

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99815194.7

[43]公开日 2002年1月23日

[11]公开号 CN 1332831A

[22]申请日 1999.11.17 [21]申请号 99815194.7
 [30]优先权
 [32]1998.11.17 [33]US [31]60/108,880
 [86]国际申请 PCT/US99/27255 1999.11.17
 [87]国际公布 WO00/29162 英 2000.5.25
 [85]进入国家阶段日期 2001.6.28
 [71]申请人 阿迈隆国际公司
 地址 美国加利福尼亚州
 [72]发明人 R·S·弗里德里奇 G·J·安得里斯
 Q·盛 L·T·英格尔哈特 S·德比
 J·范布拉克尔

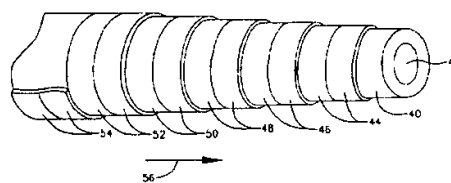
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
 务所
 代理人 李 勇

权利要求书6页 说明书12页 附图页数14页

[54]发明名称 钢带层压管中钢带的粘合

[57]摘要

提供一种在管内钢层间搭接剪切强度和剥落强度增加的钢带层压管和制造此类钢带管的方法。将以溶胶-凝胶或硅烷粘合促进剂涂布的钢带卷绕在里衬上以在钢带层压管中形成彼此粘合的钢层。在另一实施方案中,使用纤维填料和树脂将管中的钢层粘合在一起。在进一步的实施方案中,使用玻璃球和树脂将钢层粘合在一起。使用连续增强填料或玻璃球而粘合在一起的钢带可以用溶胶-凝胶或硅烷进行涂布。在另一实施方案中,也可将溶胶-凝胶或硅烷混合在用于将钢层粘合在一起的树脂中。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 形成层压管的方法，包括步骤：
形成至少一部分的管内层；
以溶胶-凝胶涂料涂布第一钢带；
在内层上卷绕该钢带；和
在绕制的钢带上形成外层。
2. 权利要求 1 所述的方法，进一步包括步骤：
以溶胶-凝胶涂料涂布第二钢带；和
在第一钢带的绕制部分上卷绕第二钢带。
3. 权利要求 2 所述的方法，进一步包括在两条绕制的钢带之间形成含树脂层的步骤。
4. 权利要求 3 所述的方法，其中涂布步骤包括形成溶胶-凝胶涂层的步骤和其中形成溶胶-凝胶涂层的步骤包括步骤：
形成含部分反应的金属有机前体的溶液；
水解溶液；和
使溶液凝固。
5. 权利要求 3 所述的方法，进一步包括在溶胶-凝胶中混合铬酸盐的步骤。
6. 形成层压管的方法，包括步骤：
形成至少一部分的管内层；
以硅烷涂料涂布第一钢带；
在内层上卷绕该钢带；和
在绕制的钢带上形成外层。

7. 权利要求 6 所述的方法, 进一步包括步骤:

以硅烷涂料涂布第二钢带; 和

在第一钢带的绕制部分上卷绕第二钢带。

8. 权利要求 7 所述的方法, 进一步包括在两条绕制的钢带之间形成含树脂层的步骤。

9. 权利要求 8 所述的方法, 其中所述树脂为有机树脂, 其中所述硅烷包括 $Y-R-Si-X_3$, 其中 Si 与钢带表面键合, R 为桥接基团, 和 Y 为与树脂相互作用的不可水解有机基团。

10. 形成层压管的方法, 包括步骤:

形成管内衬;

在该内衬上形成具有内和外表面的第一钢层;

使用与树脂混合的粘合促进剂将第二钢层内表面粘合到第一钢层上; 和

在第二钢层上形成外衬。

11. 权利要求 10 所述的方法, 其中粘合促进剂选自溶胶-凝胶和硅烷。

12. 以粘合促进剂涂布带材的方法, 包括步骤:

将带通过洗液;

将带通过漂液以漂去带上的洗液;

将带通过粘合促进剂溶液; 和

干燥带上的粘合促进剂溶液。

13. 以粘合促进剂涂布带材的方法, 包括步骤:

将带通过洗液；
将带通过漂液以漂去带上的洗液；
将带通过气刀除去带上的残液；
将带通过溶胶-凝胶溶液；
将带通过干燥器以干燥带上的溶胶-凝胶； 和
将带通过第二气刀以除去带上过量的粘合促进剂，在带上得到具有预定厚度的粘合促进剂涂层。

14. 一种层压管，包括：

确定管内表面的内衬；

在内衬上形成的第一钢层；

粘合在第一钢层上的第二钢层，其中第一和第二钢层中至少一个钢层在粘合前以溶胶-凝胶涂料进行涂布； 和

第二钢层上的外衬，它确定管的外表面。

15. 权利要求 14 所述的层压管，其中溶胶-凝胶涂料包括部分反应的金属-有机前体。

16. 权利要求 14 所述的层压管，其中溶胶-凝胶涂料包括铬酸盐。

17. 一种层压管，包括：

确定管内表面的内衬；

在内衬上形成的第一钢层；

粘合在第一钢层上的第二钢层，其中第一和第二钢层中至少一个钢层在粘合前以硅烷涂料进行涂布； 和

第二钢层上的外衬，它确定管的外表面。

18. 权利要求 17 所述的层压管，其中硅烷包括：

硅；

可水解基团；和
不可水解有机基团。

19. 一种层压管，包括：

确定管内表面的内衬；

在内衬上形成的第一钢层，第一钢层；

在第一钢层上的包括树脂和纤维填料的中间层；

通过中间层粘合到第一钢层上的第二钢层；和

形成于第二钢层上的外衬，它确定管的外表面。

20. 权利要求 19 所述的层压管，其中中间层包括选自玻璃、碳和芳纶的纤维材料。

21. 权利要求 19 所述的层压管，其中中间层包括短切纤维材料。

22. 权利要求 19 所述的层压管，其中中间层包括连续增强纤维层。

23. 权利要求 22 所述的层压管，其中连续增强纤维层呈选自面网、编织布、带和单丝网状物的形式。

24. 权利要求 19 所述的层压管，其中钢层中至少一个钢层在粘合前以粘合促进剂进行涂布。

25. 权利要求 24 所述的层压管，其中粘合促进剂选自溶胶-凝胶和硅烷。

26. 形成层压管的方法，包括步骤：

形成至少一部分内衬；

在内衬上卷绕第一钢带形成第一钢层；

在第一钢层上形成纤维层；
在纤维层上卷绕第二钢带形成第二钢层； 和
在第二钢层上形成外衬。

27. 权利要求 26 所述的方法，其中形成纤维层的步骤包括形成包含树脂和短切纤维的层的步骤。

28. 权利要求 26 所述的方法，其中形成纤维层的步骤包括在第一钢层上包裹连续增强纤维层的步骤。

29. 权利要求 26 所述的方法，进一步包括将溶胶-凝胶或硅烷涂料施用于至少一个钢带上的步骤。

30. 权利要求 26 所述的方法，进一步包括将溶胶-凝胶或硅烷施用于纤维填料上的步骤。

31. 一种层压管，包括：
确定管内表面的内衬；
在内衬上形成的第一钢层，第一钢层具有外表面；
在第一钢层外表面上的一层玻璃球；
与玻璃球粘合的第二钢层； 和
在第二钢层上形成的外衬，它确定管的外表面。

32. 权利要求 31 所述的层压管，其中玻璃球层包括树脂和溶胶-凝胶或硅烷。

33. 形成层压管的方法，包括步骤：
形成至少一部分内衬；
在内衬上卷绕第一钢带形成第一钢层；

在第一钢层上形成一层玻璃球；
在纤维层上卷绕第二钢带形成第二钢层；和
在第二钢带上形成外衬。

34. 权利要求 33 所述的方法，其中第一钢带具有朝向玻璃球层的外表面和其中第二钢带具有朝向玻璃球层的内表面，此方法进一步包括将溶胶-凝胶或硅烷施用于所说的至少一个表面上的步骤。

35. 权利要求 33 所述的方法，其中形成一层玻璃球的步骤包括步骤：

形成玻璃球、树脂和溶胶-凝胶或硅烷的混合物；和
在第一层上施用所说的混合物。

说 明 书

钢带层压管中钢带的粘合

发明背景

高压导管如输油管和输气管常常以传统的钢管进行建设。这些管线受内压和外压的影响。要求有内压以在管线内传输流体或气体。当管线埋在地下或浸渍在水中时，外压产生于管线上土壤或水的重量。

当钢管具有承受内压和外压所必要的强度时，它们对腐蚀十分敏感。腐蚀环境来源于内部外来介质(如通过管线传输的液体或气体)与钢的接触或外部传导性外来介质与钢的接触。当管道埋在地下时，外部外来介质为土壤；或当管道浸渍在海洋中时，外部外来介质为海水；或当管道沿下水道系统流动或暴露在雨中时，外部外来介质为水。腐蚀降低管道的强度，可导致管道在压力下泄露或破裂。

为了克服这些缺陷，已开发了钢增强复合管。这些管具有以聚合材料涂布的钢壁或嵌入纤维增强复合材料如纤维玻璃树脂体系中的钢壁。涂料或树脂体系通过防止钢与外来介质的接触保护钢免遭腐蚀。钢增强复合管的例子在 Cocks 的专利 No. 4, 351, 364 中已公开，在此通过引用并入本文。其中公开的管为夹在内衬和外衬之间壁结构部分。衬里为富含树脂的玻璃或其它纤维增强层。壁结构部分由三或多个以结构环氧树脂涂布的钢结构增强层制成。管的各个层在芯轴或管卷切机上连续安装，一层覆盖在另一层上。每一衬里层通过成螺旋形卷绕树脂润湿纤维粗纱而形成。每一钢层通过成螺旋形卷绕树脂涂布的钢带而形成。钢层按一层覆盖在另一层上的方式进行绕制。一旦被“绕制”管即固化。这类管通常称之为钢带层压管或“SSL管”。

典型地，在 SSL 管中重叠钢层之间所希望的搭接剪切强度为 1800psi。仅使用一种树脂体系，通过将一个钢层粘合在另一个钢层上是不能达到这样的强度的。为了达到这一强度，在通过卷绕在管中形成钢层前，通常对钢进行喷砂处理。

喷砂在钢上产生机械糙度，使机械/粘合剂的粘合更强。但是，这种粘合在潮湿环境中难以持久。对由使用 EPON 826/IPD 粘合剂粘合的喷砂钢样品组成的搭接剪切样品进行的测试表明在热水中暴露 505 小时后搭接剪切强度损失了 80%。另外，由于表面氧化，喷砂钢表面的老化显著降低了搭接剪切强度。而且，喷砂处理是一个繁重的过程。典型地，对生产规模量的钢带进行喷砂，需要 5000 马力的空气压缩机。由于喷砂的粉尘和噪音特点，也需要特殊的设施。

因此，需要一个将钢带形成层彼此粘合和与 SSL 管衬里粘合的体系，避免对钢带喷砂的需要。

也发现仅以一种树脂相互粘合的钢带层的剥离强度不够。据认为剥离强度不够是由沿形成层的钢带长度方向的粘合厚度差异所致。在生产速度下对树脂粘合厚度的控制一般不是很精确的。

有时在树脂中使用片状玻璃填料以改进钢带之间的剪切强度。典型地，片状玻璃填料占树脂的 5-10wt%。但是，即使使用片状玻璃填料，在生产速度时仍然难以控制钢带之间的粘合厚度，由此导致带剥离强度不够。

与 SSL 管中钢带相互粘合有关的另一问题是在钢带之间树脂基质的破裂，也导致剥离强度降低。进一步的问题是在固化时发生的树脂收缩，也导致钢带之间粘合强度的降低。

SSL 管一般受热湿条件的影响，在钢层之间的粘合在组合模式破坏即剪切/剥落破坏的条件下常常失败。因此，在热湿条件下，钢层之间的粘合保持有效百分数的搭接剪切强度和剥离强度是十分重要的。另外，为了加速 SSL 管的制造过程，希望任何所使用的树脂系统的去堆积时间（即除去在形成粘合层的钢带之间过量树脂所要求的时间）较短以便减少制造时间，由此降低制造成本。

因此，需要一种树脂体系，该体系可允许在生产速度时控制邻接钢带层之间和钢带层与 SSL 管的衬里之间的粘合厚度。另外，需要一种树脂体系，该体系在固化时可增强对破裂生长的阻力，在固化过程中收缩减小。进一步，希望有一种树脂体系，该体系在热湿条件下使 SSL

管的钢带之间的剥离强度和剪切强度得到改进，并使去堆积时间减少。

发明概述

为了改进 SSL 管中钢层之间的搭接剪切强度，使用溶胶-凝胶或有机官能硅烷形式的粘合促进剂涂布形成钢层的钢带。在一个实施方案中，将溶胶-凝胶涂料用作粘合促进剂。溶胶是一种在溶剂、常为醇中含部分反应金属-有机前体（通常金属-醇盐如 $-\text{OSi}(\text{OR})_3$ ）的溶液。R 为非水解有机基团，具有使溶胶-凝胶涂料与环氧或其它有机树脂粘合的官能度。凝胶为一种包含在溶胶中通过反应形成的、其中封闭有连续液相的连续固体骨架的物质。溶胶-凝胶加工包括由溶胶和凝胶制备固体、通常为膜或涂料。典型地，溶胶-凝胶通过水解和凝固溶胶溶液形成。以铬酸盐改性的溶胶-凝胶涂料在热湿环境中提供更好的长期耐久性。

在另一实施方案中，钢带以有机官能或双官能硅烷涂布。有机官能硅烷如 Y-R-Si-X_3 硅烷有两类官能度。硅烷部分 Si 与无机底物即钢键合。在 R、桥基和 Si 之间的键为十分稳定的有机键，而 X、可水解基团和硅烷中的硅原子之间的键为较不稳定的无机键，可被无机底物（钢）和硅原子之间的键取代。

因为 SSL 管粘合钢带形成层在组合模式破坏即剪切/剥落破坏的条件下常常失败，所以希望粘合钢层在热湿条件下保持其搭接剪切强度和剥离强度。为了在优选实施方案中完成这一希望，本发明在用于粘合钢带的树脂中使用连续纤维增强填料。这些填料使得可以控制粘合厚度、改进钢带之间粘合的剪切强度、改进粘合剥离强度和降低树脂基质收缩以及增加树脂基质抗破裂的能力。

典型的连续增强纤维填料由芳纶（kevlar）、碳和玻璃制成。这些纤维优选以面网如无规合成面网如 C-玻璃面网和无规面网、编织布如船带、粗纱带、单方向带和单丝网状物的形式存在。

面网、编织布、带和网状物均为“带”形，即它们为连续层状。因此，可将面网、编织布、带和网状物卷绕在钢层上。在围绕钢带管层

卷绕前，将面网、编织布、带和网状物以适当的树脂进行浸渍。可选择地，在卷绕面网、编织布、带和网状物前将树脂施用于钢带层上或将树脂施用于面网、编织布、带和网状物上。另外，在将树脂施用于绕制的第一钢带层部分前，可以碎纤维或短切纤维代替面网、编织布、带和网状物与树脂按产生高纤维含量的量进行混合。可选择地，可将树脂施用于卷绕钢带和可将碎纤维或短切纤维施用于树脂上。当使用纤维填料时，优选的纤维填料含量在 30 至 70 的体积百分数之间。

在纤维填料中的纤维作为间隔团控制连续钢层间的间隔，进而控制钢层间的粘合厚度，其结果是剥离强度得到改进。

在另一个实施方案中，可以玻璃球（也称为 Zeospheres 或微球）非连续填料代替连续纤维增强填料使用。由于球状，Zeospheres 可在树脂中紧密填装。在用于粘合 SSL 管中钢带的树脂中使用连续纤维增强填料可改进管的操作寿命。可将这些填料用于形成树脂基质，树脂基质用于粘合以粘合促进剂如溶胶-凝胶或硅烷处理的钢带或经喷砂处理的钢带或不以任何方式或形式处理的钢带。

另外，不将粘合促进剂施用于钢带，而可将粘合促进剂混合在用于粘合钢带的树脂中。

附图的简要描述

图 1 描述了在底物和溶胶-凝胶涂层之间形成的 Fe-O-Si 键的示意图。

图 2 为测试结果图，描述了暴露在热水中对以铬-改性溶胶-凝胶涂布的粘合钢带和喷砂钢带的搭接剪切强度的影响。

图 3 描述了四个可水解基团的典型结构式。

图 4 描述了三个不可水解有机基团的典型结构式。

图 5 描述了乙烯基三乙氧硅烷的结构式。

图 6 描述了在有机官能硅烷涂料与环氧化物之间形成桥接的 Si-C 键。

图 7 为以铬酸盐改性溶胶-凝胶涂布的粘合钢带和以有机官能硅烷

涂布的粘合钢带在 230°F 时平均搭接剪切强度的标绘图。

图 8 为暴露在 230°F 热水中不同时间下对不同有机官能硅烷的搭接剪切强度进行比较的条形图。

图 9 为表示在图 7 中进行比较的有机官能硅烷中不同组分的缩写、化学名称和结构式的图表。

图 10 为以粘合促进剂涂布钢带过程的示意图。

图 11 为描述不同管层的钢带层压管的部分侧视图。

图 12 为用于管卷绕工艺中夹紧辊机理的示意图。

图 13 描述了在平行板载荷下时在钢带之间具有连续填料浸渍带和在钢带之间具有 Zeeospheres 的 SSL 管的载荷挠曲曲线的标绘图。

图 14 为在选择树脂填料时对所考虑的不同因素进行比较的图表。

图 15 为对以引入不同填料的树脂粘合和以溶胶凝胶或有机官能硅烷涂布的钢带或喷砂钢带的搭接剪切强度、剥离强度和去堆积时间进行比较的图表。

图 16 为描述暴露在 230°F 的水中不同时间后以有机官能硅烷涂布并使用树脂和不同填料粘合的钢带的搭接剪切强度的条形图。

图 17 为暴露在 230°F 热水中不同时间下对使用不同填料粘合的钢带的剥离强度进行比较的条形图。

详细描述

为了改进 SSL 管中钢层之间的搭接剪切强度，使用溶胶-凝胶或有机官能硅烷形式的粘合促进剂涂布形成钢层的钢带。使用这些粘合促进剂代替对钢带进行喷砂处理。象用于粘合喷砂时的钢带一样，还需要将树脂如 EPON 826 树脂用于粘合钢带。

在一个实施方案中，将溶胶-凝胶涂料用作粘合促进剂。溶胶是一种在溶剂、常为醇中含部分反应金属-有机前体（通常金属-醇盐如 $-\text{OSi}(\text{OR})_3$ 或 $\text{ROSi}(\text{OC}_x\text{H}_{2x+1})_3$ ）的溶液。R 为有机基团，具有使溶胶-凝胶涂料与环氧或其它有机树脂粘合的官能度。凝胶为一种包含在溶胶中

通过反应形成的、其中封闭有连续液相的连续固体骨架的物质。溶胶-凝胶加工包括由溶胶和凝胶制备固体、通常为膜或涂料。典型地，溶胶-凝胶通过水解和凝固溶胶溶液形成。

本发明申请人已经发现，以铬酸盐改性的溶胶-凝胶涂料在热湿环境中提供更好的长期粘合耐久性。典型地，铬酸盐引入底漆中，然后将底漆与溶胶-凝胶溶液混合。

在第一实施方案中，钢带以溶胶-凝胶进行涂布。在另一实施方案中，可将钢带以溶胶溶液进行涂布，溶胶溶液经过水解和凝固在钢带上形成溶胶-凝胶涂料。一旦溶胶-凝胶涂料施用于钢带上或在钢带上形成，Fe-O-Si 键如图 1 所示按次序在底物（钢）和溶胶-凝胶涂料之间形成。溶胶-凝胶涂料和环氧化物如树脂之间的桥接为图 1 所示的 Si-O-R 键。溶胶-凝胶涂料和环氧化物之间的桥接用于粘合由 Si-O-R 键形成的互穿网络（IPN）中的钢。

本发明申请人进一步发现，使用溶胶-凝胶涂料作为喷砂钢带的替代表面处理方式改进了钢带的粘合。例如，在 230°F 下，使用 EPON826/IPD 粘合的铬改性溶胶-凝胶涂布 SSL 管钢带的搭接剪切强度比使用相同树脂非涂布喷砂钢带的搭接剪切强度高约 40%（图 2）。应该注意到，虽然试验是针对以 EPON826/IPD 树脂粘合的样品进行的，但是本发明不局限于以 EPON826/IPD 树脂粘合的钢带，也可使用其它树脂。

通过实验，本发明申请人也发现，如图 2 所示，铬改性溶胶-凝胶涂布并以 EPON826/IPD 树脂粘合的钢带在 230°F 下暴露于热水中 500 小时后的搭接剪切强度约为以相同树脂粘合的喷砂钢带在相同条件下的搭接剪切强度的四倍。

在另一实施方案中，钢带以有机官能硅烷进行涂布。有机官能硅烷如 Y-R-Si-X₃ 硅烷或 Y-(CH₂)_n-Si-X₃ 有两类官能度，即它为双官能硅烷。硅烷部分 Si 与无机底物即钢键合。R 或 (CH₂)_n 桥基与 Si 之间的键合十分稳定，但是 X、可水解基团与硅烷中的硅原子之间的键合为稳定性较差的无机键，可被无机底物（钢）与硅原子之间的键取代。典型的

可水解基团 X 包括但不限于烷氧基、酰氧基、胺、甲氧基、乙氧基和氯。四个可水解基团 X 的典型结构式表示于图 3 中。有机官能基团 Y 为具有官能度的不可水解有机基团，它与典型地用于粘合钢带的有机树脂如环氧化物键合或相互作用。典型的不可水解有机基团包括环氧丙氧基和氨基。一些典型不可水解有机基团的结构式如图 4 所示。有机官能硅烷涂料与环氧化物（例如树脂）之间的桥接为图 6 所示的 Si-C 键。相同基团 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ （乙烯基）与具有图 5 所示的结构式的一些有机官能硅烷如乙烯基三乙氧基硅烷一起形成桥基和有机官能基团。有机官能硅烷在用作粘合促进剂时可改进大量底物的湿/干/热粘合性能。

另外，本发明申请人发现，使用有机官能硅烷代替以铬酸盐改性的溶胶-凝胶进行表面处理在 230°F 下不暴露在热水中时搭接剪切强度提高约 10%，在 230°F 下暴露在热水中 100 小时和 400 小时后搭接剪切强度分别提高约 25% 和 40%，具体如图 7 所示。

典型官能硅烷及其在热湿条件下的相对强度在图 8 中进行了描述。从图 8 中的图表符号可以看出，这些硅烷包含一定百分数的 γ -巯丙基三甲氧基硅烷 (MPS)、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷 (GPS)、 γ -四乙氧基硅烷 (TEOS)、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (APS) 和双-1, 2-(三乙氧基甲硅烷基) 乙烷 (BTSE) 中的一种或多种硅烷。MPS、GPS、TEOS、APS 和 BTSE 的结构式如图 9 所示。

本发明申请人开发了一种能以溶胶-凝胶或有机官能硅烷按高达 50ft/min 的速度对钢带进行涂布的方法。带状钢一般涂上运输油进行发运。本发明方法包括将钢带 11 滚动通过包含洗液的洗槽 10，洗液用于洗涤和除去钢上的油污 (图 10)。然后将钢带滚动通过漂清槽 12，漂清槽 12 包含漂去钢带上洗液的漂液。将钢带滚动通过气刀 14，气刀大体上从钢带上“刮”去诸如漂液之类的任何流体。然后将钢带滚动通过含溶胶-凝胶或硅烷的储罐 16，将钢带浸渍在溶胶-凝胶或硅烷中。从那里引导钢带通过干燥箱 18，溶胶-凝胶或硅烷在干燥箱 18 中干燥在钢带表面上。然后，钢带通过另一气刀 20，气刀 20 从钢带上



“刮”去过量的溶胶-凝胶或硅烷，使在钢带每一表面上的溶胶-凝胶或硅烷层为预定厚度。从那里将钢带滚入辊 22 中并在管卷绕工艺中备用。

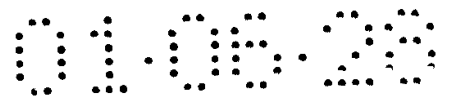
在另一实施方案中，将溶胶-凝胶或有机官能硅烷涂料混合在用于粘合钢带的树脂中。当将溶胶-凝胶或硅烷与树脂混合时，为了在钢带之间得到良好的粘合，钢带应该进行全面的清洗。

因为 SSL 管粘合钢带形成层在组合模式破坏的条件下常常失败，即剪切和剥离失败，所以希望在热湿条件下保持粘合钢层的搭接剪切强度和剥离强度。为了达到此目的，在优选实施方案中，本发明将连续纤维增强填料引入用于粘合钢带和从而粘合钢带层的树脂中。这些填料便于控制粘合厚度，改进钢带间粘合的搭接剪切强度，改进粘合的剥离强度，降低树脂基质的收缩和增加树脂基质抵抗破裂的能力。

典型的连续增强纤维填料由芳纶、碳和玻璃制成。这些纤维优选以面网如无规合成面网如由 Reemay 和 Freudenberg 制造的 C-玻璃面网和无规面网、编织布如船带、粗纱带、单方向带和单丝网状物如由 Marquisette 和 Textie 制造的单丝网状物的形式存在。

使用短切纤维形成面网，短纤维相互重叠，其终端熔融或粘合在一起。C-玻璃面网，例如，由使用淀粉粘结剂粘合在一起的短切玻璃纤维组成。因为纤维熔融粘合在一起，面网行使功能，被认作是连续纤维增强填料。面网一般比由编织纤维形成的编织布花费更少。单丝网状物的价格一般与面网的价格相同。

面网、编织布、带和网状物均为“带”形，即它们为连续层状，为了便利在此统称之称为“连续纤维填料”。因此，可将连续纤维填料卷绕在通过卷绕钢带而形成的第一钢层上。在围绕钢带管层卷绕前，将连续纤维填料以适当的树脂进行浸渍。这可通过在管制造地点以树脂浸渍或通过得到预浸渍形式的连续纤维填料，即通过得到已以适当树脂预浸渍的连续纤维填料来完成。可选择地，在卷绕连续纤维填料前将树脂施用于钢带层上或将树脂施用于绕制的连续纤维填料上。连续纤维填料的纤维填料含量典型地处于纤维和树脂组合总体积的 30 至 70



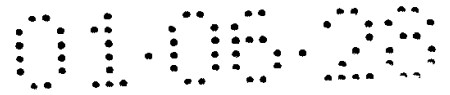
% 范围之间。但是，优选纤维填料高含量，例如，处于 30 至 70% 之间这一范围中较高一端的纤维填料含量或更高含量。

纤维用作间隔团控制连续钢层之间的间隔，从而控制钢层之间的粘合厚度，其结果是剥离强度得到改进。以树脂浸渍的连续纤维填料可与钢层同时高速缠绕，在保持整个钢层上粘合厚度一致的同时，使生产速度更高(因为卷绕过程不必因在钢带之间施用树脂而停止)。

在一个优选实施方案中，浸渍过的连续纤维填料与形成 SSL 管的钢带同时缠绕在芯轴 42 上 SSL 管的内衬 40 上。优选地，SSL 管内衬、钢带、浸渍过的连续纤维填料和外衬相对同时地进行卷绕。例如，在形成含三个钢层的 SSL 管时，首先在芯轴上卷绕内衬。在卷绕内衬 40 时，开始在内衬绕制部分上卷绕第一钢带 44，随后在第一钢带 44 的绕制部分上卷绕第一浸渍连续纤维填料 46，再在第一连续纤维填料 46 的绕制部分上卷绕第二钢带 48，接着卷绕第二浸渍连续纤维填料 50，再卷绕第三钢带 52，然后在第三钢带 52 的绕制部分上卷绕管外衬 54。在这方面，在图 11 中，当卷绕沿芯轴长度按箭头 56 表示的方向进行时，对管的整个厚度进行卷绕。为了改进卷绕工艺，预先处理钢带成螺旋形卷绕。

在卷绕管的过程中，使用夹紧辊在绕制钢带上施用法向力以便除去形成邻接钢层的钢带之间或钢带与管衬之间的过量树脂从而更好地控制粘合厚度。由夹紧辊施用的法向力导致在钢带下面的过量树脂从钢带的自由边缘除去。此外，由夹紧辊施用的法向力通过产生更高的表面接触载荷增强了树脂与钢带之间或树脂与钢带上的粘合促进剂涂料之间的粘合。

整个 SSL 卷绕过程可如图 12 所示自动进行。其中，第一钢层 78 通过在形成于心轴上的衬里上面卷绕钢带而形成。然后，将连续纤维填料 70 通过含树脂的浸渍槽 74 从转筒 72 中拉出(图 12)。再将浸渍过的连续纤维填料在用于形成管的心轴 76 上成螺旋形卷绕。第二钢带 78A 在覆盖于心轴上的浸渍过的连续纤维填料上成螺旋形卷绕，钢带从转筒 79 中拉出。



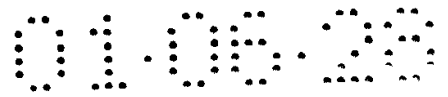
在优选实施方案中，使用自动化过程在芯轴上按滞后次序同时缠绕多重钢带。换言之，首先开始卷绕第一钢带，然后卷绕第二钢带等等。例如，如图 12 所示，可将钢带 78 从转筒 79 中抽出并可从另一钢带 78A 从转筒 79A 中抽出。在这一点上，可在单个行程中卷绕整个管，由此减少形成管所要求的时间。在形成 SSL 管的过程中，本发明申请人同时卷绕来自四个不同转筒的四条钢带。本发明申请人现在正计划同时使用来自十个不同转筒的十条钢带卷绕管。

当将每一钢带卷绕在芯轴上浸渍过的连续纤维填料上时，将夹紧辊 80 用于在每一钢带上施加法向力 82。典型地，该辊与力臂 84 相连，力臂延长至芯轴上面的位置以便使辊对绕制的钢带施加法向力。力臂与环绕支点 86 的夹具 85 中枢连接。力臂可往复运动以便将夹紧辊移至芯轴上面的位置。力臂可为气动、液压驱动或电动。垂直构件 88 也与夹具上的支点 86 中枢连接。圆筒 90 的前部 92 固定在构件 88 上以便圆筒 90 处于与力臂 84 相对平行的位置。圆筒 90 的后部 94 与力臂的后部 96 连接。一旦辊位于芯轴上面，圆筒 90 即缩进，导致力臂 84 转动(在图 12 逆时针方向)和辊对钢带施加法向力。

不使用上述机理，可使用预定重量的辊作为夹紧辊以提供必需的法向力。可预先确定辊本身的重量或可将重量分开加至辊上。

在另一实施方案中，在将树脂施用于绕制的第一钢带层部分之前，可以短切纤维或碎纤维代替连续纤维填料按产生高纤维含量的量与树脂混合。可选择地，可将树脂施用于绕制的钢带和可将碎纤维或短切纤维施用于树脂上。

因为纤维本身可承担载荷，将纤维填料加入树脂中改进了 SSL 管的钢带层之间的剥离强度和剪切强度。另外，高纤维含量降低了收缩，因此在固化过程中树脂中产生的收缩应力改进了树脂的粘合强度。此外，使用纤维填料改进了抗钢带层之间树脂中裂纹生长的能力。本质上，纤维导致裂纹生长停止。裂纹会在树脂中生长直至抵达裂纹会停止的纤维处。裂纹可在树脂的另一部分生长且在抵达另一纤维处时又停止生长。这种现象可参见图 13，描述了按 ASTM D2001 标准在平行



板载荷下变形作为 SSL 管载荷的函数的标绘图。可以看出，管承担载荷直至裂纹在填充量 100 处产生。当裂纹随载荷生长时，载荷降至填充量 102。在填充量 102 时，裂纹生长被纤维阻止，样品又开始承担载荷至填充量 104 处。另一裂纹在填充量 104 处开始生长，载荷降至填充量 106 处。在填充量 106 处，裂纹生长停止，样品又开始承担载荷。

在另一实施方案中，以玻璃球、也称之为 Zeeoshperes 或微球、不连续填料代替连续纤维增强填料使用。Zeeoshperes 典型地由陶瓷材料制成，形状象球形。Zeeoshperes 可以是中空或实芯的，由 3M 和 Zeelan 工业公司生产。

由于其球形形状，Zeeoshperes 可以在树脂中紧密填装。优选地，以 Zeeoshperes 填充的树脂应包括约 7.5wt% 的 Zeeoshperes。在实验室测试中，使用 Zeeoshperes 改进在热条件下（即 230°F 的温度）钢带之间的剪切强度。不过，由以填充 Zeeoshperes 的树脂粘合的钢带形成的 SSL 管的负载能力比由使用以树脂浸渍的连续纤维增强填料粘合的钢带形成的 SSL 管的负载能力低（图 13）。可从图 13 中看出，添加 Zeeoshperes 也改进了树脂基质抗裂纹生长的能力。当使用以 Zeeoshperes 填充的树脂时，粘合厚度可通过使用刮板进行控制。在将含 Zeeoshperes 涂料的树脂施用于钢带后，使用刮板将过量的树脂除去。也可使用夹紧辊控制粘合厚度和改进粘合的质量。

除了在热条件下粘合剥离强度和搭接剪切强度和在潮湿条件下保持搭接剪切强度的粘合性能因素外，本发明申请人发现了在选择树脂填料中需要考虑的其它重要因素。这些因素是：(1) 树脂去堆积时间，即除去钢带间过量树脂以使粘合强度最大所需的时间；(2) 填料使用的难易度；和 (3) 填料的成本。去堆积时间和填料使用的难易度影响了 SSL 管的生产，如果去堆积时间很长和/或填料很难使用，生产 SSL 管的时间和成本会花得太多。图 14 对编织布、单丝网状物、无规合成面网和 Zeeoshperes 填料的这些相关因素进行了比较。通过测试得到表中的数据。

从图 14 可以看出，使用单丝网状物可使树脂去堆积时间很短。不过，在潮湿条件下，与单丝网状物形成的粘合的剪切强度下降很大。无规合成面网在上面的诸因素方面取得很好的总体平衡，在热条件下具有很高的剥离强度和很高的剪切强度，在潮湿条件下适度地保持剪切强度，提供平均去堆积时间，易于使用，成本适中。编织布与无规合成面网有相同的操作特性，但是树脂去堆积时间很长，材料成本很高。Zeeoshperes 趋于具有很低的剥离强度。

在用于粘合 SSL 管中钢带的树脂中使用连续纤维增强填料可改善管的操作寿命。这些填料可用于形成树脂基质，树脂基质用于粘合以粘合促进剂如溶胶-凝胶或硅烷处理的钢带或被喷砂的钢带或不以任何方式或形式进行处理的钢带。

本发明申请人发现粘合促进剂如溶胶-凝胶或有机官能硅烷与此处所述的填料一起组合使用在热湿操作条件下改进了粘合剪切强度和剥离强度。本申请人进行试验得到的结果在图 15 中进行了描述，可以看出当钢带以溶胶-凝胶进行处理时，在 230°F 下 Zeeoshperes 作为填料并入的钢带间粘合搭接剪切强度增加；当钢带以硅烷进行处理时，在 230°F 下 Zeeoshperes 作为填料并入的钢带间粘合搭接剪切强度甚至进一步增加。进一步，在热湿条件下剪切强度保持也从 230°F 下暴露于水中 505 小时后的 560psi 增加到当钢带分别以溶胶-凝胶和硅烷处理时，230°F 下露于水中 820 小时后的 2360psi 和 3280psi。

以有机官能硅烷涂布并使用 G-800 型 Zeopheres、Freudenberg 723020 面网或 Reemay 型面网粘合的钢带在 230°F 下暴露于水中不同时间下的搭接剪切强度的比较如图 16 所示。从图 16 可以看出，如图 16 所示，甚至暴露在热水下，使用 Reemay 或 Freudenberg 面网显著地增加了粘合的剥离强度，且增加的树脂去堆积时间可以接受。

虽然本发明通过其多个实施方案进行了描述和解释，应认为并不受此限制，因为可在下文的权利要求书整个范围内进行某些改变和修改。

说明书附图

图1

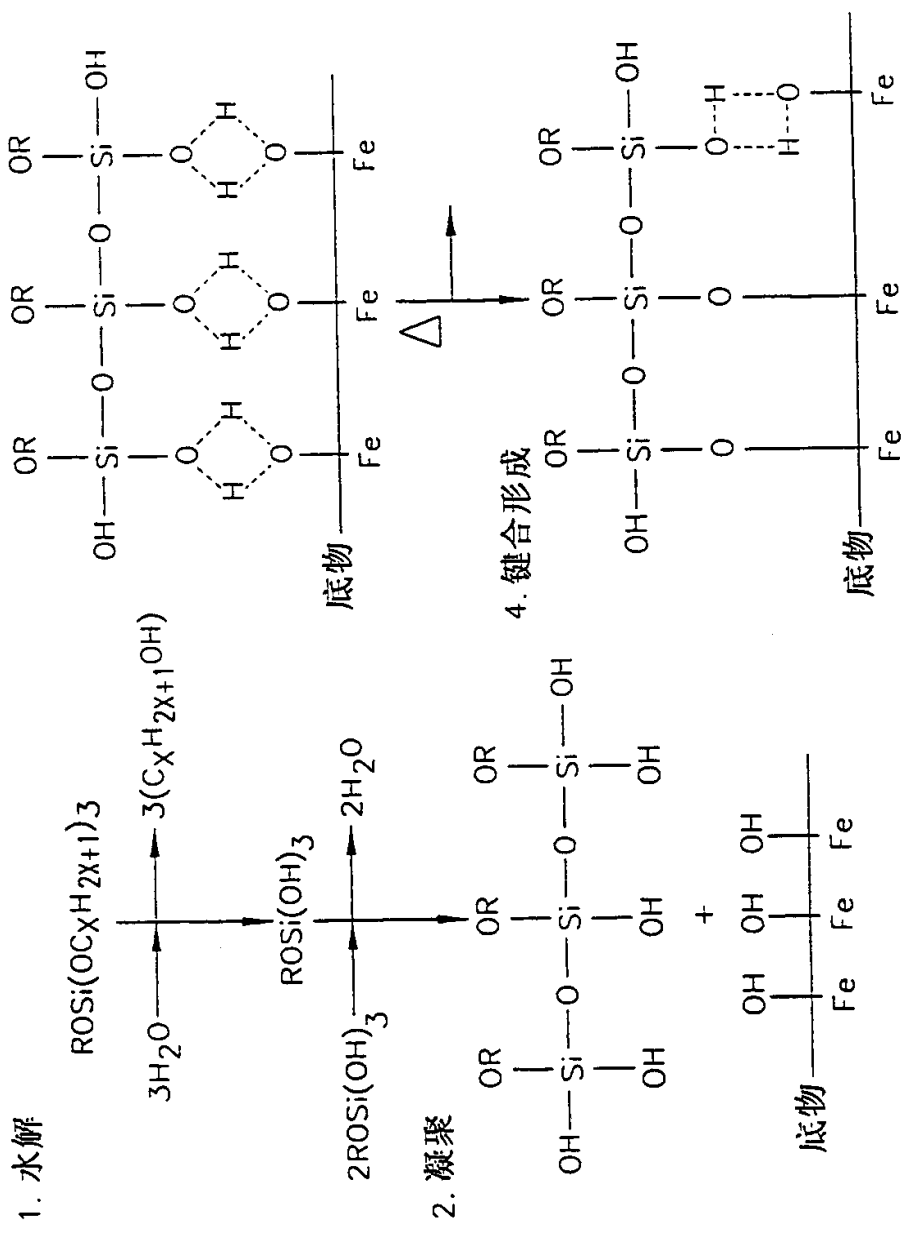


图2 暴露在热水中对在喷砂或溶胶-凝胶涂布的M190钢上的 IPDA-固化的EPON826的搭接剪切强度的影响

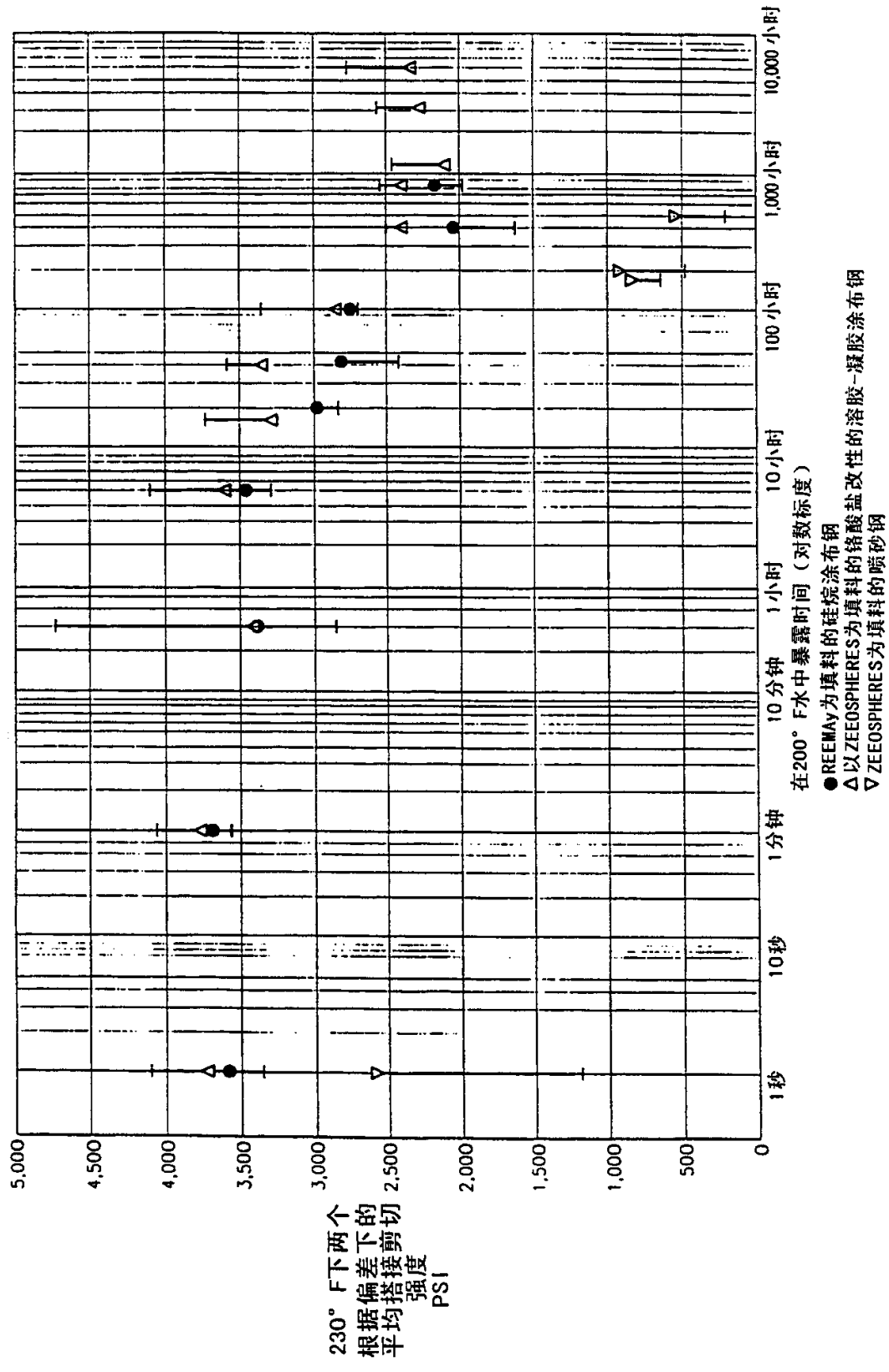


图3

X-基团的例子

- (a) -Cl
- (b) -OCH₃
- (c) -OC₂H₅
- (d) -OCH₂CH₂OCH₃
- (e) -OCH₂CH₃

图4

Y-基团的例子

- (a) -C₂H₅
- (b) -CH₂=CH-
- (c) -CH₂=C^{CH₃}-C^O-O
- (d) -OCH₂CHOCH₂
- (f) -NH₂

图5

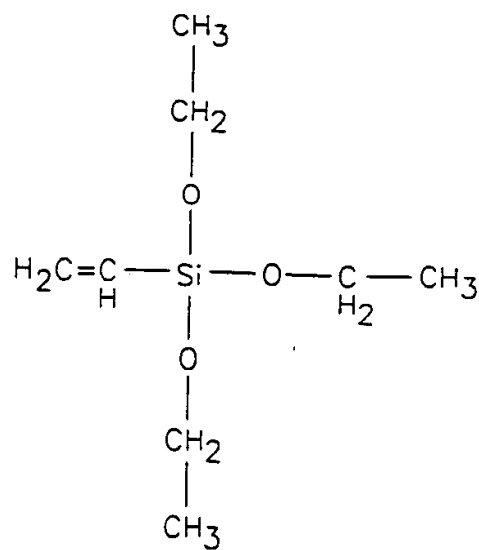


图6

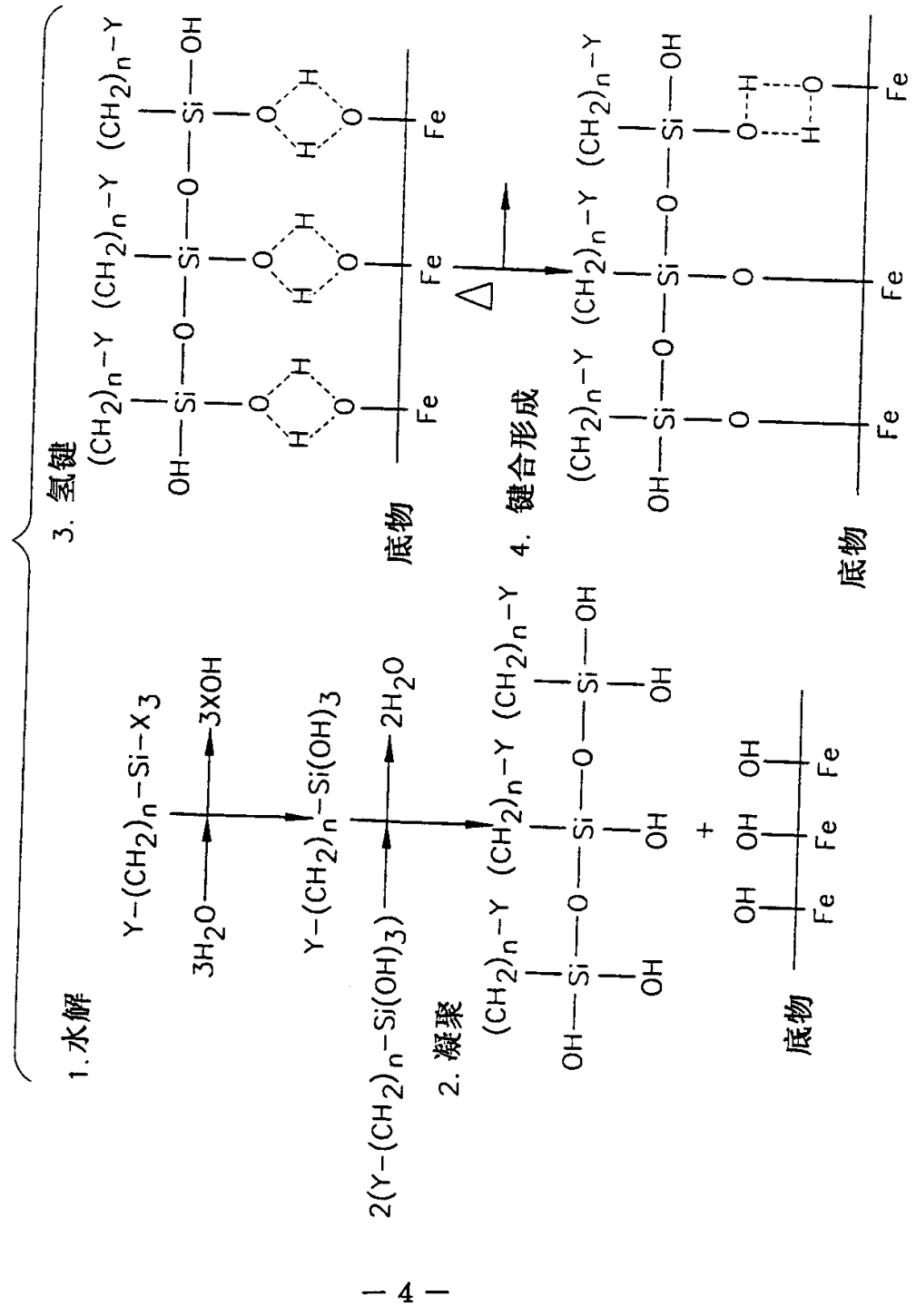


图7

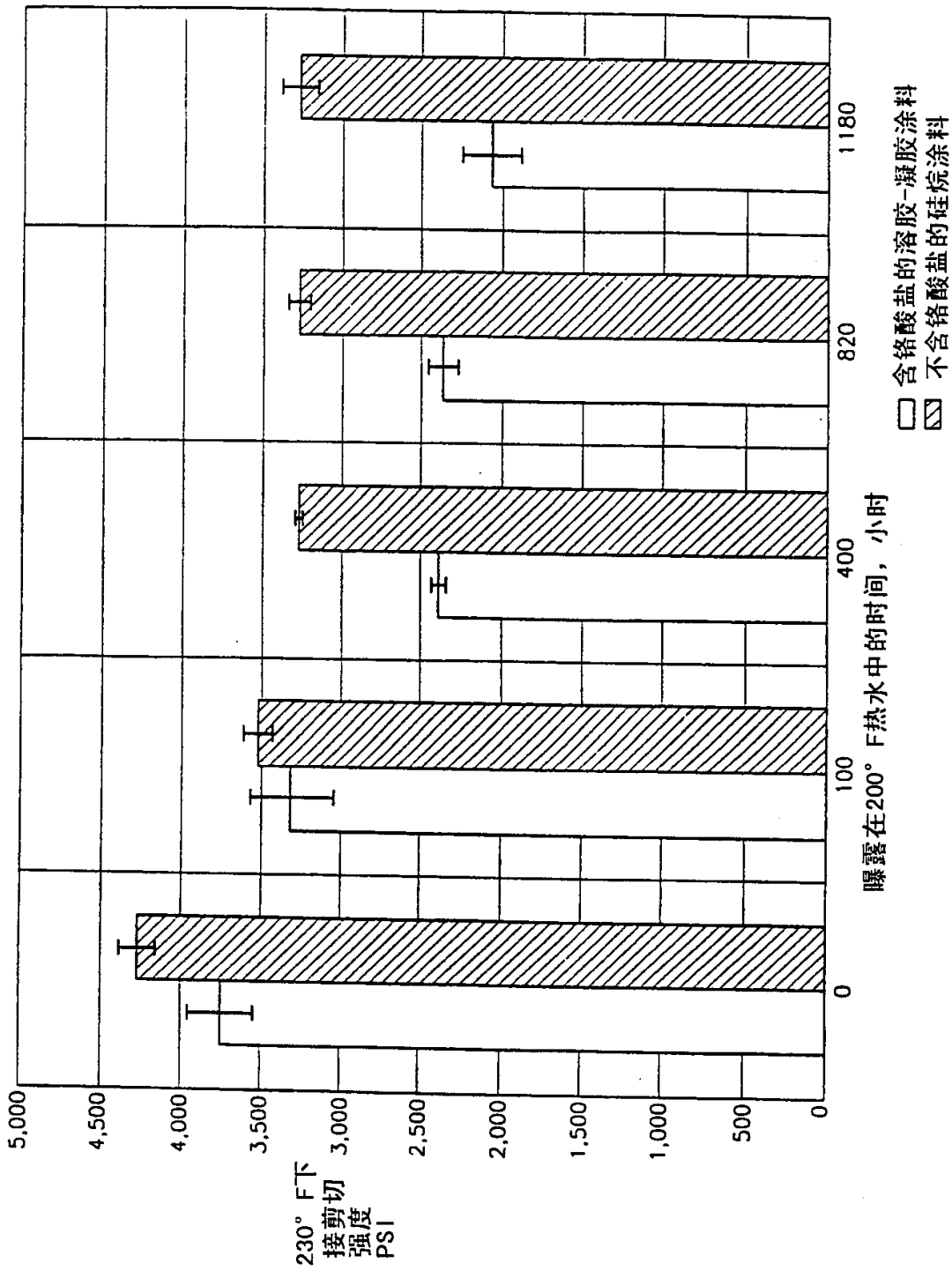


图8

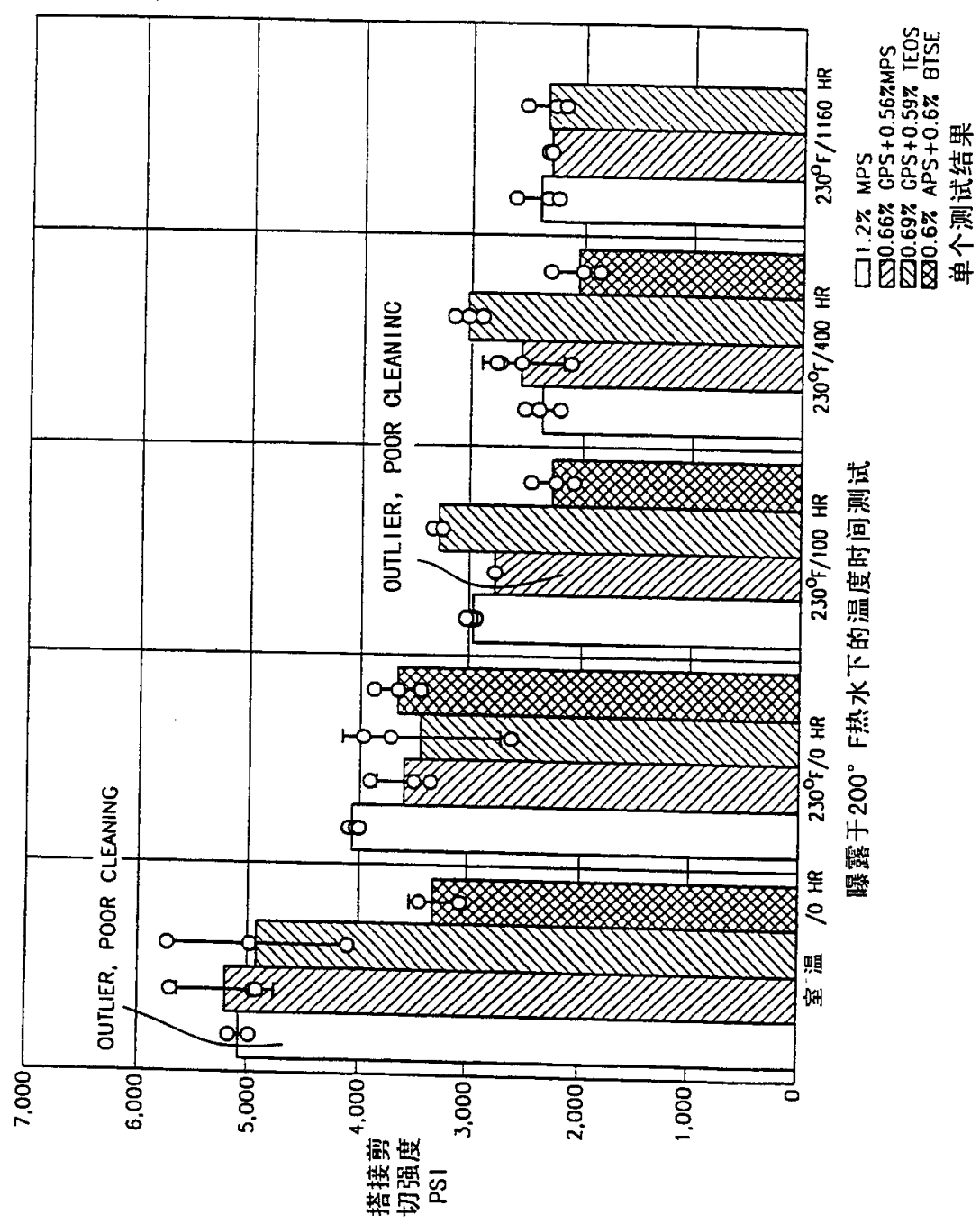


图9

缩 写		化 学 名		结 构 式	
MPS		γ -巯丙基三甲氧基硅烷		$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
GPS		γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷		$(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
TEOS		四乙氧基硅烷		$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	
APS		γ -氨丙基三乙氧基硅烷		$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	
BTSE		双-1, 2-(三乙氧基甲基硅烷基)乙烷		$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	

0 3 3

图10

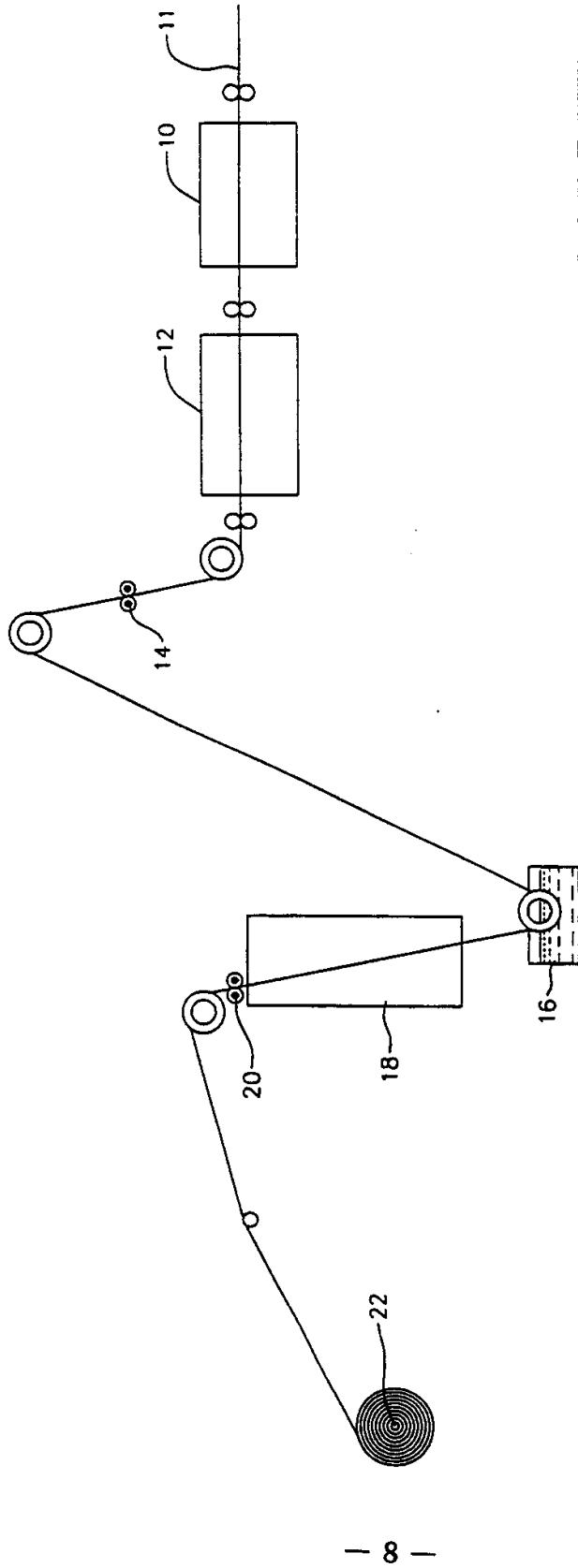
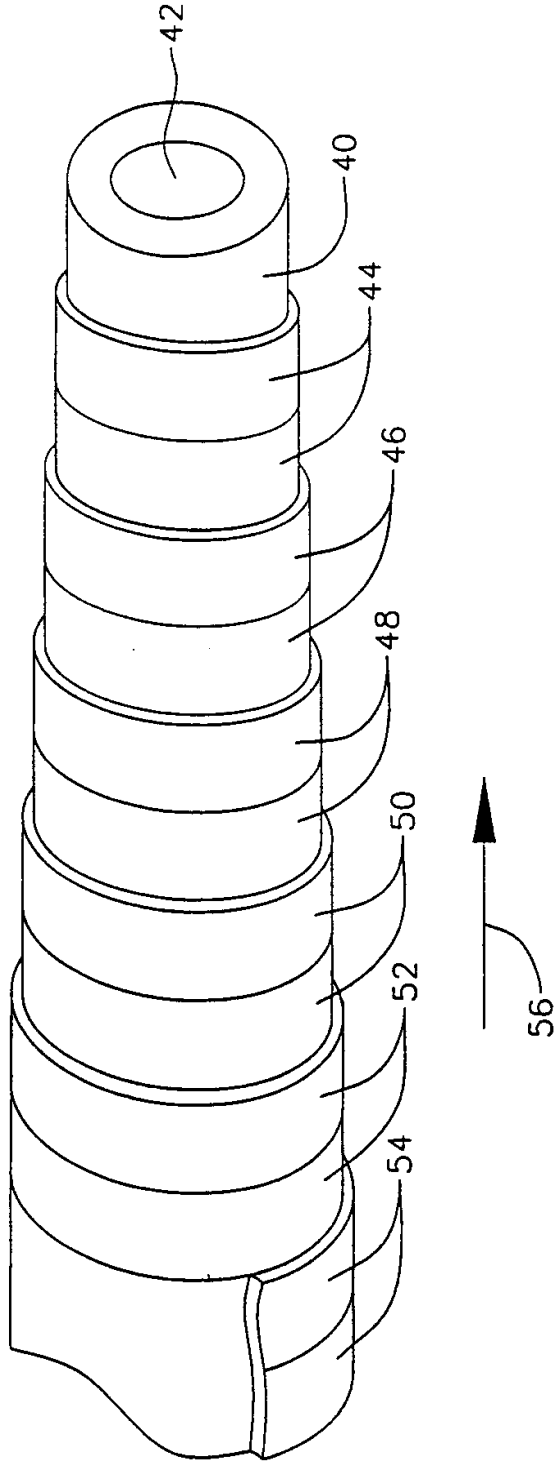


图11



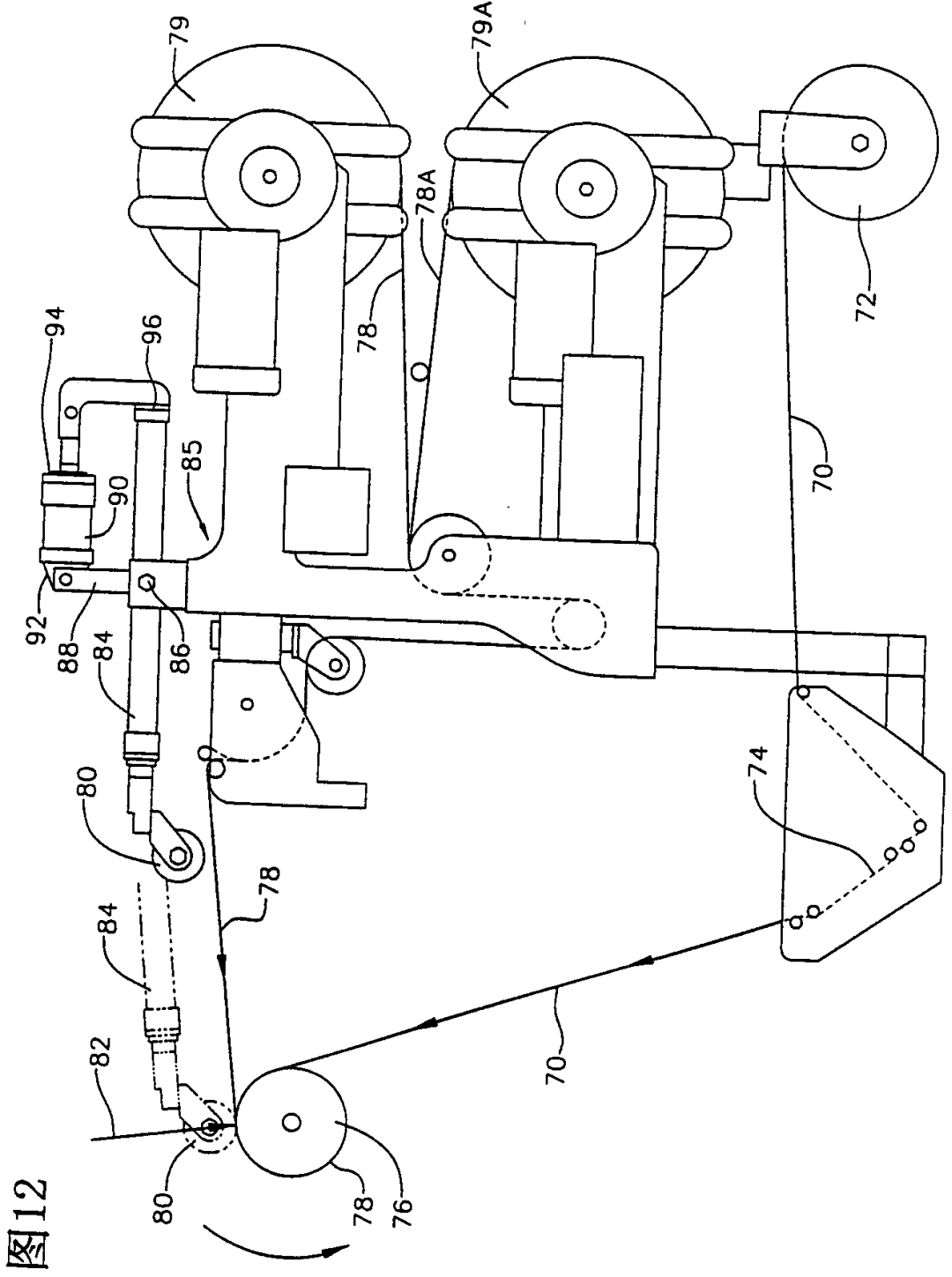


图12

图13

根据ASTM D2001在平行板载荷中SSL管的载荷-变形曲线

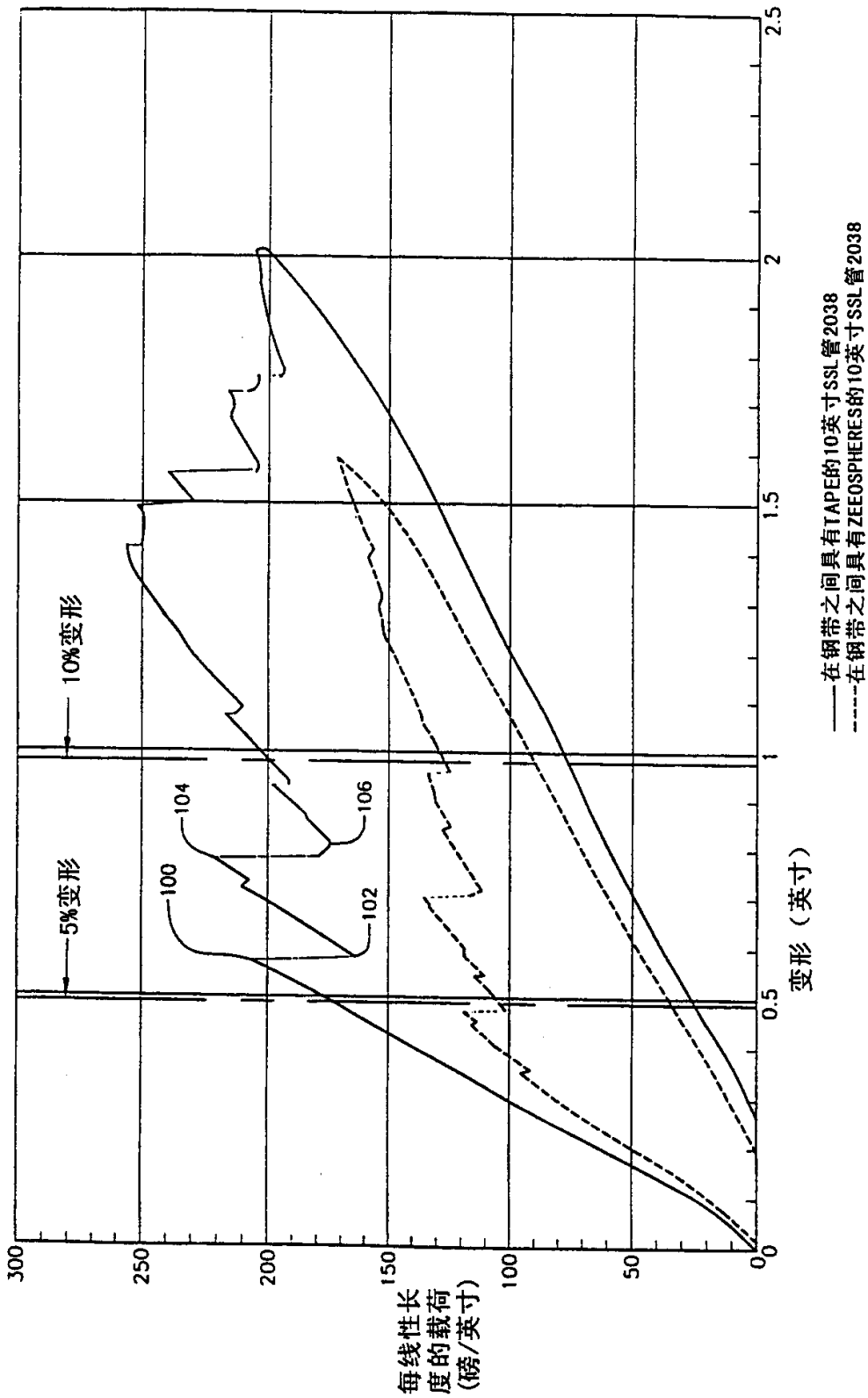


图14

填料材料种类	操作因素			生产因素		材料成本
	230° F的原始搭接剪切强度	暴露在热水中后的搭接剪切强度保持	剥离强度	树脂去堆积时间	是否易于应用	
ZEEOSPHERES	高	高	低	短	不是	低
编织布	中	中	高	长	是	高
单丝网状物	高	低	中	短	可以	中
无规合成面网	高	中	高	中	是	中

图15

表面处理	填料材料	230° F的搭接剪切强度 (PSI)		剥离强度	去堆积时间(秒)
		初始	在热水中暴露后		
喷砂	ZEEOSPHERES	2640	560 (505 小时)	-	-
	ZEEOSPHERES	2750	2360 (820 小时)	19 lb/LF	9
溶剂-凝胶	REEMAY	3270	2080 (400 小时)	93 lb/LF	25
	FREUDENBERG LD	3250	1470 (400 小时)	158 lb/LF	25
硅烷	ZEEOSPHERES	4320	3280 (820 小时)	-	-
	REEMAY	3626	2160 (820 小时)	-	-
	FREUDENBERG LD	3260		-	-

图16 使用以新鲜溶液机器蘸涂钢的以有机官能硅烷涂布M190钢上的IPDA-固化EPON 826的搭接剪切强度

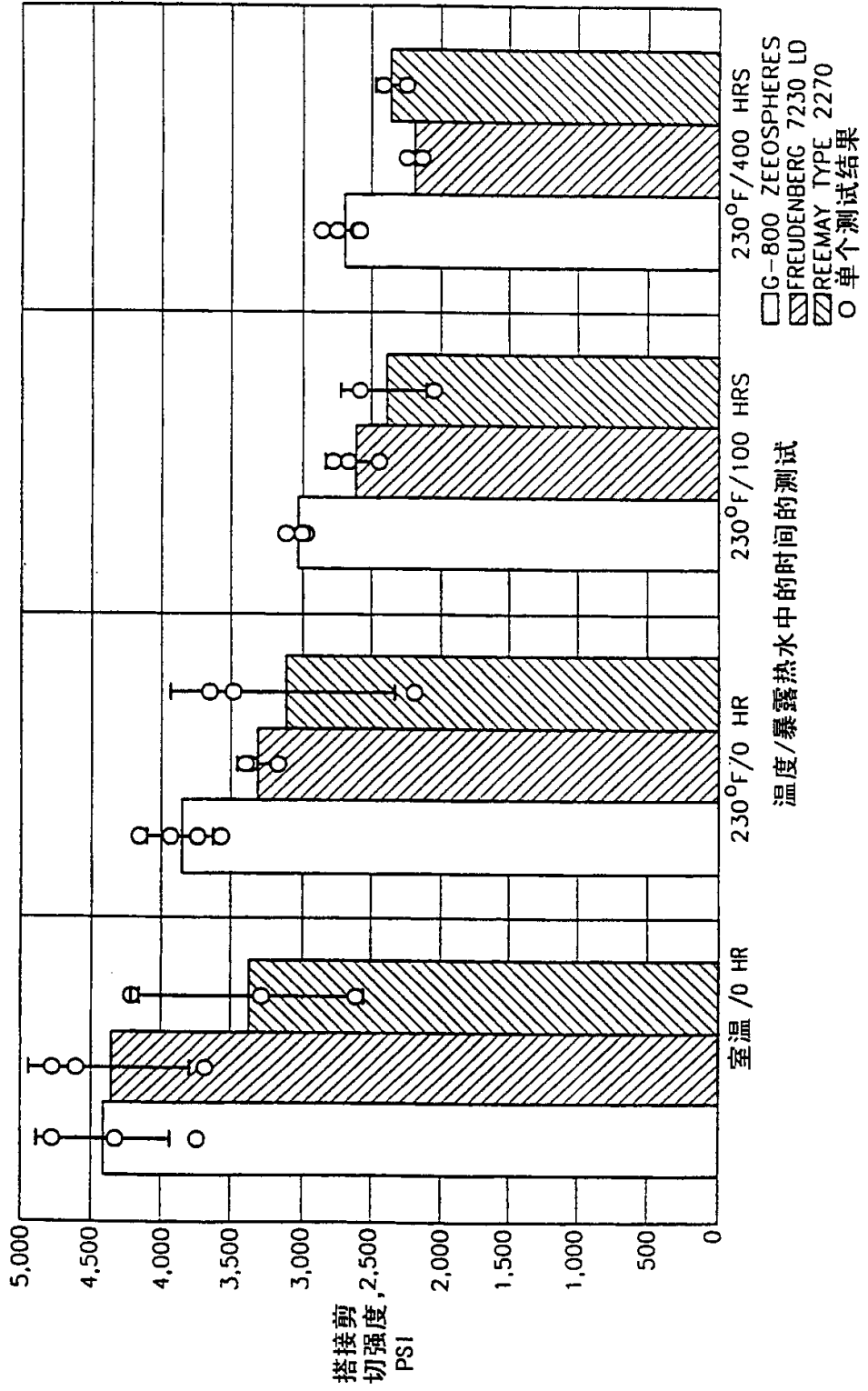


图17

