

国内外橡胶助剂研究现状与发展趋势

杜孟成,许思俊

(国家橡胶助剂工程技术研究中心,山东 阳谷 252300)

摘要:回顾了近期橡胶助剂生产现状及发展历程,分析国内外的橡胶助剂发展现状。通过对比,预测了未来我国橡胶助剂发展趋势,为国内橡胶助剂生产厂家的未来发展提供可借鉴的经验,我国橡胶助剂工业整体发展水平应进一步提高。

关键词:橡胶助剂;绿色化工;差异性;发展趋势

1 橡胶助剂发展概述

高效、环保、无毒无害以及适应绿色轮胎等产品发展的需要,是橡胶助剂行业技术进步和产业升级的大趋势。

1.1 国内外的环保立法情况

1982年德国立法规定,对12种含有亚硝胺类物质的暴露浓度作出限制规定(根据TRGS552),在加工、硫化及储藏区域12种亚硝胺类物质的暴露浓度不得高于 $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,其中5种来自广泛使用的促进剂和硫化剂中的仲胺类物质,包括二甲胺、二乙胺、二异丙胺、二正丁胺和吗啉,因为这些亚硝胺有致癌危害。

1989年美国劳工部职业安全及健康委员会公告在橡胶助剂中会产生致癌的物质,它们主要是:

次磺酰胺类: NOBS, DIBS, DZ, OTOS, MBSS;

秋兰姆类: TMTD, TMTM, TETD, TBTD;

二硫代氨基甲酸盐: ZMDC, ZEDC, ZBDC, NBC;

硫黄给予体: DTDM。

公告指出:这些胺类化合物具有强的动物致癌性,在危险程度上接近黄曲霉素类物质,除了致癌危险外,其他有害健康的作用包括对肝、肾、肺、皮肤和眼睛等器官的损害。

1992年联合国世界环境与发展大会提出“清洁生产概念”,引起世界各国的注意,要求从生产的源头和全过程及产品结构的调整等方面实现清

洁生产。

2001年,中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会提出“大力推进我国橡胶工业的清洁生产”的要求,这是我国橡胶助剂行业在相当长一段时期内的重要发展方向,也是我国橡胶助剂行业实现可持续发展的战略方针。

2003年欧盟提出了“未来化学品政策战略”的白皮书,强调对人类健康和环境的保护,按白皮书的要求,它们将对销售量达10 kg的27 000种化学品重新评估其对人类健康和环境的影响,一些橡胶助剂将包括在其中。产品达不到评估要求,在欧洲市场的销售将受到封堵。

2006年12月13日和12月18日,欧盟《关于化学品注册、评估、许可和限制法规》(简称REACH法规)已分别通过欧盟议会和欧盟理事会的最终投票表决,正式颁布,并于2007年6月1日开始全面实施。该法规涉及化学品的生产、贸易、使用安全,欧盟委员会将建立统一的化学品检测控制管理体系,即对在欧盟市场上销售的所有化学品,根据不同情况,分别纳入注册、评估、许可等不同的管理系统,未能按期纳入管理系统的产品不能在欧盟市场上销售。

1.2 适应绿色轮胎发展方向的新型助剂

重点开发适应绿色轮胎发展方向的产品,以达到降低汽车燃料消耗、减少尾气排放量、降低噪声、保护环境的目的。开发适应绿色轮胎产品需求的助剂产品,是目前国内外橡胶助剂生产企业的重点。

1.3 适用于新型合成橡胶和特种橡胶制品的新型橡胶助剂

针对一些新型橡胶制品和日益发展的合成橡胶以及特种橡胶开发新型加工助剂。

2 国内外橡胶助剂研究开发、产业化发展现状

2.1 国外企业的现状及发展趋势

国外橡胶助剂企业的生产能力和专业化水平更加突出,橡胶助剂的生产在国外长期集中在少数几家著名的化工企业中,近年来经过多次并购整合形成了目前的世界四大橡胶助剂生产商。

富莱克斯公司:1995年由排名世界第一的孟山都公司和排名第四的阿克苏诺贝尔公司将其橡胶助剂业务合并成立的橡胶助剂专业公司,产品包括防老剂、促进剂、不溶性硫磺和防焦剂等系列化品种,品牌为广大橡胶企业熟知。

康普顿公司:近年收购了世界著名的尤尼罗伊尔化学公司和 Witco 公司的橡胶助剂业务,极大地增强了其橡胶助剂核心业务。

朗盛公司:是拜耳公司进行业务整合,将其有机中间体、橡胶助剂和聚合物部门等从核心业务部门中剥离出来成立的新公司,2005年1月在德国法兰克福上市。目前该公司员工约19 600名,年销售额50亿欧元。该公司的助剂产品齐全,历史悠久,在西欧、美国等国家和地区都有极高的市场份额。

爱格富集团:是捷克第一大化工公司,也是原东欧最主要的橡胶助剂生产公司,生产促进剂、防老剂和防焦剂等多种助剂。其促进剂和对苯二胺类防老剂占全球市场份额的15%,其硫化促进剂CBS、NS主要供应固特异、普利司通、米其林、倍耐力等世界著名轮胎生产商。

可以看出,国外公司通过强强联合进一步扩大了规模经济,并且形成了更加专业的跨国公司,其生产能力、科技开发能力和专业化水平都更加突出。与此同时四大橡胶助剂生产商正在积极开发海外市场,特别是对中国市场更加关注和重视,加快了在中国建生产厂的步伐。

2.1.2 国外企业新产品的研究与发展加快

上述四大橡胶助剂生产商占据了除中国以外的大部分世界橡胶助剂市场,并主导着橡胶助剂

行业的发展方向。近年来围绕环保和提高性能两大主题推出了一系列的新产品。

在促进剂方面有:富莱克斯公司开发的无亚硝胺问题、可替代NOBS的新产品TBSI,其焦烧期较长,并能改善硫化橡胶的抗返原性;

富莱克斯公司推出的替代TMTD,TMTM和PZ等品种的TBzTD;

拜耳(朗盛)公司推出的可以替代PZ和EZ等的ZBEC;

莱茵化学公司生产的无亚硝胺毒性问题的Rhenocure系列复配促进剂。

抗硫化返原的新产品方面有:富莱克斯公司推出的抗硫化返原剂Perkalink 900,它是世界上第一个以抗硫化返原剂名称销售的产品;

富莱克斯公司(朗盛)推出的后硫化稳定剂Duralink HTS;

拜耳(朗盛)公司推出的一种全新的烷基硫键结构产品,提高胶料的热稳定性和抗返原性的试验性产品Vulcure KA 9188。

防老剂方面有:尤尼罗伊尔(康普顿)推出的三嗪化合物Durazone 37;

汽巴精细化工公司开发出的新型胺类橡胶防老剂Irgazone 997。

2.1.3 国外企业已经基本完成产品的更新换代

国外的橡胶助剂生产企业已经基本淘汰了对环境有毒有害的产品和工艺,并且将一些劳动力密集的品种和利润率低的产品转移至环保立法不太苛刻的国家,完成了产品的更新换代。为保证在国际市场上占据主动权,十分重视开发并保护具有自主知识产权和创新性的新产品和新技术。

2.2 国内的橡胶助剂生产及发展情况

2.2.1 我国橡胶助剂行业已进入一个稳步发展时期

我国现有橡胶助剂生产企业约200家,年生产能力超过60万t,其中过亿元的企业超过20家。从20世纪80年代以来,随着以子午线轮胎为代表的橡胶制品的发展,对我国橡胶助剂生产技术提出了更高的要求。“七五”、“八五”、“九五”期间橡胶助剂行业在子午线轮胎原材料国产化上取得了显著成效,带动了我国橡胶助剂的高速发展,品种与质量大幅度提高。“十五”末期的2005

年,我国橡胶助剂总产量 29.8 万 t,比“九五”末期增长 1.74 倍,2007 年全年助剂产量达到 47 万 t。各大类产品的产量和质量基本满足要求,并有几类产品如山东阳谷华泰化工有限公司的防焦剂 CTP、山东圣奥化工有限公司的防老剂 4020、南京曙光化工公司的偶联剂 Si-69、山东单县化工有限公司的促进剂系列产品产量已经居于世界领先的水平。我国橡胶助剂行业从高速发展期进入了一个稳定发展时期。

国外研究表明,到 2010 年全球橡胶助剂用量年均增长率约 3.8%。2010 年全球橡胶助剂用量将增长至 98 万 t,其中防老剂和促进剂均为 36.26 万 t,其中我国增长最快。从 1993~2003

年,我国橡胶助剂用量年均增长近 11%,这与我我国橡胶用量的增长基本接近。2003 年,我国橡胶消费量超过美国,居于世界第一位,成为世界上最大的橡胶助剂市场。2006~2010 年,我国橡胶工业将继续快速发展,预计助剂市场将年均增长 9%左右,远远超过全球的平均增长速度。预计到 2010 年我国将需要橡胶助剂 33 万 t(包括不溶性硫黄),其中促进剂 12 万 t,防老剂 12 万 t,加工助剂和功能型助剂 9 万 t(包括不溶性硫黄)。

从产能来看,我国橡胶助剂基本能够实现自给自足。橡胶行业对无毒高效品种的需求旺盛,刺激了助剂行业扩大这些品种的生产。表 1 给出 2002~2007 年国内橡胶助剂行业的产量情况。

表 1 我国橡胶助剂产量

万 t

名 称	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2007 年
防老剂 4020	0.92	0.95	1.88	2.37	3.63	5.06
防老剂 4010NA	1.08	1.25	1.52	1.29	1.63	1.90
防老剂 RD	1.36	1.90	2.18	3.47	4.67	4.98
防老剂 BLE	0.23	0.26	0.27	0.23	0.01	0.15
防老剂 A	0.18	0.18	0.17	0.13	0.32	0.10
防老剂 D	0.08	0.08	0.11	0.12	0.29	0.08
酚类及其他防老剂	0.25	1.63	0.82	0.65	0.75	1.23
防老剂合计	4.10	6.25	6.95	8.26	11.30	13.50
促进剂 M	1.78	2.14	2.61	2.86	2.73	2.88
促进剂 DM	1.40	1.33	1.76	2.20	2.68	2.98
促进剂 CZ	1.01	1.38	1.82	2.81	3.11	3.69
促进剂 NOBS	0.58	0.56	0.61	0.95	1.09	0.60
促进剂 NS	0.35	0.38	0.72	1.40	2.51	4.22
促进剂 DZ	—	—	—	0.55	0.47	0.98
促进剂 D	0.25	0.98	0.09	0.58	0.83	0.95
促进剂 TMTD	0.45	0.58	0.76	1.05	1.10	1.20
其他促进剂	0.78	1.00	0.93	1.40	1.87	2.00
促进剂合计	6.60	8.35	9.30	13.80	16.39	19.50
不溶性硫黄	1.63	1.12	1.80	1.72	2.33	2.50
加工助剂和其他助剂	5.67	4.88	6.55	6.02	8.90	11.50
助剂产量总计	18.00	20.60	24.60	29.80	38.90	47.00

橡胶助剂行业 2007 年度统计,全年助剂产量 47.0 万 t,同比增长 20.80%,其中防老剂 13.5 万 t,同比增长 19.47%,促进剂 19.50 万 t,同比增长 18.97%。

2.2.2 国家对橡胶助剂行业的科技进步十分重视

国家科技部已将发展绿色橡胶助剂列入科技型中小企业创新基金项目指南。自 1999 年以来,在科技部立项的项目有防焦剂 CTP、硅烷偶联剂

新工艺产业化、防老剂中间体 RT-培司清洁工艺、防老剂 8PPD 新工艺,以及环保型绿色助剂的开发,如硫化活性剂 MJ、复合橡胶塑解剂 HTA、粘合剂 AIR、取代 NOBS 的新型助剂 XT-580、高效橡胶再生活化剂 WR-510、高效耐湿增粘树脂 TKM 和补强树脂 PF 等,有力支持了新型橡胶助剂产品的更新换代和工艺创新。

山东阳谷华泰化工有限公司年产 500 t 橡胶防焦剂 CTP 项目(编号:99C26113700277)和年

产2 000 t复合橡胶塑解剂HTA项目(编号:03C26113701027)得到了科技部中小企业技术创新基金计划的支持,获得了很好的效果。

2.2.3 我国橡胶助剂行业正在进行结构调整

“十五”期间我国橡胶助剂行业在发展绿色化工、调整产品结构方面取得了重大成效;2001年中国橡胶协会橡胶助剂专业委员会提出“大力推进清洁生产”的意见,重点是降低大量用于轮胎的会产生亚硝胺有致癌危险的仲胺类促进剂NOBS的使用比例。2005年用以取代NOBS的NS的产量已由“九五”末期的800 t增至1.4万t,增长16倍,2001~2005年NOBS产量由占同类促进剂产量的30%下降至17%,而NS产量则由占同类促进剂产量的11%上升至25%。

防老剂产品由于原材料中间体RT-培司清洁工艺的突破,苯二胺类防老剂产量大幅增长,防老剂4020,4010NA和RD等已占主导地位,其产量约为总产量的80%。

与此同时,环保生产工艺和三废治理的力度大大增强。

2.2.4 我国橡胶助剂行业面临新的前所未有的挑战

随着世界经济一体化的推进、国外新产品新工艺的引进以及环保立法的日益严格,凸现出我国的橡胶助剂生产水平与国外先进水平之间存在较大差距,橡胶助剂行业的发展面临巨大的挑战。

国外橡胶助剂企业多为较大的跨国公司,都拥有较完整的橡胶助剂产品结构系列,如防老剂、促进剂、防焦剂、偶联剂等,且产品系列、规格、剂型等也较多。而国内企业一般只生产单一系列的产品如防老剂系列或促进剂系列等,品种单一,且剂型单调,产品内在品质同国外产品比还有一定差距。

国外橡胶助剂企业多为老牌的化工企业,拥有十分完善的研究设施和机制,与上、下游企业如中间体商和轮胎生产商等保持着紧密的联系,具有很强的新产品开发能力,而国内企业的规模小,新产品开发能力弱。

国外橡胶助剂企业经受多年的环保立法的影响,已经淘汰了对于环境有毒有害的产品和工艺,

并且将一些劳动力密集的品种和利润率低的产品转移至环保立法不太苛刻的国家,完成了产品的更新换代。而国内大多数企业只能生产有限的大路货产品,缺乏具有自主知识产权的新型产品。一旦体现发展方向的关键技术和知识产权全部掌握到国外公司手中,我国橡胶助剂的生产企业将会沦为国外大型助剂生产商的廉价加工基地,而且将会直接影响我国橡胶工业的整体竞争力。

3 我国橡胶助剂企业在技术方面与国外企业的差距

1. 缺乏在行业中起导向作用的技术研究开发服务平台。目前国内除大专院校以外的科研机构规模较小,人员分散,在各应用领域各自为战,相互沟通、交流及合作甚少,专业化分工合作不够;形成的研究成果进行产业化的极少,大部分为实验室成果,且距产业化转化和规模化生产有较大差距,存在着设备配套、工程设计、工艺设计等方面问题,缺乏综合性的集信息、研发、中试、工程化转化于一体的服务平台。

2. 具有独立知识产权的新产品较少。国内高端产品、高附加值的产品发展缓慢,具有自主知识产权的技术和产品更是寥寥无几,市场竞争力低,橡胶助剂产品的性能和质量有待进一步提高。国外目前以研究开发高端产品和具有自主知识产权产品为主攻方向,一些普通产品和附加值低的产品已不再生产,依靠采购解决。

3. 产品结构有待进一步调整和优化,以加强专业配套与协作。国内高性能、多功能、环保助剂还较少,特别是几类特殊助剂仍需进口,如高热稳定性不溶性硫黄、乙炔酚醛树脂、橡胶均匀剂、钴盐型橡胶粘合促进剂等。橡胶防老剂D含有可致癌的 β -萘胺,仲胺类促进剂NOBS等助剂在硫化过程中可产生致癌物亚硝胺,国外发达国家早已全部停止生产和应用这些产品,而我国仍在进行生产和使用。

4. 清洁生产、环保工艺相对落后。如间苯二酚、4020中间体——对氨基二苯胺和次磺酰胺类促进剂的重要原材料——促进剂M等产品的生产,我国采用的生产工艺存在着严重的废水、废渣等环境污染问题。

5. 缺乏助剂应用测试和研究平台。橡胶助剂作为专用化学品,助剂企业不仅要生产合格产品,还应自己做应用测试,保证用户正确使用,并向用户提供应用技术,只有这样助剂企业的创新研究才能顺利进行。

4 未来我国橡胶助剂的发展方向

4.1 大力推行清洁化生产,搞好绿色工艺,走可持续发展道路

1. 加快清洁生产工艺的研发和产业化,可以实现从生产的源头降低污染。企业积极争取科技部创新基金项目支持,积极申请发改委给予高新技术示范项目支持,同样也更应重视无毒品种的开发和产业化。

2. 新型催化剂的应用(尤其是相转移催化剂)、溶剂无毒绿色化(用水代替有机溶剂)、一步合成法等新工艺应用于橡胶助剂的生产中,既减轻了污染,减少了辅助原料的使用,还降低了成本。

3. 新型绿色产品的研制、开发、工程化,逐步替代有毒的老产品,完成产品的更新换代。以促进剂 NS 为代表代替有致癌物质的促进剂 NOBS,争取在 3 年内将 NOBS 的市场份额降低到 3% 以下。

4. 清洁生产工艺开发项目建议如下:硝基苯还原法生产促进剂 M(减少剧毒硫化氢的副产量)、清洁工艺生产防老剂中间体 RT-培司(明显减少废水、废料)、二异丙苯氧化法制备间苯二酚(废料减少,反应步骤减少)、无水一步法生产不溶性硫黄(不使用有机溶剂)、不水洗制备次磺酰胺类和秋兰姆类促进剂(无废料)、应用相转移催化剂生产硅烷偶联剂(溶剂回收,工艺简化)、制备烷基酚醛增粘树脂和补强树脂的无溶剂化工艺等。

5. 实施中间体/助剂产业链战略。助剂企业自己生产所需要的中间体,可以降低成本,减少长途运输,不受制于人。例如,在促进剂的所有品种中,次磺酰胺类促进剂 NS 和 CZ 用量最大,它们是以促进剂 M 为中间体,分别与叔丁胺和环己胺反应合成的。一般企业的促进剂 M 自己生产,大多数企业的叔丁胺和环己胺外购。产量大的企业应自己生产这两个中间体,进一步降低成本。重

要的防老剂 4020 是用 RT-培司作中间体合成的,RT-培司的成本决定着最终产品的成本。所以,国内外对 RT-培司新工艺的开发持续活跃,其中以硝基苯-苯胺为原料的清洁工艺降低了成本。南京曙光化工集团公司自己生产硅烷偶联剂的所有中间体,生产成本低,产品畅销国内外。

4.2 重视人才的培养,积极提升研发能力

1. 技术进步、技术创新需要大量的优秀科技人才。但橡胶助剂行业作为精细化工的一个分支,人才一直奇缺,企业的生产一般靠重复建设,扩大规模来实现效益的提高,技术创新能力差,人才培养机制不健全。因此有必要建立一个开放型的工程技术服务平台,采取请进来、走出去的方式,通过项目合作,把科研单位、大专院校、企业等一些优秀的专业技术人才聚集到一块,共同完成项目的研究开发和工程化集成,培养和造就一支具有创新意识、较强科技攻关能力、善于经营管理、勇于参与市场竞争的优秀科技人才队伍,从而实现人才的良性循环。

2. 整合人力资源,加强创新能力和研究开发,实现品种系列化与服务技术化,集合全行业优势,依托助剂行业研发能力,不断满足市场需要。

3. 新产品的开发。橡胶助剂新产品的研发是我国橡胶助剂工业综合水平的体现,更是现代橡胶工业最经济、最关键的一环。我国橡胶助剂行业普遍存在着生产技术互相抄袭、缺乏新产品和新技术的开发能力、重复建厂的问题,自主创新能力严重不足,大多数企业只能生产有限的大路货产品,缺乏具有自主知识产权的新型产品,一些体现发展方面的关键技术还掌握在外国人手中,这使得我国橡胶助剂的生产企业有沦落为国外大型助剂生产商的廉价加工基地的危险,庞大的中国橡胶工业如果长期处于没有自主知识产权的橡胶助剂产品将直接影响到橡胶工业的发展,我国橡胶助剂只有努力开发具有自主知识产权的产品,才能逐步走向良性发展,才能摆脱受制于人的局面。新产品的开发,可以从以下几个方面进行突破。

(1) 高效、多功能型的品种。防老剂重点发展长效、综合性能好的产品,如 4020, RD 和 DTPD 等,促进剂重点发展长效、硫化速度快、硫化性能

好的产品,如次磺酰胺类产品 NS, TBSI, CBBS, XT580 和 DTDC 等。

(2)低毒和无毒产品。随着人们环保意识的增强,越来越多的国家制定了一系列的规章制度和法律条文严格限制有毒有害的物质的使用,因此橡胶助剂行业应重点发展低毒和无毒产品以逐步淘汰那些有毒有害的产品。

(3)低环芳烃和无锌助剂的开发。适应未来的国际发展趋势,加大开发低环芳烃产品力度。积极准备应对未来国外无锌助剂的要求,采取相应的对策,开发可替代的新产品。

4. 规范我国橡胶助剂行业产品标准体系,增强行业整体竞争能力。权威性的材料质量评价体系和相关技术法规、标准是进行产品生产活动的技术行为规范,是推广先进的科技成果、提高其生产水平的指导性文件,是提高产品质量,增强其国际市场竞争力技术依据。目前我国的标准大多是围绕加工生产制定的生产型标准体

系,而发达国家的标准是针对市场有较强适应性的贸易型标准体系,目前我国的标准体系不能完全适应国际市场的需要。我国橡胶助剂行业标准化体系中的一些技术参数与要求尚未等效于国际标准,难以适应当今的全球化市场经济的需要,制约了我国橡胶助剂行业的发展及其产品的国际竞争力。

5. 应对国外贸易壁垒,积极准备应对措施。随着 REACH 法规的实施,对我国企业而言,目前最重要的工作是尽快在有关部门及商、协会的组织协调下,与上下游企业,尤其是与欧盟的客户进行沟通,搞清自己经营的化学品或下游制成品中的化学品是否需要注册,何时完成注册,并尽快按法规要求搜集注册所需数据和信息,为 2008 年 6 月开始的预注册做好准备;开展 GLP 实验室认证,关注国际市场的发展动态,积极应对;密切关注欧盟的危险品名单和授权动态,做好产品转型准备。

(上接第 4 页)

3.4 工程机械轮胎

1. 由于世界对各种有色金属以及能源的需求大增,有力地推动了采掘业的发展,从而使大型工程机械轮胎成为轮胎行业的一个新的利润增长点。2007 年工程机械轮胎出口量占总产量的 47.3%,其中轮辋直径大于 24 英寸的轮胎出口量占其产量的 30.6%,轮辋直径不大于 24 英寸的轮胎出口量占其产量的 53.2%。

2. 国内工程机械这几年发展势头一直很好,无论内需、出口都有较大幅度的增长,因此也带动了国内工程机械轮胎的需求。国内主要需求的工程机械轮胎是轮辋直径不大于 24 英寸的轮胎。2007 年工程机械子午线轮胎总量中,轮辋直径超过 24 英寸的轮胎有 30.7 万条,占 34.5%,比 2006 增长 2 倍;轮辋直径超过 33 英寸的轮胎有 0.11 万条,而 2006 年时还是空白。2007 年工程机械轮胎产量见表 10。

3. 国外工程机械轮胎的发展方向是大型、巨型工程机械子午线轮胎。目前国外 90 t 以上的大型工程车辆已占 50% 以上,最高的可达 320t,

表 10 工程机械子午线轮胎和斜交轮胎
所占比例(轮胎分会)

分 类	2006 年		2007 年	
	产量/ 万条	所占比例/ %	产量/ 万条	所占比例/ %
工程机械轮胎	377.60	100	540.69	100
子午线轮胎	18.48	4.9	88.92	16.4
斜交轮胎	359.12	95.1	451.77	83.6

但以 200 t 左右的车辆为主,因此 57 和 57 英寸以上的巨型工程机械子午线轮胎需求会有较大增加。

3.5 农业轮胎

1. 目前农业轮胎基本上是斜交轮胎。近几年国家一直重视三农,政策扶持,使得农机有较快发展。2007 年大中型拖拉机产量 20.3 万台,同比增长 2.7%;小型拖拉机产量 213.8 万台,同比增长 11.5%。2008 年上半年,大中型拖拉机产量 12.98 万台,同比增长 40.4%;小型拖拉机 123.2 万台,同比增长 20.0%。

2. 农业轮胎发展方向也是提高子午化率,特别是大型农业子午线轮胎,这些轮胎在国外有市场需求。