessment and quantification with a commercial standard. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2022**, 9(2), 140–146.
- Hiki, K.; Asahina, K.; Kato, K.; Yamagishi, T.; Omagari, R.; Iwasaki, Y.; Watanabe, H.; Yamamoto, H. Acute toxicity of a tire rubber-derived chemical, 6PPD quinone, to freshwater fish and crustacean species. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2021**, 8(9), 779–784.

- 6 McIntyre, J. K.; Prat, J.; Cameron, J.; Wetzel, J.; Mudrock, E.; Peter, K. T.; Tian, Z. Y.; MacKenzie, C.; Lundin, J.; Stark, J. D.; King, K.; Davis, J. W.; Kolodziej, E. P.; Scholz, N. L. Treading water: tire wear particle leachate recreates an urban runoff mortality syndrome in coho but not chum salmon. *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55(17), 11767–11774.
- 7 Brinkmann, M.; Montgomery, D.; Selinger, S.; Miller, J. G. P.; Stock, E.; Alcaraz, A. J.; Challis, J. K.; Weber, L.; Janz, D.; Hecker, M.; Wiseman, S. Acute toxicity of the tire rubber-derived chemical 6PPD-quinone to four fishes of commercial, cultural, and ecological importance. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2022**, 9(4), 333–338.
- 8 Mahoney, H.; da Silva Junior, F. C.; Roberts, C.; Schultz, M.; Ji, X. W.; Alcaraz, A. J.; Montgomery, D.; Selinger, S.; Challis, J. K.; Giesy, J. P.; Weber, L.; Janz, D.; Wiseman, S.; Hecker, M.; Brinkmann, M. Exposure to the tire rubber-derived contaminant 6PPD-quinone causes mitochondrial dysfunction *in vitro*. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2022**, 9(9), 765–771.
- 9 Du, B. B.; Liang, B. W.; Li, Y.; Shen, M. J.; Liu, L. Y.; Zeng, L. X. First report on the occurrence of *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine (6PPD) and 6PPD-quinone as pervasive pollutants in human urine from South China. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2022**, 9(12), 1056–1062.
- 10 Chen, L.; Hu, J. R.; Borthwick, A. G. L.; Sun, W. L.; Zhang, H. X.; Jia, D. T.; Liu, W. Solar-light-activated periodate for degradation and detoxification of highly toxic 6PPD-quinone at environmental levels. *Nat. Water*, **2024**, 2, 453–463.
- 11 Jin, R. H.; Wu, Y.; He, Q.; Sun, P.; Chen, Q. Q.; Xia, C. J.; Huang, Y.; Yang, J.; Liu, M. Ubiquity of amino accelerators and antioxidants in road dust from multiple land types: targeted and nontargeted analysis. *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57(28), 10361–10372.
- 12 Cao, G. D.; Wang, W.; Zhang, J.; Wu, P. F.; Zhao, X. C.; Yang, Z.; Hu, D.; Cai, Z. W. New evidence of rubber-derived quinones in water, air, and soil. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56(7), 4142–4150.
- 13 邹文奇, 王佳敏, 王建凤, 张裕祥, 魏晓晓, 汤庆峰, 钟怀宁, 刘艳, 高峡. 高分子材料全生命周期环境影响评估及关键表征技术. *高分子通报*, **2024**, 37(8), 1011–1023.
- 14 Worek, J.; Badura, X.; Białas, A.; Chwiej, J.; Kawoń, K.; Styszko, K. Pollution from transport: detection of tyre particles in environmental samples. *Energies*, **2022**, 15(8), 2816.
- 15 Goßmann, I.; Halbach, M.; Scholz-Böttcher, B. M. Car and truck tire wear particles in complex environmental samples—a quantitative comparison with “traditional” microplastic polymer mass loads. *Sci. Total Environ.*, **2021**, 773, 145667.
- 16 Wilkinson, T.; Järnlkog, I.; de Lima, J. A.; Gustafsson, M.; Mattsson, K.; Andersson Sköld, Y.; Hassellöv, M. Shades of grey—tire characteristics and road surface influence tire and road wear particle (TRWP) abundance and physicochemical properties. *Front. Environ. Sci.*, **2023**, 11, 1258922.
- 17 Federico, L.; Masseroni, A.; Rizzi, C.; Villa, S. Silent contamination: the state of the art, knowledge gaps, and a preliminary risk assessment of tire particles in urban parks. *Toxics*, **2023**, 11(5), 445.
- 18 Ushmarin, N. F.; Kavun, S. M. New antioxidants for rubber compounds based on oxyalkylated derivatives of 4-aminodiphenylamine. *Int. Polym. Sci. Technol.*, **2017**, 44(11), 29–36.
- 19 李威, 徐艺, 王大鹏, 王苗苗, 邓彩霞. 防老剂6PPD对胎侧胶变色的影响研究. *轮胎工业*, **2020**, 40(8), 507–510.
- 20 Li, C. G.; Zhang, Y. L.; Yin, S. Q.; Wang, Q.; Li, Y. Y.; Liu, Q.; Liu, L.; Luo, X. X.; Chen, L. Y.; Zheng, H.; Li, F. M. First insights into 6PPD-quinone formation from 6PPD photodegradation in water environment. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 459, 132127.
- 21 Johannessen, C.; Helm, P.; Lashuk, B.; Yargeau, V.; Metcalfe, C. D. The tire wear compounds 6PPD-quinone and 1,3-diphenylguanidine in an urban watershed. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2022**, 82(2), 171–179.
- 22 Grasse, N.; Seiwert, B.; Massei, R.; Scholz, S.; Fu, Q. G.; Reemtsma, T. Uptake and biotransformation of the tire rubber-derived contaminants 6-PPD and 6-PPD quinone in the zebrafish embryo (*danio rerio*). *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57(41), 15598–15607.
- 23 Wang, W.; Cao, G. D.; Zhang, J.; Qiao, H.; Li, H. K.; Yang, B. W.; Chen, Y. Y.; Zhu, L.; Sang, Y. C.; Du, L.; Cai, Z. W. UV-induced photodegradation of emerging para-phenylenediamine quinones in aqueous environment: kinetics, products identification and toxicity assessments. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 465, 133427.
- 24 Gamboa-Becerra, R.; Desgarennes, D.; Molina-Torres, J.; Ramírez-Chávez, E.; Kiel-Martínez, A. L.; Carrión, G.; Ortiz-Castro, R. Plant growth-promoting and non-promoting rhizobacteria from avocado trees differentially emit volatiles that influence growth of *Arabidopsis thaliana*. *Protoplasma*, **2022**, 259(4), 835–854.
- 25 Zhong, L. Q.; Peng, W. J.; Liu, C. S.; Gao, L.; Chen, D. Q.; Duan, X. B. IPPD-induced growth inhibition and its mechanism in zebrafish. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2022**, 239, 113614.
- 26 Draper, H. H.; Goodyear, S.; Barbee, K. D.; Johnson, B. C. Tolerance of the rat for *N,N'*-diphenyl-*P*-phenylenediamine. *Exp. Biol. Med.*, **1956**, 93(2), 186–189.

Research Article

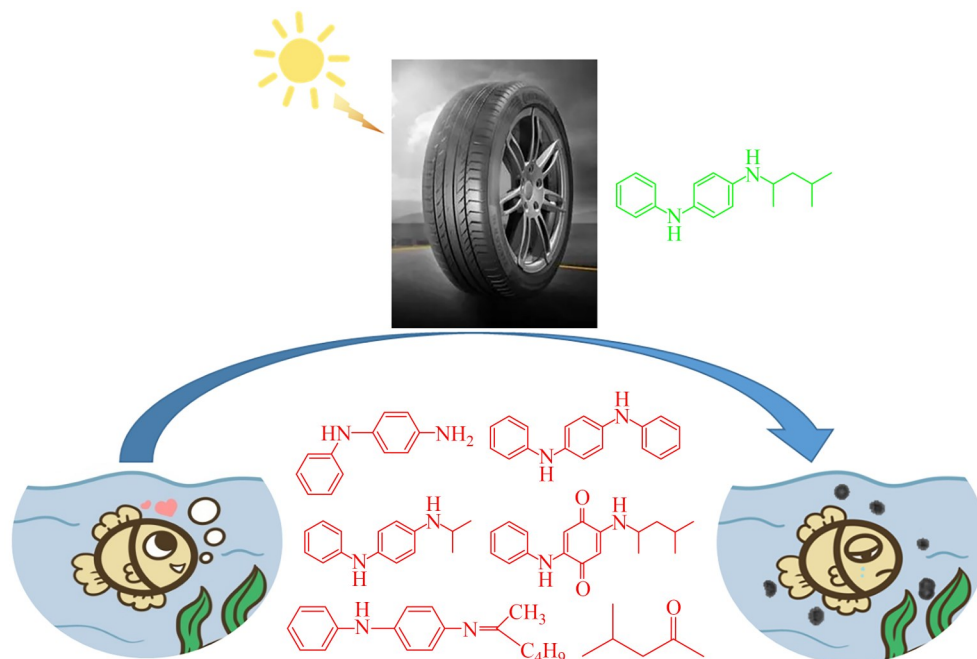
Determination of Microrubber and *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-1,4-phenylenediamin Associated Transformation Products in Rubber Aging Process

Jian-feng Wang¹, Yu-xiang Zhang¹, Jia-min Wang¹, Zhao-yang Ding^{1,2}, Xin-lei Gou¹, Chong Qian¹, Yuan Gao¹, Yan Liu^{1*}, Xia Gao^{1*}

(¹Institute of Analysis and Testing, Beijing Academy of Science and Technology (Beijing Center for Physical & Chemical Analysis), Beijing Key Laboratory of Detection Technology & Quality Evaluation of Organic Material, Beijing 100094)

(²Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract *N*-(1,3-Dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-1,4-phenylenediamin (6-PPD) is a widely used antioxidant in tire rubber, which can be oxidized into a highly toxic compound 6-PPD quinone (6-PPDQ) by ozone, resulting in extreme acute toxicity in some fish species (*e.g.*, coho salmon). To explore whether 6-PPD can produce 6-PPDQ under natural light conditions, the experiment of the artificial accelerated xenon lamp aging test was designed. A self-made mechanical accelerated aging device of polymer materials was used to simulate aging tire rubber samples. Microrubber particles was determined. Then the associated transformation products of 6-PPD were analyzed and verified by chromatography-mass spectrometry after further xenon lamp aging test. The results showed that vehicles can produce smaller amounts of micro rubber on ideal road surfaces under lighter loads. The recovered tire rubber samples were changed into microrubbers. The size of microrubbers showed normally distributed with the average particle size of 4.12 μm . The antioxidant 6-PPD disappears after aging. After verification, it is found that 6-PPD can be changed into six transformation products under xenon lamp. They are 4-methyl-2-pentanone, *N*-phenylformyl-*p*-phenyldiamine (PFPDA), 4-Aminodiphenylamine (4-ADPA), 6-PPD-quinone, 4-isopropylamino-diphenylamine (IPPD), and *N,N*-diphenyl-*p*-phenylenediamine (DPPD), whose toxicities



* Corresponding authors: Yan Liu, E-mail: liuyan@bcpcac.ac.cn

Xia Gao, E-mail: gaoxia@bcpcac.ac.cn

were predicted using T.E.S. T software. Except for DPPD and 4-methyl-2-pentanone, the median lethal dose of other products was higher than that of 6-PPD itself. This study shows that a large number of micronrubber particles are produced during vehicle driving, which has great significance for ecotoxicological evaluation of micronrubber environment and safety and risk assessment of 6-PPD.

Keywords *N*-(1,3-Dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-1,4-phenylenediamin, Aging, High resolution mass spectrometry, Microrubber