



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105003405 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201510270534. 0

H02N 11/00(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 08. 01

(30) 优先权数据

61/678, 340 2012. 08. 01 US

61/784, 126 2013. 03. 14 US

(62) 分案原申请数据

201380051372. 0 2013. 08. 01

(71) 申请人 德克萨斯州大学系统董事会

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 李娜 C·S·海恩斯 M·D·利玛

M·容 德 安德雷德 S·方 J·欧

M·E·科兹洛夫 F·高科泰普

O·高科泰普 D·徐 R·H·鲍曼

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 余颖 朱黎明

(51) Int. Cl.

F03G 7/06(2006. 01)

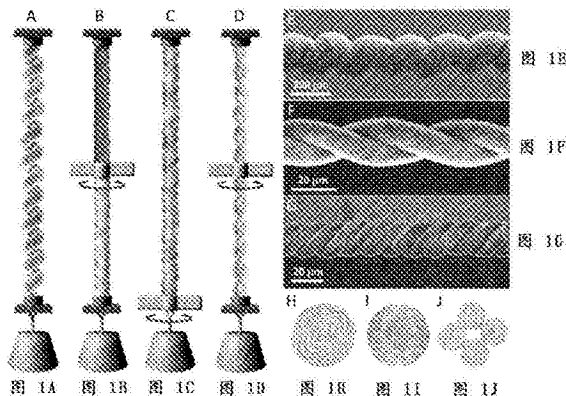
权利要求书5页 说明书42页 附图24页

(54) 发明名称

卷曲和非卷曲加捻纳米纤维纱线及聚合物纤维扭转和拉伸驱动器

(57) 摘要

包括捻纺纳米纤维纱线或插捻聚合物纤维的驱动器(人造肌肉)在经电、光、化学、热、通过吸收或通过其它方式供能时产生扭转和/或拉伸驱动。这些人造肌肉利用非卷曲或卷曲纱线并且可为纯的或包括客体。还描述了包括这些人造肌肉的设备。



1. 一种非电化学驱动器,包括:

(a) 第一驱动捻纺纳米纤维纱段,其包括纳米纤维和可操作以通过选自加热、暴露于辐射、暴露于化学品或化学品混合物及其任何组合的变化过程,经受体积的重大变化的驱动纱线客体;

(b) 与所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段直接或间接耦合的第一附件,其中

(i) 所述非电化学驱动器可操作以提供选自拉伸驱动、扭转驱动、拉伸驱动和扭转驱动的同时可用组合及其任何组合的驱动;

(ii) 所述第一附件可操作以使得能够利用所述驱动,其中所述驱动至少部分由所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段产生。

2. 一种制造非电化学驱动器的工艺,选自:

(i) 包括以下步骤的工艺

(a) 通过向选自(1)包含定向纳米纤维的未加捻纳米纤维纱线;(2)定向纳米纤维带;和(3)会聚以产生捻纺纱线的定向纳米纤维带的纳米纤维阵列插捻,生产捻纺纳米纤维纱线;

(b) 通过使所述驱动纱线客体或其前体渗入所述捻纺纱线中,引入驱动纱线客体或其前体;和

(c) 形成包含可操作以通过选自加热、暴露于辐射、暴露于化学品或化学品混合物及其任何组合的变化过程,经受体积的重大变化的驱动纱线客体的驱动捻纺纳米纤维纱线,和

(ii) 包括以下步骤的工艺

(a) 形成选自(1)定向纳米纤维带和(2)会聚成纱线的定向纳米纤维带的纳米纤维阵列;

(b) 通过使驱动纱线客体或其前体沉积在所述纳米纤维阵列上,引入驱动纱线客体或其前体;

(c) 向所述纳米纤维阵列插捻以形成纳米纤维纱线,其为(1)包含可操作以通过选自加热、暴露于辐射、暴露于化学品或化学品混合物及其任何组合的变化过程,经受体积的重大变化的驱动纱线客体的驱动捻纺纳米纤维纱线,或(2)可转化为包含可操作以通过选自加热、暴露于辐射、暴露于化学品或化学品混合物及其任何组合的变化过程,经受体积的重大变化的驱动纱线客体的驱动捻纺纳米纤维纱线的前体捻纺纳米纤维纱线。

3. 根据权利要求1所述的非电化学驱动器或根据权利要求2所述的工艺,其中

(a) 加热设备与第一驱动捻纺纳米纤维纱段可操作地连接,用于电加热所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段;

(b) 所述驱动纱线客体可操作以在受所述加热设备加热时,经受体积的重大变化,并且

(c) 所述加热设备可操作用于选自周期性加热、非周期性加热及周期性加热和非周期性加热的加热。

4. 根据权利要求1所述的非电化学驱动器和根据权利要求2所述的工艺,其中

(a) 所述非电化学驱动器为扭转驱动器;并且

(b) 所述第一附件为选自桨叶和扭杆臂的第一扭转附件。

5. 根据权利要求4所述的非电化学驱动器或根据权利要求4所述的工艺,其中

(a) 所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段大体上充满驱动纱线客体,并且

(b) 所述非电化学驱动器进一步包括至少一种装置以产生所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段的扭转,其中所述装置选自(1)使得电加热所述驱动纱线客体成为可能的电线接头,(2)可操作以使得所述驱动纱线客体的光热加热或所述驱动纱线客体的光反应的至少一种成为可能的辐射源和辐射途径,(3)用于驱动纱线客体的可操作以使得所述纱线客体的化学暴露成为可能的化学源和化学途径,和(4)其组合。

6. 根据权利要求4所述的非电化学驱动器或根据权利要求4所述的工艺,进一步包括具有第一末端和第二末端的第二区段,其中

(a) 所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段具有第一末端和第二末端,

(b) 所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段的第二末端与所述第二区段的第一末端连接,

(c) 所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段的第一末端与所述第二区段的第二末端扭转拴系以阻止扭转,并且

(d) 使得至少一个扭转附件靠近所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段的第二末端与所述第二区段的第一末端之间的机械接头。

7. 根据权利要求6所述的非电化学驱动器或根据权利要求6所述的工艺,其中所述第二区段大体上不驱动并且可操作以用作扭簧。

8. 根据权利要求6所述的非电化学驱动器或根据权利要求6所述的工艺,其中所述第二区段为第二驱动捻纺纳米纤维纱段,其包括驱动纱线客体并且驱动以在所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段的第二末端与所述第二区段的第一末端之间的接头处,提供与所述第一驱动纳米纤维纱段在该接头处提供的相同方向的扭转。

9. 根据权利要求1所述的非电化学驱动器或根据权利要求2所述的工艺,其中

(a) 所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段为选自单股纱线、双股纱线和四股纱线的纱线,

(b) 所述双股纱线中的每一股或所述四股纱线中的每一股具有相同的插捻方向,并且

(c) 将这些股合股在一起的捻向与所述双股纱线和所述四股纱线中每一股的捻向相反。

10. 根据权利要求1所述的非电化学驱动器或根据权利要求2所述的工艺,其中所述纳米纤维包括具有足够导电性以使得使用电致焦耳加热的电热驱动成为可能的电子导电纳米纤维。

11. 根据权利要求1所述的非电化学驱动器或根据权利要求2所述的工艺,其中所述纳米纤维选自多壁碳纳米管、少壁碳纳米管、单壁碳纳米管或具有足够大的纳米管直径以致其已经塌陷成带,石墨烯纳米带的少壁纳米管、其衍生物及其组合。

12. 根据权利要求1所述的非电化学驱动器或根据权利要求2所述的工艺,其中所述纳米纤维包括通过静电纺纱工艺制成的纳米纤维。

13. 根据权利要求1所述的非电化学驱动器或根据权利要求2所述的工艺,其中所述驱动纱线客体选自石蜡、聚乙二醇、长链脂肪酸、有机旋转晶体、硅橡胶、钯及其组合。

14. 根据权利要求1所述的非电化学驱动器或根据权利要求2所述的工艺,其中所述驱动纱线客体能够在驱动期间以选自在不同固相之间、在固态和液态之间及其组合的方式转化。

15. 根据权利要求1所述的非电化学驱动器或根据权利要求2所述的工艺,其中

(a) 所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段卷曲,并且

(b) 所述第一捻纺纳米纤维纱线在大体上整个纱线长度上包括驱动纱线客体。

16. 根据权利要求 1 所述的非电化学驱动器或根据权利要求 2 所述的工艺, 其中

(a) 所述非电化学驱动器可操作以同时提供高度可逆的扭转和拉伸驱动,

(b) 所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段大体上充满所述驱动纱线客体,

(c) 所述驱动纱线客体可操作以通过所述变化过程, 可逆性经受体积的重大变化,

(d) 所述非电化学驱动器受拉伸载荷并且能够改变长度并且包括下面的至少一种:

(1) 拴系在第一区段末端以大体上防止在所述第一区段末端的平移和转动, 并且支撑沿着所述纱段长度, 连接在远离所述系绳的位置的桨叶或扭杆, 并且包括不可操作以在驱动期间完全由固态变为液态的固体驱动纱线客体的驱动捻纺卷曲或非卷曲单股纳米纤维纱段或驱动捻纺双股纳米纤维纱段,

(2) 包括驱动纱线客体并且拴系在所述第一末端以大体上防止在所述第一末端的转动并且在第二末端与用作扭簧的大体非驱动元件的第一末端连接的驱动捻纺卷曲或非卷曲单股纳米纤维纱段或驱动捻纺双股纳米纤维纱段, 其中拴系大体非驱动元件的第二末端以防止第二末端转动, 其中所述两条末端系绳之一阻止平移, 并且其中桨叶或扭杆臂连接在所述驱动纳米纤维纱线和所述大体非驱动元件之间的接头附近,

(3) 均包括所述驱动纱线客体的两个机械连接的捻纺双股驱动纳米纤维纱段, 其中:

(i) 所述两个机械连接的双股纱段的每一个中每一单股具有相同的捻纱方向, (ii) 所述双股纱段的每一个均具有相反的捻纱捻向和纱线合股捻向, (iii) 所述第一机械连接的双股纱段中的捻纱方向与所述第二机械连接的双股纱段的捻纱方向相反, (iv) 拴系所述双股纱段离所述两个机械连接的双股纱段之间的接头最远的末端以防止扭转, (v) 这些末端系绳之一阻止末端平移, 并且 (vi) 桨叶或扭杆臂连接在所述两个机械连接的双股纱段之间的机械接头处或附近。

17. 根据权利要求 1 所述的非电化学驱动器或根据权利要求 2 所述的工艺, 其中

(a) 通过选自 (1) 静电纺纱, (2) 从碳纳米管林得到碳纳米管, (3) 从由浮动催化生成的碳纳米管形成的气凝胶得到碳纳米管, (4) 来自纳米纤维于液体中的分散物的溶液纺丝, (5) 解压定向多壁碳纳米管提供定向石墨烯纳米带, 和 (6) 在定向碳纳米管上为一种材料制模的方法直接或间接生产定向纳米纤维。

18. 根据权利要求 1 所述的非电化学驱动器或根据权利要求 2 所述的工艺, 其中

(a) 对具有高孔隙体积分数的低捻或假捻纳米纤维纱线进行引入所述驱动纱线客体或其前体的步骤, 并且

(b) 所述工艺进一步包括使用附加加捻以为所述驱动捻纺纳米纤维纱线提供预定的插捻状态。

19. 根据权利要求 1 所述的非电化学驱动器或根据权利要求 2 所述的工艺, 其中所述驱动捻纺纳米纤维纱线为卷曲、热驱动捻纺纳米纤维纱线, 其通过选自 (a) 插入假捻度或比无客体的纳米纤维纱线进行纱线卷曲所需更少的捻度, (b) 使熔融聚合物或未硬化聚合物树脂渗入所述无客体的纱线中, (c) 插入足以引起所述渗透纱线进行纱线卷曲的捻度, 和 (d) 固化所述聚合物或硬化所述聚合物树脂的方法制成。

20. 根据权利要求 1 所述的非电化学驱动器或根据权利要求 2 所述的工艺制成的非电化学驱动器, 其中所述驱动器为包括可操作以提供选自拉伸驱动、扭转驱动、拉伸驱动和扭

转驱动的同时可用组合及其任何组合的驱动的非电化学驱动器的驱动器,其中所述非电化学驱动器包括

(a) 第一驱动捻纺纳米纤维纱段,其包括纳米纤维和可操作以通过选自加热、暴露于辐射、暴露于化学品或化学品混合物及其任何组合的变化过程,经受体积的重大变化的驱动纱线客体;和

(b) 与所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段直接或间接耦合的第一附件,其中所述第一附件可操作以使得能够利用所述驱动,其中所述驱动至少部分由所述第一驱动捻纺纳米纤维纱段产生。

21. 根据权利要求 20 所述的非电化学驱动器或根据权利要求 20 所述的工艺制成的非电化学驱动器,其中

(a) 所述驱动传感器可操作以利用归因于驱动纱线客体高度可逆的体积变化的驱动,并且

(b) 所述驱动使得能够获得选自以下的信息:(1) 要显示的或用于控制目的的不断变化的温度或化学暴露值,(2) 呈显示形式记录或用于控制目的温度极值,或(3) 已经超出要以显示方式计数或用于控制目的特定温度下限或上限的倍数。

22. 根据权利要求 20 所述的非电化学驱动器或根据权利要求 20 所述的工艺制成的非电化学驱动器,其中

(a) 所述驱动传感器可操作以整合暴露效应,

(b) 所述驱动传感器可操作以利用归因于驱动纱线客体很大程度上不可逆的体积变化的驱动,并且

(c) 所述驱动传感器可操作以使得进行选自整合所述温度暴露或化学品暴露的效应的过程成为可能并且使得显示这种整合效应或用于控制目的成为可能。

23. 根据权利要求 1 所述的非电化学驱动器或根据权利要求 2 所述的工艺,其中所述驱动器通过由下列之一可操作地引起的温度变化热供能:(i) 环境温度变化,(ii) 电加热引起的温度变化,和(iii) 电磁辐射引起的加热。

24. 一种物品,其包括非电化学驱动器,其中

(a) 所述非电化学驱动器可操作以提供选自拉伸驱动、扭转驱动、拉伸驱动和扭转驱动的同时可用组合及其任何组合的驱动;

(b) 所述非电化学驱动器包括根据权利要求 1、3-22 或 23 所述的非电化学驱动器或根据权利要求 2-22 或 23 所述的工艺制成的非电化学驱动器;并且

(c) 所述物品选自(i) 热、光或化学驱动的纺织品或编织物,(ii) 用于打开和关闭百叶窗或窗帘以调节光透射或气流的热驱动或光驱动的机械装置,(iii) 用于医疗设备或玩具的热或光驱动机械传动装置,(iv) 热或光驱动的大型或微型泵、阀门传动装置或流体混合器,(v) 用于打开和关闭电路或打开和关闭锁的热驱动机械继电器,(vi) 用于高度灵敏的电化学分析物分析的旋转电极的热驱动扭转传动装置,(vii) 用于光学设备的热或光驱动机械传动装置,(viii) 用于光学设备,打开和关闭快门,使镜头或灯光扩散器平移或旋转,提供改变柔性镜头焦距变化的变形,或使显示器上的像素旋转或平移以在显示器上提供变化图像的热或光驱动传动装置,(ix) 提供触觉信息的热驱动机械传动装置,(x) 为外科医生手套中的触觉设备或盲文显示器提供触觉信息的热驱动机械传动装置,(xi) 用于智能表

面,使得表面结构能够变化的热或光驱动机械传动系统,(xii)用于外骨骼、假肢或机器人的热驱动机械传动系统,(xiii)用于为人形机器人提供逼真面部表情的热驱动机械传动系统,(xiv)用于温度敏感性材料,响应于环境温度打开和关闭通风孔或改变孔隙率的热驱动智能包装,(xv)响应于环境温度、由光热加热产生的温度或光反应打开或关闭阀门的热或光驱动机械系统,(xvi)控制太阳能电池相对于太阳方向的取向的热或光驱动机械传动装置,(xvii)光驱动的微型装置,(xviii)使用环境温度的变化或由光热加热产生的温度变化产生作为电能采集的机械能的热或光热驱动能量采集器,(xviii)热驱动的贴身衣服,其中使用热驱动以便于进入所述衣服,(xix)用于提供可调节顺应性的热驱动设备,其中通过电热驱动提供所述可调节顺应性,(xx)热或光驱动的平移或旋转定位器,(xxi)化学驱动的医疗设备,和(xxii)经热、通过化学吸收或通过捕获传感过程的能量以机械驱动的化学反应供能的驱动传感器。

## 卷曲和非卷曲加捻纳米纤维纱线及聚合物纤维扭转和拉伸 驱动器

[0001] 相关申请案的交叉引用

[0002] 本申请要求2012年8月1日提交的,标题为“Coiled And Non-Coiled Nanofibers Yarn Torsional And Tensile Actuators”的美国专利申请序列号61/678,340和2013年3月14日提交的,标题为“Coiled And Non-Coiled Twisted Nanofiber Yarn And Polymer Fiber Torsional And Tensile Actuators”的美国专利申请序列号61/784,126的优先权,所述专利申请为本发明的所有人共同拥有。这些专利申请特此以引用的方式整体并入用于所有目的。

[0003] 政府利益

[0004] 本发明受政府支持在空军科学研究处授予的批准号FA9550-09-1-0537和FA9550-12-1-0211、空军授予的批准号AOARD-10-4067和海军研究办公室授予的MURI批准号N00014-08-1-0654下进行。政府具有本发明的某些权利。本发明还受来自韦尔奇基金会(Robert A. Welch Foundation)的批准号AT-0029的支持。

### 技术领域

[0005] 适当拴系的捻纺纳米纤维纱线和加捻纤维提供了高度可逆的电、光、热或化学驱动的扭转或拉伸驱动,无需液体或固体电解质存在。归因于纱线或纤维过捻或合股的纱线卷曲或纤维卷曲,显著地增加了驱动器拉伸冲程,与充满在驱动期间改变尺寸的客体的纱线一样。

[0006] 发明背景

[0007] 已经探索了将电、化学、热或光子能转化为机械能的驱动器材料和机制一个世纪。然而,人类在复制天然肌肉的奇妙特性中几乎没有成功,这意味着最先进的假肢、外骨骼和人形机器人均缺乏迫切需要的能力。

[0008] 对于如此多与碳纳米管根本不同的驱动器而言,可能尚未描述其它材料。已探明的电供能和燃料供能的纳米管驱动器提供百分之几的驱动器冲程和高于天然肌肉上百倍的应力产生。已经证明大冲程气动纳米管驱动器在纳米管薄板中使用电化学气体生成。在其它研究中,纳米管已经用作电极或添加剂以大大地改变其它驱动材料-如电介质、离子导电、光敏、形状记忆和液晶聚合物的反应。

[0009] 下面提供了这些不同类型的基于碳纳米管的驱动器的实例。两个纳米管之间的静电吸引和排斥用于基于悬臂的纳米镊子[P. Kim, C. M. Lieber, Science 286, 2148-2150 (1999)]及机械开关和逻辑元件[T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. -L. Cheung, C. M. Lieber, Science 289, 94-97 (2000); V. V. Deshpande, H. -Y. Chiu, H. W. Ch. Postma, C. Mikó, L. Forró, M. Bockrath, Nano Letters 6, 1092-1095 (2006)]。从宏观的角度看,电供能[R. H. Baughman 等, Science 284, 1340-1344 (1999); U. Vohrer, I. Kolaric, M. H. Haque, S. Roth, U. Detlaff-Weglikowska, Carbon 42, 1159-1162 (2004); S. Gupta, M. Hughes, A. H. Windle, J. Robertson, J. Appl. Phys. 95, 2038-2042 (2004)]

和燃料供能 [V. H. Ebron 等, *Science* 311, 1580–1583 (2006)] 的碳纳米管驱动器提供百分之几的驱动器冲程和高于天然肌肉上百倍的应力产生。已经证明的大冲程气动纳米管驱动器在纳米管薄板中使用电化学气体生成 [G. M. Spinks 等, *Advanced Materials* 14, 1728–1732 (2002)]。具有有机聚合物的碳纳米管复合材料提供光敏 [S. V. Ahir, E. M. Terentjev, *Nature Materials* 4, 491–495 (2005)]、形状记忆 [H. Koerner, G. Price, N. A. Pearce, M. Alexander, R. A. Vaia, *Nature Materials* 3, 115–120 (2004)] 和机电 [S. Courty, J. Mine, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Europhysics Letts.* 64, 654–660 (2003)] 驱动器。先前的工作还已证明聚合物填充的未加捻碳纳米管纱线作为热供能形状记忆材料的用途, 但是未实现可逆驱动 [P. Miaudet 等, *Science* 318, 1294–1296 (2007)]。在其它工作中, 已经将分散的碳纳米管或纳米管薄板用于电加热热驱动材料以提供悬臂偏转 [A. T. Sellinger, D. H. Wang, L. -S. Tan, R. A. Vaia, *Adv. Mater.* 22, 3430 (2010) ; L. Chen, C. Liu, K. Liu, C. Meng, C. Hu, J. Wang, S. Fan, *ACS Nano* 5, 1588 (2011) ; 和 Y. Hu, W. Chen, L. H. Lu, J. H. Liu, C. R. Chang, *ACS Nano* 4, 3498 – 3502 (2010)]。对于上述碳纳米管人造肌肉以及任何类型的先前技术人造肌肉而言, 存在较多限制。这些限制包括反应慢、低冲程或力生成、循环寿命短、驱动器反应滞后、使用电解质或操作的温度范围狭窄 – 并且在大多数情况下, 包括这些和其它限制的组合 (如能量转换效率低)。

[0010] 已经研发了基于碳纳米管人造气凝胶薄板的人造肌肉, 其可以在先前技术的肌肉不可以操作的极端温度 (接近 0K 至 1900K 以上) 下操作。其在一个方向上提供了可超过  $4 \times 10^4\%$  /s 和 250% 的冲数和冲程并且产生比相同重量和长度的天然肌肉高 30 倍以上的力 [A. E. Aliev 等, *Science* 323, 1575–1578 (2009) 和 A. E. Aliev 等, PCT 国际申请 WO 2010/019942A2 (2010)]。不幸的是, 这些碳纳米管肌肉通常使用成千上万伏的外加电压并且在厚度方向上不能成比例以提供可以支撑重载荷的肌肉。

[0011] 电化学供能的多壁碳纳米管 (MWNT) 纱线肌肉 [J. Foroughi 等, *Science* 334, 494–497 (2011)] 可按长度产生比基于形状记忆合金 [A. C. Keefe, G. P. Carman, *Smart Mater. Struct.* 9, 665–672 (2000)]、铁电陶瓷 [J. Kim, B. Kang, *Smart Mater. Struct.* 10, 750–757 (2001)] 或导电聚合物 [Y. Fang, T. J. Pence, X. Tan, *IEEE/ASME Trans. Mechatronics* 16, 656–664 (2011)] 的先前扭转肌肉大上千倍的转动。捻纺驱动纱线可在 1.2s 内使桨叶加速到 590 转 / 分钟 [J. Foroughi 等, *Science* 334, 494–497 (2011)] 并按纱线重量提供与大型电动机的重量能力相似的扭矩和机械发电。然而, 这些优点付出了代价。因为驱动由电化学双层电荷注入期间离子流入产生的纱线体积变化引起, 系统整体重量性能因需要电解质、反电极和设备包装而降低, 这样向驱动器增加了比驱动纱线重得多的重量。液体电解质也限制了操作温度和电压以及驱动速率和配置可能性。

[0012] 在一些发明实施方案中, 本发明通过将固体客体材料用于纱线中引起产生拉伸和扭转驱动的体积变化, 消除了对电解质、反电极和专用包装的需要。如本文所使用, 术语“拉伸驱动”指不管驱动器在驱动步骤期间在长度方向上是伸长还是缩短, 驱动器在长度方向上的驱动。在混合纳米管肌肉中, 捻纺纳米管将这种驱动客体限制呈固体和熔融状态, 并且提供了使得扭转驱动和更强的拉伸驱动成为可能的机械强度和螺旋几何形状。纱线驱动器结构将设计为使扭转或拉伸驱动达到最大限度。可逆驱动将经电、光或化学供能。



[0013] 此外,用本发明的实施方案,申请人已经提供了对高循环寿命、大冲程和高速率扭转和拉伸人造肌肉的示范,其:

[0014] (1) 仅包含作为驱动元件的纯或混合捻纺纳米管纱线。

[0015] (2) 不需要电解质或反电极并且在低电压下工作。

[0016] (3) 可经电、化学、和光供能。

[0017] (4) 提供两百万个以上的可逆扭转驱动周期,其中混合纱线肌肉使转子以平均 11,500 转/分钟旋转。该转速比我们先前对电化学碳纳米管肌肉证明的高 20 倍并且比先前基于形状记忆合金、铁电陶瓷或导电聚合物的肌肉高 20,000 倍以上。

[0018] (5) 按肌肉重量产生 (a) 比先前的电化学扭转肌肉高 5 倍并且 (b) 比大型电动机稍高的重量扭矩。

[0019] (6) 按 1,200 次循环/分钟提供 3% 拉伸收缩,超过 140 万次循环。

[0020] (7) 肌肉收缩期间提供 27.9kW/kg 平均功率密度,这比天然骨骼肌肉高 85 倍。包括驱动和驱动逆转的时间在内,证明了为 4.2kW/kg 的收缩功率密度,这是常见内燃机功率重量比的 4 倍。

[0021] (8) 证明了为 10% 的最大拉伸收缩。

[0022] (9) 虽然以上 (3)-(8) 的示范是对于其中捻纺纳米管主体限制了体积膨胀客体的混合肌肉而言,但是本发明的申请人还证明了经电热加热至灼热温度的纯捻纺纳米管纱线的扭转和拉伸驱动。这些纯肌肉在没有其它高做功量驱动器可以继续存在的极端温度下提升重载荷的同时提供了 7.3% 拉伸收缩。

[0023] (10) 示范包括扭转电机、收缩肌肉和捕获传感过程的能量以机械驱动的传感器。

[0024] 与先前技术纳米纤维纱线肌肉相比,使用复杂的卷曲纤维几何形状显著地增强了驱动器性能。

[0025] 在一些发明实施方案中石蜡由于热稳定性高、转变宽度和温度可调、与相变和热膨胀相关的体积变化大及其润湿碳纳米管的能力,在碳纳米管纱线中用作典型客体。这种蜡已受到长期研究并且在商业上用作热或电热供能驱动器 [E. T. Carlen, C. H. Mastrangelo, Journal of Microelectromech. Syst. 11, 165 (2002)]。通过将驱动蜡限制在碳纳米管纱线的纳米孔隙内,申请人已经避开了传统液压和外部加热系统并且直接使用肌肉样几何形状,其中高表面/体积及导热性和导电性提高了响应速率并且螺旋几何形状使得扭转和拉伸收缩均成为可能。

[0026] 在一些其它发明实施方案中,向普通聚合物纤维,如用于钓鱼线和缝纫线的高强度聚乙烯和尼龙,应用插捻和任选纤维卷曲,以便获得提供扭转驱动、拉伸驱动或其组合的高性能人造肌肉。和纳米纤维纱线发明实施方案一样,(1) 因为驱动不需要电化学过程,所以也消除了对电解质、反电极和专用包装的需要,并且 (2) 对于加捻和卷曲聚合物纤维而言,可逆驱动可经电、光、热或化学供能。

[0027] 对于加捻和卷曲聚合物纤维而言,成本和性能均提供了主要优势。虽然形状记忆金属的金属丝可产生巨大应力和大冲程并且在电热驱动期间提供快速收缩,但是这些人造肌肉非常昂贵 - 流行的高性能 NiTi 金属丝花费约 \$1400/ 磅和 \$1.50/m。相反,市售可得为聚合物肌肉前体的聚合物纤维不贵 (通常 ~ \$2.50/ 磅),并且将商用纤维转化为人造肌肉所需的工艺 (插捻和任选并入导体) 也不贵。

[0028] 同样,竞争形状记忆金属驱动器很重并且因为即使施加的载荷恒定时,驱动也取决于循环中的先前史,所以提供了使其难以精确控制的滞后驱动。热供能的形状记忆聚合物纤维和聚合物填充的未加捻碳纳米管纤维可提供巨大冲程和收缩做功量 [P. Miaudet 等, Science 318, 1294-1296 (2007)],但是提供了很大程度上不可逆的驱动。有机导电聚合物的电化学驱动纤维也提供了大冲程,但是可循环性差并且需要电解质密封系统,这增加了系统重量和成本。发明实施方案将消除所有这些问题。

[0029] 发明概述

[0030] 本发明包括用作人造肌肉以产生扭转和 / 或拉伸驱动的捻纺纳米纤维纱线和插捻聚合物纤维。

[0031] 本发明进一步具有包括捻纺纳米纤维纱线和加捻聚合物纤维,在经电、光、热、化学、通过吸收或通过其它方式供能时产生扭转和 / 或拉伸驱动的驱动器(人造肌肉)。这些人造肌肉利用非卷曲或卷曲纱线或聚合物纤维并且可为纯的或包括客体。本发明还包括包括这些人造肌肉的设备。

[0032] 前文已经相当广泛地概述了本发明的特征和技术优势,以便可更好地理解下面对本发明的详述。下文将描述本发明另外的特征和优势,其形成了本发明权利要求的主题。本领域中的技术人员应意识到,公开的概念和特定实施方案可能易于用作修改或设计其它结构以实现本发明相同目的的基础。本领域中的技术人员还应认识到,这种等效构造未脱离所附权利要求中所规定的本发明的精神和范围。

[0033] 还应理解,本发明在其应用方面并不限于以下描述中阐述的或附图中说明的构造详情和组件排列。本发明能够进行其它实施方案并且以各种方式实践和执行。同样,应理解本文采用的措辞和术语是为了描述而不得视为限制。

[0034] 附图简述

[0035] 为了更全面地理解本发明及其优势,现参考下面连同附图一起所做的描述,其中:

[0036] 图 1A-1D 对于纳米纤维纱线,显示:两端拴系、完全渗透的纯手性纱线(图 1A);两端拴系、下半部渗透的纯手性纱线(图 1B);一端拴系、完全渗透的纯手性纱线(图 1C);和两端拴系、完全渗透的异手性纱线(图 1D)的拉伸载荷和任选桨叶位置。纯手性纱线为具有一种手性的纱线(在纱线捻度和卷曲捻向之间可不同)而异手性纱线为其中不同区段具有相反手性的纱线。描绘的纱线分别经卷曲、非卷曲、四股和双股。箭头指示热驱动期间观察到的桨叶旋转方向。红色和绿色纱线末端附件为系绳,意味着其阻止末端转动-红色附件也阻止平移。

[0037] 图 1E-1G 对于碳纳米管纱线而言为经石蜡完全渗透的纯手性卷曲纱线(图 1E)、纯双股纱线(图 1F)和纯四股纱线(图 1G)的扫描电子显微镜(SEM)显微图。

[0038] 图 1H-1J 为费玛(Fermat)(图 1H)、双阿基米德(dual-Archimedean)(图 1I)和客体渗透的四股费玛纱线(图 1J)的图解。

[0039] 图 2A(对于图 1A 的构造而言)显示了对于初始直径为  $130\ \mu\text{m}$ 、插入捻度为约 4,000 转/m(按前体薄板堆栈的长度)并且施加的应力为 6.8MPa 的两端拴系、卷曲、纯手性、双阿基米德纱线而言,测得的拉伸驱动应变对石蜡渗透之前(黑色)和之后(红色)的温度的依赖性的图表。插图:对于初始直径为  $16\ \mu\text{m}$ 、捻度约 20,000 转/m 并且施加的应力

为 4.8MPa 的非卷曲费玛纱线而言,石蜡渗透之前(黑色)和之后(红色)的相应驱动数据。封闭和开口符号分别对于递增和递减温度而言。

[0040] 图 2B(对于图 1A 的构造而言)显示了对于初始直径为  $115\ \mu\text{m}$  并且插入捻度为  $\sim 4,000$  转/m 的两端拴系、纯的、卷曲、纯手性、双阿基米德碳纳米管纱线而言,在真空中收缩期间电热拉伸驱动应变和做功量根据施加的电功率的图表。插图:对于这种纱线而言的拉伸驱动与估计温度(左)和提升 10g 载荷的灼热纱线的照片。封闭和开口符号分别对于递增和递减温度而言。

[0041] 图 3A-3D(对于图 1A 的构造而言)显示了对于两端拴系、纯手性、石蜡填充的碳纳米管纱线而言,电热拉伸驱动的图表。图 3A 中的数据显示了对于在 50% 占空比,受 18.3V/cm、20Hz 方波电压驱动,同时提升提供 14.3MPa 应力的载荷的具有约 25,000 转/m 捻度的  $11.5\ \mu\text{m}$  直径、卷曲费玛纱线而言,拉伸驱动应变与 1,400,000 次可逆循环后的时间。图 3B 显示了图 3A 的纱线施加 109MPa 应力,在 3% 占空比,受 15ms、32V/cm、周期为 500ms 的方波电压脉冲驱动时的拉伸驱动。图 3C 显示了对于具有不同水平的插入捻度的  $150\ \mu\text{m}$  直径、双阿基米德纱线而言,通过焦耳加热 (0.189V/cm) 产生的稳态拉伸驱动和收缩做功(分别为黑色和蓝色数据点)的应力依赖性。图 3D 显示了图 3C 的纱线按前体薄板堆栈长度,插入捻度为 3,990 转/m,支撑 5.5MPa 拉伸应力并且受脉冲持续时间为 50ms 且周期为 2.5s 的 15V/cm 方波驱动时的拉伸应变与时间。

[0042] 图 4A-4C 显示了对于两端拴系、石蜡渗透的碳纳米管纱线的电热扭转驱动的图表。图 4A(对于图 1B 的构造而言)显示了对于 3.9cm 长、半渗透的纯手性费玛纱线(直径为  $10\ \mu\text{m}$  并且捻度为约 22,000 转/m),使用 50% 占空比和 41MPa 施加载荷,用 15Hz、40V/cm 方波电压激发时每分钟的平均转数与循环次数。图表上的每个点表示循环 120 次的平均速度。插图:一个完整循环的旋转角度和转速与时间。循环近 200 万次,平均转速为约 11,500 转/分钟。图 4B 显示了在使用图 4A 中的纱线,但是利用更重的桨叶时,对于不同拉伸载荷而言根据施加的电功率每分钟的平均转数。插图:对于 51.5MPa 应力而言的旋转角度和速度与时间。平均速度为 7,600 转/分钟。图 4C(对于图 1D 的构造而言)显示了对于按堆栈长度,插入捻度为约 3,000 转/m 的  $100\ \mu\text{m}$  直径、6.4cm 长、完全渗透、异手性、双阿基米德纱线而言,静扭矩与施加的电功率。插图:用于扭矩测量的 Greco-Roman 弹射器构造(下)和显示贴到蜡渗透纱线表面的石蜡片的熔融温度的照片(左上)。

[0043] 图 5 显示了对于呈图 1A 构造的纯的、纯手性、碳纳米管费玛纱线而言,根据插入捻度的拉伸驱动的图表。当对于每个捻度标准化为测得的纱线长度时,为取得纱线收缩而施加的稳态电功率恒定 ( $85 \pm 2.6\text{mW/cm}$ ),所以按纱线重量的输入功率也恒定。对于未拴系纱线,通过 SEM 测得的  $13.5\ \mu\text{m}$  纱线直径而言,机械载荷恒定并且与 72MPa 应力相对应。线是对眼睛的引导。

[0044] 图 6A-6B 显示了对于插入捻度为  $20,000 \pm 500$  转/m 并且石蜡渗透之前(分别为  $17.5 \pm 0.5\ \mu\text{m}$  和  $16.4 \pm 0.9\ \mu\text{m}$ ) 和之后(分别为  $18.1 \pm 0.9\ \mu\text{m}$  和  $16.2 \pm 1.1\ \mu\text{m}$ ) 直径几乎相同的纯手性、非卷曲、碳纳米管、费玛(图 6A) 纱线和双阿基米德碳纳米管纱线(图 6B) 而言,拉伸驱动(左侧轴)和长度(右侧轴)与施加应力的图表。使用图 1A 的构造并且对于每一载荷而言将按长度的电功率调至  $35 \pm 2\text{mW/cm}$ ,这样提供了驱动,远远高于石蜡发生完全熔化时的温度( $\sim 83^\circ\text{C}$ )。线是对眼睛的引导。

[0045] 图 7A-7B 是为用于扭转驱动器的水平构造的图解。图 7A 显示了两端拴系、部分渗透纱线电机的变型,其中与侧面的接触阻止了所附末端砝码旋转,但是仍使得该机械载荷能够垂直运动。图 7B 显示了基于一端拴系的完全渗透纱线的扭转电机。在这种情况下所附机械砝码可旋转和垂直平移。

[0046] 图 8 显示了对于在真空中的纯的、异手性、双股、费玛纱线(蓝色三角形)和在空气中的相同纱线类型(黑色圆形)而言,在递增和递减温度(分别为填充和开口符号)下,根据电功率的稳态扭转。插图为显示出编结在一起制成异手性 SZ-ZS 纱线的 SZ 和 ZS 区段的结构 SEM 显微图。对于图 1D 的所用两端拴系构造而言,桨叶位于 SZ 和 ZS 区段之间。线是对眼睛的引导。

[0047] 图 9A-9B 显示了测量仪器(图 9A)和对于插入捻度为 25,000 转/m 的  $8\mu\text{m}$  直径、纯手性、费玛、碳纳米管纱线,观察到的桨叶旋转角度对纱线浸入乙腈和己烷中的深度的依赖性的图表(图 9B)。封闭和开口符号分别对于填充和去除液体而言。线是对眼睛的引导。

[0048] 图 10 显示了未加捻单丝尼龙纤维(左)、这种纤维在插捻以提供完全卷曲后(中)和这种卷曲纤维在 SZ 合股后(右)的光学图像。

[0049] 图 11-12 显示了缠绕有取自森林的 MWNT 薄板条(图 11)并且然后插捻以提供缠绕有 MWNT 薄板条的高度卷曲尼龙纤维(图 12)的单丝尼龙纤维的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0050] 图 13 显示低扫描率温度期间的热机械分析(TMA)指出对于呈图 1A 构造的卷曲尼龙纤维肌肉而言,很少有或没有滞后,这表明在高扫描率下的明显滞后为假象,是由于聚合物纤维与热电偶温度传感器之间的温度滞后。

[0051] 图 14 显示对于使用缠绕在肌肉上的 MWNT 薄板,经电热加热的卷曲尼龙纤维肌肉而言,循环超过一百万次后驱动器冲程无显著变化。所述纤维具有图 12 所示的结构并且使用图 1A 的驱动器构造。所述图表描绘了两端拴系卷曲纱线在提升 21.5MPa 载荷时,在 1Hz 下驱动时的冲程与循环次数。插图显示在该施加载荷下存在不可逆的聚合物蠕变,并且这种蠕变随着循环次数增加而减少。每个点均表示平均循环 1,000 次。

[0052] 图 15A-15B 提供了卷曲尼龙纤维在经取自森林的 MWNT 薄板条螺旋缠绕之前(图 15A)和之后(图 15B)的光学显微图。

[0053] 图 16 显示了对于图 15B 经 MWNT 缠绕的卷曲尼龙纤维而言,当负载的这种卷曲尼龙纤维肌肉受 21.7MPa 拉伸载荷时,外加电压(a)、电阻(b)、温度(c)和产生的应变(d)的时间依赖性。使用图 1A 的肌肉构造。由于纤维直径大、加热期间施加的功率低并且在未将特殊被动或主动装置用于纤维冷却时,对这种大直径纤维的冷却缓慢,所以纤维时间响应缓慢。

[0054] 图 17 显示了纱线客体为硅橡胶时,卷曲、双阿基米德、碳纳米管混合纱线肌肉根据时间的驱动。通过使用周期性电方波脉冲加热获得电热驱动并且使用图 1A 的肌肉构造。

[0055] 图 18A 显示了用于使纤维绕心轴卷曲的仪器的示意图和主要过程变量:心轴直径(D)、对纤维施加的转数/长度( $r$ )、施加在心轴上的卷曲的捻度/长度( $R$ )、对纤维施加的力( $F$ )和纤维与心轴轴线之间的夹角( $\theta$ )。

[0056] 图 18B 显示了已经通过缠绕在 0.4mm 直径的心轴上卷曲的  $860\mu\text{m}$  直径尼龙 6 单丝的光学显微图。

[0057] 图 18C 显示了已经通过缠绕在 2.7mm 直径的心轴上卷曲的 860  $\mu\text{m}$  直径尼龙 6 单丝的光学显微图。

[0058] 图 19A-19B 为显示了在室温下呈收缩状态,同时支撑 50g 压缩载荷(图 19A)时和使用热空气加热以通过提供卷曲长度的可逆性膨胀而提升高压压缩载荷(图 19B)后,缠绕心轴的卷曲尼龙 6 单丝纤维(具有积极热膨胀)的照片。通过使 860  $\mu\text{m}$  尼龙 6 单丝缠绕 2.7mm 直径的心轴产生卷曲结构。

[0059] 图 20A-20B 为未加捻(图 20A)和卷曲(图 20B)尼龙单丝的驱动性能的热机械分析(TMA)图。图 20A-20B 分别描绘了当驱动器在 20 $^{\circ}\text{C}$ 至 180 $^{\circ}\text{C}$ 之间循环加热和冷却时观察到的驱动应变。图 20A-20B 的插图显示了在这些条件下的相应拉伸模量。

[0060] 图 21A-21D 为使用卷曲 SZ 尼龙纤维肌肉制成的各种织物结构的照片,卷曲 SZ 尼龙纤维肌肉通过使尼龙纤维加捻产生完全卷曲,然后使卷曲的尼龙纤维 SZ 合股产生扭矩平衡的双股结构制造。图 21A 描绘了由源自未加捻尼龙 6 单丝的 4 根 SZ 聚合物纤维肌肉制成的扁平编织纺织品。图 21B 显示了通过编织 8 根无涂层的 SZ 尼龙 6 纱线肌肉制成的圆形编织绳。图 21C 显示了由涂有 MWNT 的 SZ 尼龙 6 纱线肌肉制成的圆形编织结构。图 21D 显示了通过将市售可得的镀银尼龙 6,6 多丝纤维转化为 SZ 尼龙肌肉构造的平纹织物结构。在平纹纺织品的经向上并入 8 根这种卷曲 SZ 肌肉纤维,而棉纱在纬向上。

[0061] 图 22A-21B 是由聚对苯二甲酸乙二酯聚合物纤维织成的 McKibben 编织物的非驱动状态(图 22A 中的“关闭”状态)和电热驱动状态(图 22B 中的“开启”状态)。位于 McKibben 编织物中心的图 21C 的圆形编织尼龙肌肉(其由 8 根编织的涂有 MWNT 的 SZ 尼龙肌肉组成)的电热收缩驱动使 McKibben 编织物收缩并打开其孔隙。由于电热驱动的孔隙面积增加量为 16%。

[0062] 图 22C-22D 分别显示了在关闭和打开位置的百叶窗,其通过使用一卷曲、两端拴系的、双股、SZ 加捻、镀银尼龙纤维肌肉进行无声、可逆的电热驱动获得。纤维驱动期间,百叶窗从关闭位置(在图 22C 中相对于垂直方向板条倾斜 15 $^{\circ}$ )打开到 90 $^{\circ}$ (图 22D 中的全开位置)。

[0063] 图 23A-23-B 显示了使用环境温度的变化,将具有积极热膨胀的心轴卷曲尼龙 6 单丝纤维用于可逆性打开和关闭百叶窗的用途。图 23A 显示了在室温下在闭合位置的百叶窗而图 23B 显示了约 80 $^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下,呈打开、展开状态的百叶窗(图 23B)。中等温度暴露提供了中等百叶窗关闭程度。

[0064] 发明详述

[0065] 本发明涉及包括作为唯一或主要驱动材料的捻纺纳米纤维纱线或插捻聚合物纤维的机械驱动器。不同于最传统的机械驱动器,驱动材料的性质变化引起驱动。因为这个原因,并且由于操作上的其它相似性,我们把这些机械驱动器称为人造肌肉。

[0066] 虽然人造肌肉已经具有实际利益 60 多年,但是商业开发的类型很少。典型问题包括反应慢、应变/力产生慢、循环寿命短、使用电解质和能量效率低。我们已经设计了具有如同无电解质肌肉的有用拓扑复杂性,提供快速、大力、大冲程扭转和拉伸驱动的客体填充、捻纺碳纳米管纱线。证明了超过一百万次的可逆扭转和拉伸驱动,其中肌肉使转子以平均 11,500 转/分钟旋转或以 1,200 次循环/分钟传递 3%拉伸收缩。该转速比先前对人造肌肉证明的高 20 倍并且在肌肉收缩期间的 27.9kW/kg 功率密度比天然骨骼肌肉高 85 倍。

通过电、化学和光供能的纱线客体尺寸变化对混合纱线的驱动引起螺旋纱线主体的扭转和收缩。示范包括扭转电机、收缩肌肉和捕获传感过程的能量以机械驱动传感器。

[0067] 发明实施方案的人造肌肉包括捻纺纳米纤维纱线。为了发明实施方案的目的,将“纳米纤维”定义为最小横向低于 1000nm 的纤维。主要具有低于 100nm 或低于 10nm 的最小纳米纤维横向尺寸的电互连纳米纤维网可能对不同的发明实施方案特别有用。将纳米带视为特定类型的纳米纤维。

[0068] 虽然下面讨论了本发明各实施方案的制造和 / 或使用,但是应认识到本发明提供了许多可在多种特定环境下实现的适用发明概念。本文讨论的特定实施方案仅仅是为了说明制造和 / 或使用本发明的特定方式而非旨在限定本发明的范围。

#### [0069] 捻纺纳米纤维纱线的制造和结构

[0070] 驱动器材料任选包括呈纱线形式的捻纺纳米纤维网或包含捻纺纳米纤维纱线的材料,例如机织纺织品或编织或合股捻纺纱线。可有效地利用各种纳米纤维及纳米纤维合成和制造工艺,正如可为不同纳米纤维类型的混合物和纳米纤维与其它材料的混合物。作为一个重要的例子,尤其对于混合驱动纱线而言,通过静电纺纱生产的定向纳米纤维可在静电纺纱期间或之后捻纺成纱线。作为另一个重要的例子,可为取自森林的碳纳米管薄板中的碳纳米管涂上作为模板的另一材料(例如陶瓷或金属),然后经捻纺以制成驱动纱线(其可经客体有效渗透以制成混合驱动纱线)[M. D. Lima 等, *Science*331, 51-55(2011)]。根据预期肌肉配置,用于该工艺的纳米模板可任选在捻纺之前或之后去除。

[0071] 由于其强度、导电性和机械强度,碳纳米管(CNT)特别优选用于发明实施方案。特别有用的 CNT 类型包括碳多壁纳米管(MWNT)、少壁碳纳米管(FWNT)和单壁碳纳米管(SWNT)。即使当纳米管直径足够大,以致 SWNT 或 FWNT 塌陷成带时,这种 SWNT 和 FWNT 也对本发明有用。

[0072] 包含石墨烯薄板纳米带的捻纺纳米纤维纱线对本发明实施方案的驱动特别有用。制造作为高纵横比纳米纤维的石墨烯带的一种优选方法是通过解压碳纳米管[D. M. Kosynkin 等, *Nature*458, 872-876(2009)]。可在将 CNT 阵列(例如 CNT 薄板)捻纺成纱线之前完成该解压工艺。

[0073] 固态和液态加工方法均可用于生产对发明实施方案有用的加捻纳米纤维纱线。有用的溶液纺丝法的一些实例为不牵涉聚合物凝结剂的基于聚合物凝结的纺丝法和基于溶液的纺丝法[B. Vigolo 等, *Science*290, 1331(2000); L. M. Ericson 等, *Science*305, 1447(2004); S. Kumar 等, *Macromolecules* 35, 9039(2002); 和 A. B. Dalton 等, *Nature*423, 703(2003)]。为提供对发明实施方案有用的加捻纳米纤维纱线,纱线溶液纺丝期间必须插入纱线捻度。另外,对于使用在溶液纺丝后留在纱线中的凝结剂(例如聚合物)的溶液纺丝而言,通常有用的是在使用这些纱线制造发明实施方案的捻纺纱线之前去除这些凝结剂。

[0074] 由于使用溶液纺丝制造加捻纱线的这些复杂性,以及溶液纺丝 CNT 分散期间的 CNT 长度递减,优选直接产生适合纺丝的纳米管组件的化学气相沉积法。将这种不牵涉将 CNT 分散于液体中的纺丝法称为固态纺丝,不论加工期间或之后利用液体与否。所得纱线通常更牢固并且能够容纳比通过溶液纺丝得到的纯纱线更高的插捻。第一种这样的固态纺丝法牵涉使用浮动催化剂的纳米管化学气相沉积(CVD)合成并且后续纱线向收集

的 CNT 气凝胶引入插捻 [Y. Li, I. A. Kinloch, A. H. Windle, Science304, 276 (2004)]。后来基于加捻的纺纱法牵涉向已经从已经通过 CVD 在衬底上合成的纳米管林拉出的纳米管气凝胶薄板插捻。这种插捻可在从 CNT 林拉出薄板期间 [M. Zhang, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, Science 306, 1358-1361 (2004)] 或已经从 CNT 林拉出薄板或薄板堆栈之后 [M. D. Lima 等, Science331, 51-55 (2011)]。

[0075] 除非另有说明,通过先使用下列方法制成捻纺非卷曲和卷曲 CNT 纱线制造实施例 1-9 中描述的人造肌肉。使用乙炔 ( $C_2H_2$ ) 气体作为碳前体,通过在涂有铁催化剂的硅晶片上化学气相沉积,生成用于生产捻纺纱线的可拉碳 MWNT 林 [M. Zhang, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, Science 306, 1358-1361 (2004)]。约 350  $\mu m$  高的森林的传输和扫描电子显微镜 (SEM) 图像表明 MWNT 的外径为约 9nm, 含约 6 个壁并且形成大束。热重量分析表明拉出的纳米管中的非易燃材料低于 1 重量%, 这样为残留催化剂的量设定了上限。

[0076] 制造小直径和大直径纱线, 其中插捻产生 3 种不同的卷轴几何形状: 费玛 (Fermat)、阿基米德 (Archimedean) 和双阿基米德 (dual-Archimedean) [M. D. Lima 等, Science331, 51-55 (2011)]。在从森林拉出薄板期间, 通过对称插捻或向悬在森林和一刚性末端支架或两个刚性末端支架之间的预拉纳米管薄板对称插捻制成小直径纱线。由于末端约束的差异, 对于前一种情况的与森林连接的薄板而言这些方法提供了费玛卷轴 (图 1H), 而对于后一种情况而言, 提供了双阿基米德卷轴 (图 1I), 其中使用两个刚性杆支架。可通过将拉出的森林宽度从约 0.5cm 改为约 5cm 方便地将纱线直径从约 10  $\mu m$  变为约 30  $\mu m$ 。通常通过在刚性杆之间堆叠 20-40 张 MWNT 薄板 (1.0cm-2.5cm 宽和 5-17cm 长) 并且使用电动机插捻制造直径大得多的双阿基米德纱线, 而薄板堆栈的一端支撑经拴系以阻止转动的 5g 砝码。使 5cm 长的薄板堆栈塌陷成具有双阿基米德结构的 4.5cm 长的纱线必须约 150 转。插捻期间引入非对称应力可将这些费玛和双阿基米德纱线转化为阿基米德纱线 [M. D. Lima 等, Science331, 51-55 (2011)]。

[0077] 从森林拉出薄板期间直接纺成的费玛纱线用于浸没驱动式扭转; 聚二乙炔混合纱线肌肉; 双股纱线肌肉; 和非合股、蜡填充扭转肌肉。通过从森林拉出一定长度的纳米管薄板, 然后经由电机和刚性支架向薄板的一端插捻, 同时使另一端从 MWNT 自由拉出, 制造图 2A 插图、图 3A-3B、图 4A-4B、图 5 和图 6A-6B 的费玛纱线。除非另外指出, 相对于最终纱线长度标准化插入捻度。对于这些其它情况, 在大多数情况下在薄板堆栈中插入捻度以形成双阿基米德纱线时, 将捻度标准化为薄板堆栈的长度。

[0078] 按照最终纱线长度 (T) 和最终纱线直径 (d) 插入捻度的量为重要参数, 这对于费玛纱线而言决定了纱线表面上纳米管定向与纱线方向之间的偏角 ( $\alpha$ )。除非另有说明, 通过对在张力下两端拴系以阻止解捻的纱线进行 SEM 显微镜检查测量 d 和  $\alpha$ 。对于费玛纱线而言, 尽管实现的纱线结构性质复杂, 其由于诸如插捻期间薄板打褶等过程, 含有随机元件, 理论关系  $\alpha = \tan^{-1}(\pi dT)$  也与观察一致 [M. D. Lima 等, Science331, 51-55 (2011)]。相反, 因为通过使两个阿基米德卷轴合股成双阿基米德卷轴插入的转数 (与在每个阿基米德卷轴中提供捻度的初始转数相比) 是纱线能量的结果, 所以不存在仅由 d 和 T 预测  $\alpha$  的严格拓扑方程。出于相同的原因, 对于任何类型的卷曲捻纺纱线而言, 不可获得不牵涉附加参数的这种简单的拓扑关系。

[0079] 根据插捻方向, 将纱线分为 S 或 Z 纱线 (分别对于顺时针和逆时针插捻而言)。如

果纱线上的所有区段在相应结构水平上均具有相同手性,则将纱线称为纯手性。这意味着,例如,SZ 双股纱线(由于合股为 S 捻而每一股中为 Z 捻)为纯手性。如果纱线具有在相同结构水平上有不同手性的区段,则将纱线称为异手性。对于目前描述的异手性纱线而言,不同手性纱段基本上为互相的镜像(见图 8 的插图)。

[0080] 目前使用的术语“插入捻度”(有时称为连环数)是内部纱线捻度和由于卷曲产生的捻度之和。正如对其它结构术语所做,“纱线直径”指即使在卷曲或合股结构中时,组成纱线的直径,并且因此与“卷曲纱线直径”或“合股纱线直径”区分开。

[0081] 正如对于普通纺织品纱线、橡皮筋和 DNA 分子一样,使 MWNT 纱线过捻引起卷曲(将其称为“扭动”)。申请人已经发现,与非卷曲纱线相比,这种卷曲以及合股纱线中的卷曲可用于明显扩大拉伸冲程和做功能力。通常在恒定载荷下由非卷曲、捻纺纱线,通过插入附加捻度,直至纱线收缩至其原始长度的 30-40%,制造卷曲纱线(图 1E)。对于在 4g 载荷下通过在一叠 40 张互定向、9mm 宽、15cm 长的薄板中插捻制成的双阿基米德纱线而言,从约 580 转开始卷曲并且在约 620 转后纱线完全卷曲。插捻直至发生完全卷曲(纱线末端附近除外)在纱线长度上产生 60%收缩。

[0082] 通过向 4 根相同、平行排列、S 加捻的单股费玛纱线插入合股 S 捻度制造四股纱线(图 1G 和图 1J)。双股纱线(图 1F)制造如下:通过向初始捻度为 20,000 转/米的 11  $\mu$ m 直径、费玛 S 纱线插入约 30%的额外 S 捻度获得 ZS 纱线。然后这种高度加捻纱线自身折叠,以便一部分 S 捻度由于合股转化为 Z 捻度。类似地制成 SZ 纱线。

[0083] 术语卷曲纱线在本文一般用于指在一些纱段中至少具有近似螺旋形状的纱线,不论这种卷曲是否为简单纱线过捻(与图 1E 一样)或诸如纱线合股等过程(对于双股纱线而言为图 1F 而对于四股纱线而言为图 1G)。

[0084] 根据应用需要,用于制造捻纺纳米纤维纱线的纳米纤维薄板可任选在插捻之前致密化。同样,通过捻纺生产的纳米纤维纱线可任选在插捻之前或期间致密化。引起薄板致密化特别方便的方法是使用归因于液体渗透和后续液体蒸发过程的表面张力效应。

[0085] 纳米纤维并且特别是聚合物纳米纤维的电纺为捻纺纳米纤维纱线提供了为混合纱线肌肉提供有用宿主的有用替代途径。在一个发明实施方案中,首先使用文献 [L. S. Carnell 等, *Macromolecules*41, 5345 - 5349 (2008); D. Li, Y. Xia, *Advanced Materials*16, 1151-1170 (2004); P. Katta, M. Alessandro, R. D. Ramsier, G. G. Chase, *Nano Letters*4, 2215-2218 (2004)]; S. F. Fennessey, R. J. Farris, *Polymer*45, 4217-4225 (2004)] 中描述的电纺丝法将这些纳米纤维电纺成定向纳米纤维薄板。与碳纳米管薄板的情况一样,可将这些纳米纤维薄板捻纺成纱线。可通过在捻纺之前客体沉积在薄板上或在捻纺之后通过并入客体,在主体纱线内提供用于碳纳米管肌肉的客体。

[0086] 各种已知的插捻方法可用于在纺成纱线期间引入捻度。这种方法包括但不限于环锭纺纱、走锭纺纱、帽锭纺纱、自由端纺纱、涡流纺纱和假捻纺纱技术 [见 E. Oxtoby, *Spun Yarn Technology*, Butterworths, 1987 和 C. A. Lawrence, *Fundamentals of Spun Yarn Technology*, CRC Press, 2002]。

[0087] 包含纳米纤维的捻纺纱线对所选发明实施方案特别有用。一个原因是在纳米级产生的巨大界面能使得能够方便地将熔融客体限制在混合纱线肌肉中。例如,考虑到驱动的蜡填充纱线中的熔蜡在冷却时经受了体积减小分数  $\Delta V_w/V_w$ 。如果不减少纱线体积,出现



这种蜡体积变化,则将用纳米管-空气界面能( $\gamma_{na}$ )代替纳米管-石蜡界面能( $\gamma_{np}$ ),能量消耗为 $(\gamma_{na}-\gamma_{np})(\Delta V_w/V_w)A_n$ ,其中 $A_n$ 为纳米管的重量表面积。使用 $\gamma_{na}-\gamma_{np}\sim 18\text{mJ}/\text{m}^2$ [R. Zhou 等, *Nanotechnology* 21, 345701(2010)]、 $A_n\sim 97\text{m}^2/\text{g}$ [P. Pötschke、S. Pegel、M. Claes、D. Bonduel, *Macromol. Rapid Commun.* 28, 244(2008)]和 $\Delta V_w/V_w\sim 0.2$ ,当液体蜡的体积减小时,约 $0.35\text{kJ}/\text{kg}$ 的能量可用于压缩纳米管纱线。在通过加热和相应蜡膨胀的后续纱线驱动期间,纱线中的这种弹性能逐渐释放,从而在整个驱动循环中维持熔蜡和纱线体积之间的一致—正如观察到的那样。这种分析正确地预测到纱线表面上过量的蜡以及蜡蒸发将减少拉伸冲程。

[0088] 极大和极小直径的加捻纳米纤维纱线对本发明的实施方案均有用。然而,应当认识到(1)当纱线的表面积-体积比随着增大纱线直径而减小时,在大气中无辅助冷却以逆转热驱动的速率通常增加并且(2)纳米纤维纱线的荷载能力随着增大纱线直径而增加。可由 $\sim 400\ \mu\text{m}$ 高的碳纳米管林直接捻纺 $\sim 4\ \mu\text{m}$ 至 $\sim 50\ \mu\text{m}$ 的单股碳纳米管纱线直径,并且增大森林高度和增大森林密度增大了可通过纺指定宽度的森林获得的纱线直径。可预拉、堆叠来自 $\sim 400\ \mu\text{m}$ 高的碳纳米管林的薄板,然后捻纺以生产具有几百微米直径的单股纱线。可在插捻之前,通过纱线合股和通过客体并入明显增大这些直径。通过使用专门技术,可由碳纳米管林捻纺低至 $\sim 100\text{nm}$ 的碳纳米管纱线直径[W. Li、C. Jayasinghe、V. Shanov、M. Schulz, *Materials* 4, 1519-1527(2011)]。对于发明实施方案的微米级和更小级别应用同样重要,两根纳米线的自捻可产生纳米级合股纱线结构[X. -Y. Ji、M. -Q. Zhao、F. Wei、X. -Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 100, 263104(2012)]。

[0089] 使研究的拉伸和扭转驱动器经受至少30个初始训练循环,以便稳定混合纱线的结构,并且从而使得在后续评估期间能够高度可逆性操作,有时超过200万次可逆驱动循环。对于热供能肌肉的情况而言,这些训练循环通常达到要利用肌肉的最高温度。

[0090] 在纳米纤维纱线肌肉中并入客体

[0091] 将客体驱动材料并入主体纱线中的方法包括,例如熔体和溶液渗透(其后可进行原位聚合)和双卷曲,其中在插捻之前使客体沉积在MWNT薄板上[M. D. Lima 等, *Science* 331, 51(2011)]。在实施例1-4中描述了一些用于制作混合碳纳米管纱线的方法。石蜡由于热稳定性高、转变宽度和温度可调、与相变和热膨胀相关的体积变化大及其润湿碳纳米管纱线的能力,为优选客体。

[0092] 正如在一些发明实施方案中应用那样,双卷曲方法[M. D. Lima 等, *Science* 331, 51-55(2011)和M. D. Lima 等, PCT 专利 W02011005375(A2)]牵涉将客体材料沉积到(1)由于从森林直接基于加捻的纺纱产生的碳纳米管薄板楔形物上或(2)自悬式纳米管薄板或通过从森林拉出的薄板获得的薄板堆栈上。如以上部分1.0所述,也可有效地利用各种主体纳米纤维网(即,薄板)。可使用可产生主体和客体的分层堆栈的传统方法实现客体材料的沉积。更一般地说,对发明实施方案有用的纳米纤维网可包含除碳纳米管外的纳米纤维,并且这些网可通过除拉板外的工艺,例如静电纺纱生产[L. S. Carnell 等, *Macromolecules* 41, 5345-5349(2008); D. Li、Y. Xia, *Advanced Materials* 16, 1151-1170(2004); P. Katta、M. Alessandro、R. D. Ramsier、G. G. Chase, *Nano Letters* 4, 2215-2218(2004); S. F. Fennessey、R. J. Farris, *Polymer* 45, 4217-4225(2004)]。

[0093] 在本发明的一些实施方案中,优选使用无液沉积。使用静电粉末喷涂枪将客体从

载气静电沉积到纳米管网（即，薄板或薄板楔形物）上快速且可控 - 带电客体颗粒与接地或电性相反的靶网之间的吸引帮助在沉积区域上形成均匀沉积的客体颗粒层。

[0094] 其它无液双卷曲工艺牵涉通过电子束蒸发、溅射、化学气相沉积、等离子增强 CVD、干粉喷枪沉积或在其通过气体反应形成后立即沉积气体分散的客体纳米颗粒，来沉积客体材料。

[0095] 液态和类流态客体沉积也起作用，例如电泳沉积；使用纳米管薄板堆栈作为过滤器捕获客体纳米颗粒的基于溶液过滤的沉积；滴落涂布和喷墨印刷。

[0096] 即使对于具有如此低的面密度如  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  的自承式独立纳米管薄板，客体喷墨印刷也有效并且可方便地用于提供一种或多种客体材料的图案化沉积 - 从而导致沿着纱线长度和沿着纱线直径，客体组成上设计的变化。这种不均匀的客体沉积可用于沿着纱线长度改变驱动。

[0097] 在过滤方法中，(a) 将固态制造的纳米管薄板条置于滤纸之上；(b) 通过过滤使液体分散的纳米颗粒 / 纳米纤维沉积在纳米管条之上；(c) 用溶剂溶解滤纸基质；和 (d) 于液体浴中完成在双层带堆栈上基于加捻的纺纱 [M. D. Lima 等, Science331, 51-55 (2011)]。这种方法可对例如通过超声处理可经液体分散的任何客体纳米材料实践。

[0098] 当用仅在薄板表面的一部分（例如邻近一薄板边缘）上的客体涂层代替薄板或薄板楔形物一侧上的客体均匀涂层并且不对称地施加捻度，以致宏观上观察到单阿基米德卷轴形成时，产生芯壳纱线结构，其中客体仅在芯或壳的廊道上（部分取决于优先受压的一半楔形物）[M. D. Lima 等, Science331, 51-55 (2011)]。通过使第二客体沉积在第一客体未覆盖的薄板区域，第二客体可占据纱鞘，而第一客体占据纱芯。这种芯 - 鞘双卷曲技术 [M. D. Lima 等, Science331, 51-55 (2011)] 用于发明实施方案中以制成燃料供能的拉伸和扭转肌肉。使燃料和氧化剂反应以产生热成为可能的催化剂优选在纱鞘中并且加热时改变体积的客体优选在纱芯中。

[0099] 对用于热、电热和光热供能捻纺肌肉的体积变化客体的选择根据从相变区移除的温度区中，归因于固态相变、固熔相变及固态和液态热膨胀系数的体积变化进行。石蜡提供的优点是，热 - 尺寸变化的温度和急剧度高度可调。同样这些蜡无毒。其它长链分子，如聚乙二醇和脂肪酸也可有效地利用。因为相变的焓高通常与体积变化大相关，所以这些分子，并且如可用于热能储存的分子 [S. Mondal, Applied Thermal Engineering28, 1536-1550 (2008)] 可在捻纺肌肉中用作客体。因为通过可具有大相关体积变化的固态转变引起转动无序，所以有机旋转晶体（其中这些长链分子中的一些可分类）有用 [J. M. Pringle, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, Journal of Materials Chemistry20, 2056-2062 (2010) ;G. Annat, J. Adebahr, I. R. McKinnon, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, Solid State Ionics178, 1065-1071 (2007) ;J. Font, J. Muntasell, E. Cesari, Materials Research Bulletin30, 839-844 (1995)]。由于挥发性低，所以为离子晶体的塑性晶体特别有用。在相对较低的温度下驱动的一个实例为四乙铵二氰胺 [J. M. Pringle, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, Journal of Materials Chemistry20, 2056-2062 (2010) ;G. Annat, J. Adebahr, I. R. McKinnon, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, Solid State Ionics178, 1065-1071 (2007)]，其在  $17-20^\circ\text{C}$  发生的固态相变时，经历 5.7% 急剧体积膨胀。

[0100] 在客体材料可制备成液体形式并稍后固化的应用中,有用的是在其仍具有低插入捻度时渗透纳米纤维纱线。这是有利的,因为低捻纳米纤维纱线仍未通过插捻而完全致密化,所以在纳米纤维之间存在相对大量的空隙体积。这种大空隙体积(按纱线总体积的百分比测量)使得能够并入大体积百分比的纱线客体,从而扩大了驱动。例如,这种低捻渗透法可应用于作为前体液体树脂吸入加捻纳米纤维纱线中,然后聚合的纳米纤维纱线客体,或应用于呈熔融状态时渗入加捻纳米纤维纱线中,然后固化的聚合物或聚合物混合物中。树脂硬化或聚合物固化后,如果客体填充纱线仍保持足够柔性,则可向由此获得的混合纱线施加更多捻度,以便使其完全卷曲。如果在使主体纳米纱线卷曲后施加客体材料,则少得多的空隙空间将在纱线中可用并且因此可并入更少的客体材料。用这种方式制备含95%硅橡胶的双阿基米德纱线(实施例21)。因为硅橡胶对于热、电热或光热驱动具有大的有用工作温度范围(-55℃至300℃)和大的线性热膨胀( $3 \times 10^{-4}/K$ ),所以非常适合作为基于混合纱线的拉伸驱动器的客体材料。由于可使用这种低捻渗透法并入的客体材料的高体积百分比,所以可获得极大驱动器冲程。使用这种低捻渗透法,对于含硅橡胶客体的卷曲碳纳米管纱线的电脉冲加热,在5MPa拉伸载荷下获得高达34%拉伸收缩(图17)。

[0101] 可任选通过(a)插入低于卷曲所需的捻度,(b)使熔融聚合物或未硬化聚合物树脂渗透,(c)固化聚合物或硬化聚合物树脂和(d)插入足以引起纱线卷曲的捻度的工艺,制成混合纳米纤维纱线肌肉。实际上在使熔融聚合物或未硬化聚合物树脂渗透之前插入的捻度可全部或大部分为假捻,像通过在一个方向上加捻,然后在相反方向上解捻获得一样。

[0102] 对于非卷曲和卷曲硅橡胶纱线由此获得的硅橡胶的重量百分比为~95%。对于含有密度低于 $2g/cm^3$ 的客体的混合纳米纤维纱线而言,客体的优选体积载荷高于约50%并且客体更优选的体积载荷高于约85%。同样,在液体客体或液体客体前体渗入主体纱线的情况下,客体的优选体积载荷高于约50%并且客体更优选的体积载荷高于约85%。然而,对于应用需要是为了增强混合纱线强度而不是增强混合纱线冲程的情况下,可有效利用较低的客体体积载荷百分比。可根据应用需要,通过在纱线客体渗透之前改变向加捻主体纳米纤维纱线插入的捻度,改变体积重量。

#### [0103] 驱动纱线构造和手性对拉伸和扭转驱动的影响

[0104] 基于对本发明进行的实验和为解释实验结果的理论分析,我们可以描述对于除(1)客体渗透沿着整个纱线或其一半长度,(2)纱线为纯手性(一种手性)或异手性(等长度区段具有相反手性),和(3)所有渗透纱段暴露于相同驱动条件外相同的纱线,优化扭转或拉伸驱动的构造。使用相反手性纱段(如S和Z),在其互连接头处有转子(图1D),使桨叶上的初始扭矩达到最大,因为这些区段附加性操作以提供转动。图1C的一端捻系构造提供了图1D构造扭转的两倍,但是提供了初始扭矩的一半,所以两种构造提供了相等的做功量。由于在驱动纱线解捻时,为非驱动纱线加捻的能量消耗,两端捻系纯手性纱线(图1B)中一个区段的驱动产生比图1D的异手性纱线更小的转动。与图1C构造一样,具有非合股纱线的图1D构造不提供可逆驱动,除非受固体客体内部约束,以防止因消除另一纱段中的Z捻产生的S捻。这些相同构造可有效地用于用已经插入捻度,特别是包括引起纱线卷曲的捻度的聚合物纤维提供扭转或拉伸驱动的发明实施方案。

[0105] 首先对扭转驱动提供更详细的分析。考虑到图1C中的驱动纯手性纱线在由初始温度加热到最终驱动温度时,按纱线长度产生 $\Delta \theta$ 的转动(度/mm)。在从捻系末端到纱线

自由末端的任何距离  $x$  处的转动为  $\phi(x) = x \Delta \theta$ , 其为桨叶定位的纱线末端的  $\phi(L) = L \Delta \theta$ 。对于图 1D 中具有区段长度  $L/2$  的异手性纱线而言, 在纱线中点的桨叶旋转将为悬在图 1C 的纯手性纱线末端的桨叶的一半。然而, 因为 S 和 Z 纱线在图 1D 的桨叶上提供相等扭矩, 所以这种构造中加速桨叶旋转的初始扭矩将为图 1C 纯手性构造的两倍。然而, 因为该扭矩对于图 1D 的异手性纱线而言在转动  $L \Delta \theta / 2$  后并且对于图 1C 的纯手性纱线而言在转动  $L \Delta \theta$  后消失, 所以完成扭转功的能力在两种情况下相同。

[0106] 从组合扭转冲程和扭转做功能力的角度看, 图 1B 的半渗透纯手性纱线结构提供的性能最差。驱动纱段解捻产生的一半扭转必须用于为非驱动纱段上行式加捻, 所以驱动期间  $L/2$  驱动长度产生的桨叶旋转仅为  $L \Delta \theta / 4$ , 并且在发生这种转动时净扭矩消失。即使这种半渗透图 1B 构造不优化低于客体熔点的扭转驱动, 具有扭转复位弹簧的这种和类似构造 (其不需要纳米纤维纱线) 也是用于在超过客体完全熔化的温度时提供高度可逆的扭转和拉伸驱动的单股纱线的唯一构造。

[0107] 然而, 如果纱线为双股 (其中对于 ZS 纱线而言由于合股, 纱线中的 S 捻伴有 Z 捻并且对于 ZS 纱线而言实际情况相反), 那么即使当壳体完全熔化时, 对于图 1C-1D 构造可以获得高度可逆的扭转和拉伸驱动的组合。这种可逆性的由来是当纱线驱动以由于合股而提供更高捻度时, 其同时降低了每一根合股纱线中的捻度, 从而提供了用于维持可逆性的恢复力。

[0108] 因为当前的观察显示单股驱动纱段当它们在驱动期间收缩时解捻, 所以使拉伸收缩达到最大程度的纱线构造不是使扭转驱动达到最大程度的构造。考虑到图 1A 的两端拴系驱动纱线提供了  $\Delta L/L$  的拉伸收缩。未拴系时, 如图 1C, 驱动期间纯手性纱线的解捻提供了部分消除拉伸收缩的伸长。可使用图 1B 的两端拴系、一半渗透纱线大大地避免这种不合需要的伸长, 因为驱动纱段解捻期间的膨胀受未驱动纱段上行式加捻期间的收缩补偿。特别是当纱线直径和扭转较大时, 图 1D 的异手性纱线构造已经降低了对于体积膨胀客体的拉伸性能, 因为两个纱段均在驱动期间解捻, 并从而提供了在热驱动期间部分消除所需收缩的伸长。

[0109] 拉伸收缩的这种不合需要的部分消除可以是显著的: 插捻期间在恒定载荷下对费玛纱线收缩的实验显示, 拉伸应变百分比与在末端附近插捻以产生非卷曲、碳纳米管纱线的插入捻度之比为  $-0.231d\% / \text{mm}^\circ$ , 其中  $d$  为纱线直径。对于介于  $22$  和  $32^\circ$  之间的纱线偏角和介于  $9.6$  和  $15 \mu\text{m}$  之间的纱线直径的这些测量预测, 经历  $100^\circ / \text{mm}$  扭转的  $10$  和  $100 \mu\text{m}$  直径的单股驱动费玛纱线 (呈图 1C 或图 1D 构造) 分别由于  $0.23$  和  $2.3\%$  解捻, 将提供递减拉伸膨胀组分。与扭转驱动的情况一样, 对于单股、捻纺纱线而言, 当客体在驱动期间完全变成流体时, 仅图 1A 和图 1B 构造可维持完全可逆的拉伸驱动。

[0110] 可做纱段等长度和转子 (即, 桨叶) 定位在纱线中点或纱线末端的上述假设以避免上述讨论任何不必要的复杂性。根据应用需要, 转子不需要在纱线中央。实际上, 可沿着纱线长度配置多个转子。另外, 因为未驱动的纱线长度在许多情况下用作唯一的扭转复位弹簧, 所以可用由不同材料, 包括不含纳米纤维的纱线或纤维制成的扭转复位弹簧代替这些未驱动的纱线长度。最后, 对于驱动不同纱段的情况而言, 这些纱段不需要具有相反手性或甚至不需要由相同材料制成。例如, 一个驱动的双股纱段可具有 Z 纱线捻度和纱线合股 S 捻度, 而另一驱动的双股纱段可具有 S 纱线捻度和纱线合股 S 捻度。再如, 一个驱动段可

为  $n$  股纱线, 而另一纱段可为  $m$  股纱线 (其中  $n$  和  $m$  为不同正整数)。实际上, 驱动纱线可任选包括驱动非纱段, 例如热驱动形状记忆聚合物或形状记忆金属线。类似地, 加捻聚合物纤维肌肉可任选地与其它肌肉类型组合。

[0111] 虽然图 1A-1D 的构造显示驱动期间拉伸载荷恒定, 但是在许多实际应用中拉伸载荷在驱动期间会改变。例如, 当这些构造中纱线肌肉附于恒定机械拉伸载荷改为纱线肌肉附于其对端不能自由平移的弹簧上时, 将是如此。这种弹簧可为各种类型, 包括悬臂弹簧。

[0112] 同样, 虽然图 1A-1D 的构造设计为使得转子的扭转位移、拉伸位移或这些位移的组合成为可能, 但是应理解纱线肌肉也可有效地用于提供扭矩或产生力, 没有必要提供扭转或平移位移。

#### [0113] 纳米纤维纱线肌肉的性能

[0114] 使研究的拉伸和扭转驱动器经受至少 30 个初始训练循环, 以便稳定混合纱线的结构, 从而使得在对有时超过 200 万次可逆驱动循环的后续评估期间, 高度可逆的操作成为可能。除了驱动纱线作为弹射器的所述用途 (实施例 12 和最大生成扭矩的相关表征) 及实施例 18 和实施例 19 的结果外, 所有驱动器测量均等张, 意味着驱动期间对纱线施加恒定机械力。报道的重量做功和功率能力相对于驱动纱线的总重量标准化。驱动器测量结果在实施例 5-19 中并且实施例 21 是对于加捻碳纳米管纱线。

[0115] 实施例 5 显示纱线卷曲大大增强了所有纱线的热拉伸收缩, 客体渗透 (该实施例中为石蜡) 也如此。在 3.8MPa 拉伸应力下将纯卷曲纱线从环境温度加热到灼热温度 ( $\sim 2,560^{\circ}\text{C}$ ) 提供了 7.3% 的可逆纱线收缩 (图 2B), 对应于 0.16kJ/kg 做功能力。

[0116] 实施例 6 显示对超过 140 万次循环 (图 3A), 使用在电热驱动期间提升其自身重量的 17,700 倍的两端拴系、石蜡填充、卷曲费玛纱线, 证明每分钟循环 1,200 次和 3% 冲程。施加分离良好的 25ms 脉冲产生 1.58% 初始收缩并且在该收缩期间以 4.2kW/kg 的平均功率输出产生 0.104kJ/kg 的机械能, 这是常用内燃机功率质量比的 4 倍。

[0117] 实施例 7 显示, 可通过增加外加电压和机械载荷, 而减少用于电热驱动的脉冲持续时间, 优化实施例 6 的纱线作为拉伸驱动器的性能。该实施例 7 的图 3B 示出了一系列驱动, 其中当 32V/cm 施加 15ms 时, 纱线在 30ms 内提升其质量的 175,000 倍。收缩期间的功 (0.836kJ/kg) 提供了 27.9kW/kg 的功率输出, 这是哺乳动物骨骼肌肉峰值输出 (0.323kW/kg) 的 85 倍和先前碳纳米管肌肉测得的最大功率密度的 30 倍 [J. Foroughi 等, Science 334, 494 (2011)]。

[0118] 实施例 7 和图 3C 显示对于蜡混合纱线而言, 存在使收缩期间的冲程或做功达到最大程度的最佳卷曲量。对于具有中等捻度的卷曲费玛纱线而言, 在 5.7MPa 应力下观察到 5.6% 的最大收缩。为卷曲纱线再加 6.8% 捻度增大了最大收缩的应力 (对于 5.1% 应变而言为 16.4MPa) 和测得的最大收缩做功 (在 84MPa 下为 1.36kJ/kg), 这是天然肌肉做功量的 29 倍。对于 150  $\mu\text{m}$  直径、部分卷曲、双阿基米德纱线, 通过应用分离良好的 50ms、15V/cm 脉冲实现了 5.5MPa 应力下 10% 的收缩 (图 3D)。因为这种纱线的横截面积比图 3A 和图 3B 的纱线高 170 倍, 所以在环境空气中被动冷却不太有效: 冷却时间从约 25ms 增加到 2.5s, 在考虑加热和冷却时间时导致收缩功率密度低 (0.12kW/kg)。

[0119] 对于呈图 1A 构造的纯费玛纱线的实施例 8 显示了捻度和所产生的偏角对电热收缩的重要性 (图 5)。

[0120] 实施例 9 对使桨叶在纱线中点转动的  $10\ \mu\text{m}$  直径、两端拴系、蜡半渗透的纯手性费玛纱线（图 1B 构造），证明了两百万次循环极快、高度可逆的扭转驱动。混合纱线使重 16.5 倍的桨叶加速到全周期平均 11,500 转 / 分钟 - 先在一个方向，然后在相反方向（图 4A）。即使驱动温度远高于蜡完全熔化的温度，由于扭转复位弹簧（图 1B 的未驱动纱段）的存在，也产生了这种高循环寿命。图 4B 显示了对于使重 150 倍的桨叶旋转一百万次高度可逆循环的相似纱线，扭转对输入电功率和施加的拉伸载荷的依赖性。增加载荷使转速从平均 5,500 转 / 分钟增加到 7,900 转 / 分钟的最大平均值。对于蜡半渗透纱线而言，通过使用来自 100W 白炽灯的光脉冲加热代替电加热，也驱动了可逆性扭转驱动 ( $12.6^\circ / \text{mm}$ )。

[0121] 实施例 10 对两端拴系的纯手性纱线，表征了蜡渗透对扭转驱动的影响，其中一半纱线驱动而另一半纱线主要起扭转复位弹簧的作用。含蜡纱线的构造与图 1B 完全一样，并且对于非渗透纱线而言，不同之处仅在于除仅对一半纱线长度施加电功率外，两个纱段等效。在这些比较实施例中施加相同机械载荷并且用于完成驱动电压相同。虽然对纯纱线观察到一些扭转驱动转动 ( $4.9^\circ / \text{mm}$ )，但是与随后用石蜡渗透其中一个纱段时观察到的  $71.2^\circ / \text{mm}$  电热扭转驱动相比，该转动较低。

[0122] 实施例 11 证明对于图 1D 构造，使用双股异手性纱线（代替非合股异手性纱线）使得可逆性电热扭转驱动成为可能。通过向初始捻度为约 20,000 转 / 米的  $11\ \mu\text{m}$  直径、费玛 Z 纱线插入约 30% 额外捻度，获得 SZ 纱线。然后这种高度加捻纱线自身折叠，以便一部分 Z 捻度由于合股转化为 S 捻度。类似地制成 ZS 纱线。然后将这些纱线编结在一起，并且将桨叶连接在结头位置。所得到的双股 SZ-ZS 纱线结构直径为  $20\ \mu\text{m}$ 。根据输入电功率测量，对扭转驱动的稳态测量（图 8）显示对于（1）经蜡填充且驱动至高于蜡熔点或（2）为纯的并且在真空中驱动至灼热温度的异手性、双股费玛纱线而言，可逆性扭转产生图 1D 构造。用于这些实验的外加应力对于纯纱线而言为 3.2MPa 并且对于蜡填充纱线而言为 5.8MPa。虽然这里对蜡填充的 SZ-ZS 纱线实现的最大扭转驱动 ( $68^\circ / \text{mm}$ ) 与呈图 1B 构造的实施例 10 半渗透纯手性纱线 ( $71.2^\circ / \text{mm}$ ) 大致相同，但是真空中的纯 SZ-ZS 纱线提供了  $30^\circ / \text{mm}$  扭转驱动（对于空气中实施例 10 的半驱动、纯的、纯手性纱线为  $4.9^\circ / \text{mm}$ ）。虽然对于纳米管扭转驱动器而言较低，但是对于纯纱线而言这  $30^\circ / \text{mm}$  的扭转驱动是先前对形状记忆合金、铁电陶瓷或导电聚合物报道的最大值的 200 倍。还对这种纯双股纱线在真空中使用具有 1Hz 频率和 20% 占空比的 9.7V/cm 电压脉冲驱动至灼热温度时，研究了扭转驱动。以 510 转 / 分钟的平均速度观察到  $27^\circ / \text{mm}$  转动。这种可逆性特性在纱线在驱动循环的所有时间点均不含固体客体时，与呈图 1D 构造的异手性、单股纱线的驱动缺乏可逆性形成对比。在后一种情况中，在驱动期间发生两个纱段中相反捻度的永久消除，从而在循环期间引起永久伸长和扭转减少。

[0123] 实施例 12 证明石蜡填充的卷曲碳纳米管纱线可产生巨大的比扭矩并且该扭矩可用于投掷物体。图 4C 中示出了按堆栈长度，插入捻度为约 3,000 转 / m 的  $100\ \mu\text{m}$  直径、6.4cm 长、完全渗透、异手性、双阿基米德纱线测得的静态比扭矩与施加的电功率。对于这种  $100\ \mu\text{m}$  直径纱线产生  $8.42\text{N} \cdot \text{m} / \text{kg}$  的最大比扭矩，这比对电化学驱动的纳米管纱线证明的高 5 倍 [J. Foroughi 等, Science 334, 494-497 (2011)] 并且略高于大型电动机（高达  $6\text{N} \cdot \text{m} / \text{kg}$ ）。

[0124] 实施例 13 对含石蜡的替代体积膨胀客体的混合纱线证明了可逆性、电热供能的

扭转驱动。对  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$  证明了这一点,如实施例 2 所述,其渗入捻纺费玛纱线 ( $d=9\ \mu\text{m}$  并且  $\alpha=26^\circ$ ) 并且通过 1,4-加成经光聚合生成聚二乙炔 (PDA)。对于第一个研究的水平构造而言(图 7A,其与图 1B 构造类似),两端拴系的纯手性费玛纱线支撑恒定载荷(对未驱动纱线的横截面标准化时,为 2MPa)。在施加 13mW/cm 输入功率时,当驱动纱线在焦耳加热期间解捻时,产生  $100^\circ/\text{mm}$  的可逆性桨叶旋转。对超过 5,000 次开关循环,这是研究的最大值,证明了高度可逆性驱动。一端拴系构造的附加实施例 13 结果表明,纱线内的聚二乙炔起内部扭簧的作用以使得扭转驱动在纱线体积在冷却期间减小时能够逆转。因为相应的纯纱线没有复位弹簧,所以未提供可逆性扭转驱动。由于在该蓝色-红色相变下几个百分点的体积增加和不完全熔化的聚合单体在  $63^\circ\text{C}$  下较大的体积变化,对于图 1B 的两端拴系、半渗透纱线构造而言,驱动到  $80^\circ\text{C}$  以下,获得  $100^\circ/\text{mm}$  的可逆性扭转。驱动到较高温度可逆性差,很可能是由于相变不可逆。

[0125] 实施例 14 对于实施例 4 的钯碳混合纳米管纱线证明了通过吸收为驱动供能。图 1D 的构造用于表征使用 0.022MPa 外加拉伸应力的扭转驱动。在吸氢期间,在其自由端使较重桨叶旋转上千次的双阿基米德纱线内的纳米管束上 60nm 厚的钯层上,通过氢的吸收和解吸为可逆性扭转驱动供能。向容纳驱动器的真空室内注入 0.05 个大气压的  $\text{H}_2$  在  $\sim 6\text{s}$  内引起桨叶旋转 1.5 次,这在氢暴露和真空之间重复循环期间,在类似时间尺度上完全逆转。先前已经证明了利用  $10\ \mu\text{m}$  厚 Pd 合金层的尺寸变化的基于悬臂的驱动器 [M. Mizumoto, T. Ohgai, A. Kagawa, J. of Alloys and Compounds 482, 416-419 (2009)],但是响应时间在几十分钟内。纱线快 100 倍的响应速率由纱线孔隙率和 Pd 涂层的厚度引起。这种纱线驱动器可用作智能肌肉,当超过氢气压力时迅速关闭入口。

[0126] 实施例 15 使用图 9A 的驱动器试验构造证明,液体吸收和解吸也可推动驱动,如图 9B 所示,其中根据在液体中的浸没长度显示了两端拴系费玛纱线的扭转驱动。通过改变两端拴系纯手性纱线在润湿液体中的浸没深度获得很大程度上可逆的扭转。初始训练期后,图 9B 中的数据显示桨叶旋转角度 ( $\phi$ ) 为纱线浸没深度的函数,对于乙腈和己烷而言,近似斜率分别为  $49.6\pm 3.4$  和  $35.3\pm 1.7^\circ/\text{mm}$ 。

[0127] 实施例 16 使用实施例 3 中描述的方法,在实验上为经聚乙二醇 (PEG) 部分渗透的两端拴系、纯手性、非卷曲费玛纱线证明了扭转驱动。选择 PEG 作为碳纳米管纱线中的客体,因为其在熔化期间体积膨胀 10% [L. J. Ravin, T. Higuchi, J. Am. Pharm. Assoc. 46, 732-738 (1957)]。使用图 1B 构造,沿着整个纱线长度施加 2.4mA 方波电流脉冲 (3.4Hz 频率和 25% 占空比) 产生高于 PEG 熔化温度的驱动。驱动期间的相应功率为 16mW/cm 并且驱动期间施加的拉伸应力为 23MPa (对未驱动纱线的横截面标准化时)。使用这种脉冲电功率输入,获得 1,040 转/分钟的最大转速和  $37^\circ/\text{mm}$  的扭转 (在渗透纱段在加热期间先解捻,然后在无辅助冷却期间重新加捻的驱动循环期间)。在观察的最大循环次数 (100,000 次循环),未观察到驱动减弱。

[0128] 作为电加热的替代方案,实施例 17 证明通过来自手动开 (1.6-2s) 和关 (0.3-0.5s) 的 100W 白光灯的白炽灯加热,可引起含石蜡的碳纳米管混合纱线的扭转和拉伸驱动。使用图 1B 构造,对于经石蜡半渗透的两端拴系纯手性费玛纱线 ( $\sim 15\ \mu\text{m}$  直径,插入捻度为  $\sim 20,000$  转/m),获得  $12.6^\circ/\text{mm}$  的可逆性扭转驱动。在通过光加热该纱段引起的扭转驱动期间,可逆性拉伸收缩与含石蜡的纱段的解捻同时发生。

[0129] 实施例 18 和 19 分别证明了杆臂和悬臂在高频率下实现扩大冲程的用途。经石蜡完全渗透的两端拴系、纯手性、卷曲费玛纱线提供了驱动。使用刚性杆臂和 73mm 长的蜡混合肌肉,证明了在 6.7Hz 下 10.4mm 和 10Hz 下 3.5mm 的位移。使用线悬臂和相同蜡混合肌肉,在 75Hz 下实现了 3.4mm 的悬臂位移。关于这些混合捻纺纱线为微型飞行器实现飞行的用途,注意到这些频率在用于昆虫飞行的范围内(通常为 5-200Hz)。

[0130] 除使得提供高速率及高比功和功率能力的高循环寿命非电化学扭转和拉伸肌肉成为可能外,发明实施方案改善了通过双层电荷注入工作的现有技术人造肌肉的性能[J. Foroughi 等, Science 334, 494-497 (2011)]。这些改善包括用由于过捻产生的扭动而卷曲或由于纱线合股而卷曲的纱线代替用于电化学双层充电的非卷曲纱线。这种卷曲增大了对于电化学双层带电人造肌肉可获得的拉伸驱动器冲程。虽然由于驱动期间的永久性解捻,使用一端拴系构造或异手性构造不能可逆性操作这些先前的电化学肌肉,但是本发明实施方案显示在两种情况下(图 1C 和图 1D 的构造)均可获得可逆性驱动。这后一种改善起因于当前发现即使当驱动纱线内的液体提供产生驱动的体积变化时,适当合股的纱线也可用于获得可逆性驱动。这种适当合股的纱线(如 SZ 和 ZS 纱线)是其中纱线开卷与合股纱线内捻度增加相关的纱线。归因于卷曲的捻度与纱线内捻度的这种平衡起扭转复位弹簧的作用以使得一端拴系和异手性构造的可逆性成为可能。

#### [0131] 插捻、非卷曲和卷曲聚合物纤维肌肉的制造

[0132] 尽管可使用众所周知的方法特制作为前体用于制造插捻、非卷曲和卷曲聚合物纤维肌肉的聚合物纤维,但是已经发现了使用市售可得的高强度纤维(单丝或多丝)的优点-通常是用作钓鱼线或缝纫线的纤维。当前选择的原因是这些纤维已经在商业上广泛用于许多应用的事实降低了成本。同样,虽然申请人已经将各种市售可得的纤维转化为加热时提供超过 10% 可逆性收缩的人造肌肉,但是具有高机械强度的高分子量聚乙烯(PE)和尼龙 6 或尼龙 6,6 纤维,由于其高强度,特别是驱动期间高度可实现的收缩和在相对低成本下的商业可用性,特别优选用作肌肉前体。

[0133] 与发明实施方案的碳纳米管纱线肌肉一样,向这些高强度聚合物纤维中插捻。该捻度使得纤维具手性,这样使其能够起扭转人造肌肉的作用。最重要的是,为了使驱动器拉伸冲程达到最大,申请人已经插入如此大量的捻度(按初始纤维长度每米的转数测量),以致该捻度的一些转化为纤维卷曲。这种卷曲比用于扩大形状记忆金属丝冲程的卷曲紧凑得多。在一些优选发明实施方案中,弹簧指数,平均卷径(即内外半径的平均值)与纤维直径之比小于约 1.7,而对于 NiTi 弹簧而言该比例超过 4。事实上,尝试为 NiTi 形状记忆丝线加捻以降低的直径比导致丝线故障。当加热到高于马氏体向奥氏体相变时非卷曲形状记忆金属丝收缩,这在卷曲形状记忆丝线的热收缩中得到反映,而研究的未加捻聚合物纤维具有正或负纤维方向热膨胀系数。对于研究的高度定向纤维而言不依赖热膨胀系数的符号,对于纤维捻度和纤维卷曲而言在相同方向导致自动卷曲的插捻后,除非相邻卷接触,否则加热时卷曲纤维收缩。在这后一种情况下,由于驱动期间温度增加,卷曲纤维可膨胀。

[0134] 通过将纤维上端连接到旋转电动机的轴上并且将纤维下端连接到阻止其旋转的砝码上,最简单地向聚合物纤维中插捻。纤维卷曲通常沿着纤维长度在一个或多个位置成核,然后到处传播。施加的砝码很重要,并且对于指定纤维而言在狭窄范围内可调-砝码太小,插捻期间纤维缠结,而砝码太大,加捻期间纤维断裂。在施加的砝码范围内,相邻纤维卷



接触。因为这种卷接触会干扰驱动期间的收缩,所以驱动期间施加较大砝码以将卷分开。可选地,如果有意使纤维部分解捻以将卷分开,则可施加较小砝码,这经常发生,无需减少卷数。如果允许相对末端旋转,则这样卷曲的纤维将部分开卷。虽然热退火可使卷曲纤维热定型,但是如果允许末端旋转,则随后施加大量拉伸应力仍将引起卷曲消失。虽然可能在低温下向两端拴系纤维施加足够高的载荷,以致卷数随着卷-捻转化减少,但是因为纤维断裂这很少成功。例如,对于 30g 恒定载荷下的 130 μm 直径尼龙 6 (来自 Coats 和 Clark 的 0.005 号单丝),纤维卷曲开始之前插捻密度为 2046 转/米 ±3%,卷曲结束之前的插入总捻度为 3286 转/米 ±4%,并且 3653 转/米 ±3%的插入总捻度引起卷曲纤维断裂。

[0135] 图 10(中)显示了高度卷曲尼龙 6 人造肌肉纤维的光学图像。为了通过提供扭矩平衡结构,相对于开卷稳定这种纤维,通过使用相反捻向进行合股(S捻度)将具有相同捻向(例如右手 Z 捻度)的两根纤维合股在一起。图 10(右)显示了由此扭矩平衡的 SZ 尼龙纱线纤维肌肉。一经由此稳定,就可容易地将合股、高度卷曲纤维织成纺织品或编织物。这些纤维肌肉在纤维、合股纤维和织物结构水平上具有层次结构。层次结构开发向下延伸到纤维内的复杂分子排列,其可在纤维方向上产生比聚合物微晶链方向上负性高 10 倍的负热膨胀 [C. L. Choy, F. C. Chen 和 K. Young, J. of Polym. Sci. ;Polym. Phys. 编辑 19, 335-352(1981)]。

[0136] 就在纤维卷曲开始后的纤维光学显微图显示了螺旋表面特征(源自初始纤维中纤维方向的线),其相对于纤维方向的偏角为

$$[0137] \quad \alpha = \tan^{-1}(2\pi rT),$$

[0138] 其中 r 为距纤维中心的距离并且 T 为插入捻度,按纤维长度的转数计。

[0139] 作为生产聚合物纤维肌肉的替代加工方法,可将加捻聚合物纤维螺旋缠绕在毛细管或任何相似圆柱形或非圆柱形心轴上,随后任选从该心轴释放。已经发现,对于由此获得的卷曲纤维而言,加热期间的驱动,根据聚合物纤维捻度和聚合物纤维围绕心轴卷曲的相对方向,可为收缩或膨胀。如果聚合物纤维加捻密度高于临界水平并且纤维加捻和纤维卷曲在相同的手性方向上(S捻度或 Z 捻度),则加热可提供卷收缩,但是如果在相反的手性方向上,则加热可提供卷膨胀。

[0140] 图 18A 示意性地说明了同时引入聚合物纤维和绕心轴的纤维卷曲的工艺并且图 18B-18C 示出了通过心轴缠绕制成的卷曲聚合物纤维的实例。可控制卷和纤维的确切卷形及捻度和捻向并且可通过热退火设定卷的几何形状。心轴卷曲的主要变量为心轴直径(D)、向纤维施加的转数/长度(r)、向心轴施加的卷的捻度/长度(R)、向纤维施加的力(F)和纤维与心轴的轴线之间的夹角(θ)。这些过程变量允许控制卷径、卷转数之间的间距和卷曲聚合物纤维肌肉的偏角和手性。大直径卷将产生更大的冲程,但是提升能力降低。实施例 27 和 28 提供了关键性地改变卷曲纱线结构的方法,以便获得负向或正向卷热膨胀,和心轴卷曲肌肉在收缩或膨胀期间做功时的性能。

[0141] 在上述心轴卷曲工艺中,可能独立地为纤维和卷选择捻向。在载荷下向其它不受约束的纤维施加捻度时,这不可能。纤维加捻和卷曲可在相同或相反方向并且将决定加热后卷位移的方向;当纤维和卷具有相同捻向时,如果插入的纱线加捻密度高于临界水平,则它们将产生在加热期间收缩的卷。当卷和纤维具有相反手性时,卷将在加热期间膨胀。这种卷膨胀也可用于拉伸驱动,其中在做功循环的卷膨胀部分完成做功。同样,如实施例 27

中所述,卷的直径越大,冲程将越大。

[0142] 当经化学、光、电磁(通过微波吸收)或通过环境温度变化驱动的植物纤维肌肉或混合纳米纤维纱线肌肉不需要导电性肌肉组分时,除非聚合物纤维或纳米纤维纱线本身为电子导体(如固有电子导电有机聚合物金属或碳纳米纤维纱线),则需要导体来提供电热驱动。例如,这种导体可为高强度聚合物纤维上的导电涂层(如金属或碳涂层);金属丝;螺旋缠绕在未加捻聚合物纤维肌肉、卷曲聚合物纤维肌肉或加捻但非卷曲的聚合物纤维肌肉上的电子导电纳米纤维;肌肉纤维外部的电子导体(如织成驱动纺织品的金属丝);或肌肉阵列内部(如在驱动聚合物纤维编织物内部)的电子导体。可采用市售可得的包括电子导电涂层的高强度聚合物纤维,如目前评估的Shieldex纤维(其为镀银尼龙6,6)。按纤维长度的低电阻使得能够在施加极低电压的同时,在电热驱动期间快速加热。另外,可有效地利用涂有电子导电碳或碳复合材料的聚合物纤维。

[0143] 电子导电糊和墨可任选用作涂层以使得电热驱动成为可能,例如在粘合剂中含银粉(任选包含银纳米纤维或片状银粉)或在粘合剂(包括碳纳米管和石墨烯片)中含电子导电碳形式的糊和墨。为了制备电子导电性卷曲聚合物纤维,可将这些电子导体涂覆到未加捻纤维、加捻但非卷曲的纤维或卷曲纤维上。

[0144] 通过将高度导电性纳米纤维缠绕在未加捻聚合物纤维或加捻或卷曲聚合物纤维上,制备电热驱动或光热驱动的植物纤维肌肉是有用的发明实施方案。将碳纳米管用作为经缠绕的纳米纤维特别有用。可任选地将这些碳纳米管呈薄板带从碳纳米管林中拉出并且螺旋缠绕在聚合物肌肉纤维上。图11示出了已经螺旋缠绕有取自森林的MWNT薄板条的单丝尼龙纤维的SEM图像。图12示出了插捻以提供缠绕有MWNT薄板条的高度卷曲尼龙纤维后,这种经MWNT覆盖的尼龙纤维的SEM图像。图15A-15B提供了用取自森林的MWNT薄板条螺旋缠绕之前(图15A)和之后(图15B),卷曲尼龙纤维的光学显微图。在这种情况下已经在两个螺旋缠绕方向上,对卷曲纱线进行了MWNT薄板缠绕。图16示出了对图15B的经MWNT缠绕的卷曲尼龙纤维获得的电热驱动。选择高热导电性电子导体(以及对于这种电子导体而言高孔隙率,以增强向环境的热传输)可有效地用于减少逆转驱动的冷却所需的时间。

[0145] 虽然未加捻聚合物纤维肌肉通常提供比卷曲聚合物纤维肌肉更小的驱动器收缩,但是如果聚合物纤维具有大的负热膨胀系数(优选高于约 $-10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ )并且未加捻聚合物纤维缠绕有电子导电纳米纤维薄板带,则这些未加捻聚合物纤维肌肉对电热驱动肌肉有用。这种纳米纤维带薄板优选为碳纳米管带薄板,并且优选从碳纳米管林中拉出这种碳纳米管带薄板。不依赖碳纳米管带薄板的来源,碳纳米管的光吸收可有效地用于增强光热驱动。

[0146] 对于未加捻和加捻聚合物纤维肌肉而言,特别优选的聚合物为高强度、机械拉出尼龙6;尼龙6,6;聚乙烯,特别是凝胶纺丝聚乙烯;和聚偏氟乙烯。由于其高强度,所有这些适合的聚合物纤维常常用于钓鱼线或缝纫线。这些适合转化为聚合物纤维人造肌肉的植物纤维包括为单丝、多丝(纤维间的粘合采用任选焊接或其它方法)和空芯多丝聚合物纤维的纤维。聚合物多丝纤维可任选包含具有纳米级直径的植物纤维,例如通过电纺丝或离心式纺丝制造的聚合物纤维。同样,纱线多纤维可任选具有不同聚合物。

[0147] 重要的是,为了在驱动器循环的做功部分期间产生最大功率输出,应优选操作具有正热膨胀的卷以在膨胀期间做机械功并且应优选操作具有负热膨胀的卷以在膨胀期间

做机械功。原因是加热速率（受功率输入控制）可远远高于冷却速率（受环境条件控制）。然而，当应用模式不需要优化功率密度时，膨胀或收缩或其组合期间的功可用于实现性能目标，例如由于温度变化纺织品的孔隙率变化。

[0148] 为了使加热速率达到最大（并且因此驱动循环的做功部分期间，功率输出达到最大），同时仍避免局部过热，驱动期间采用异型外加电压、电流或功率输出可能有用。此时的策略是在驱动开始时使加热速率达到最大，此时没有局部过热的危险，然后当过热可造成问题时降低加热速率。

[0149] 使研究用于高度可逆、长循环寿命操作的拉伸和扭转驱动器最通常经受至少 30 个初始训练循环，以便稳定混合纳米纤维纱线结构或聚合物纤维结构，并且从而使得后续使用期间能够高度可逆性操作数百万个可逆驱动循环。对于热供能肌肉的情况而言，这些训练循环通常达到要利用肌肉的最高温度。

#### [0150] 插捻和卷曲聚合物纤维肌肉的性能

[0151] 热驱动。除非此处和其它地方另有说明，则为获得应力的力标准化是相对于纤维直径和初始非加捻纤维的纤维直径。这样做是因为卷曲纤维中的卷径和纤维直径难以精确测量并且因为报道的大部分测量等压（施加的重量恒定），所以纤维应力在驱动期间改变。

[0152] 图 20A 和 20B 中对于 305  $\mu\text{m}$  直径的尼龙 6 单丝缝纫线 (The Thread Exchange, 12mil) 分别示出了卷曲之前和之后，纤维热膨胀的热机械分析测量结果。升温 and 降温扫描没有叠加不是由于滞后，而是温度扫描速率大 ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 且纤维温度与通过 TMA 热电偶测得的温度之间相应迟滞的结果。

[0153] 由于纤维卷曲，以上尼龙 6 纤维在 20 和  $200^\circ\text{C}$  之间的可逆性热收缩从 2% 增加到 30%，提供了 15 的冲程放大因子。该冲程放大因子 (SAF) 是对于环境和载荷条件的相同变化而言，插捻之后以百分比表示的驱动器冲程与插捻之前的驱动器冲程之比。当使用因尼龙 6，6 尺寸稳定时的温度更高成为可能的更宽温度范围 ( $20\text{--}220^\circ\text{C}$ ) 时，卷曲多丝尼龙 6，6 纤维收缩相似量 (23%)，从而提供 10 的 SAF。虽然凝胶纺丝聚乙烯聚合物纤维的有用尺寸稳定性的最高温度低得多（约  $130^\circ\text{C}$ ），但是作为提升重载荷的热供能人造肌肉，这些纤维更高的模量和强度特别有用，并且提供了更高的能量效率。非卷曲和卷曲 Spectra 聚乙烯在  $20\text{--}130^\circ\text{C}$  之间分别提供了 1.4% 和 19% 的热收缩，相应于 14 的 SAF。

[0154] 对于呈自由态（即，未使用心轴）卷曲的聚合物纤维肌肉而言，优选高于约 5 的 SAF 并且更优选高于约 10 的 SAF。还优选，呈自由态卷曲的聚合物纤维肌肉在插捻之前，在聚合物纤维方向上具有负热膨胀系数。

[0155] 虽然研究的其它纤维在卷曲之前具有正或负纵向热膨胀系数，但是在恒定拉伸载荷下插捻时，只要纤维加捻和纤维卷曲在相同手性方向上，它们在卷曲时全部在卷轴向上提供负热膨胀系数。当在 16MPa 载荷下加捻时，大直径 ( $640\ \mu\text{m}$ ) 尼龙 6 单丝钓鱼线 (Berkeley Trilene 301b 试验) 具有  $1.8 \times 10^{-4}/\text{K}$  ( $25\text{--}130^\circ\text{C}$  之间) 的初始平均径向热膨胀，这在纤维卷曲开始时略微增加到  $2.2 \times 10^{-4}/\text{K}$  (其中捻度为 540 转/m 并且仅 1% 的初始纤维长度卷曲)。长度收缩因子 (LCF)，为卷曲或非卷曲纤维的初始纤维长度与最终长度之比，对于仅略微卷曲的聚合物纤维而言为 1.16。

[0156] 我们基于热膨胀的肌肉优于使用一级相变的肌肉，如形状记忆肌肉的关键优势是可获得的滞后大体上不存在。对于 NiTi 形状记忆丝线而言，这种滞后可易于超过  $20^\circ\text{C}$ ，这

使驱动器控制大大地复杂化。如图 13 所示,虽然由于纤维温度和记录温度的差异,我们的测量仪器引入了人为滞后,但是降低扫描速率以最小化这种效应表明尼龙驱动器的滞后很小或不存在。在  $0.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  扫描速率下,可观察到低于  $2^{\circ}\text{C}$  滞后。这种滞后的不存在,加上与形状记忆丝线相比对温度的线性响应多得多,使得这些卷曲聚合物纤维肌肉很适合机器人和人造假肢应用,其中需要连续控制范围。

[0157] 电热拉伸驱动。首先描述的关于电驱动的结果是对于经取自森林 [M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson 和 R. H. Baughman, *Science* 309, 1215-1219 (2005)] 的碳纳米管薄板条螺旋缠绕,然后卷曲至 4.5 的 LCF 的  $76\ \mu\text{m}$  直径尼龙 6 单丝缝纫线 (The Thread Exchange, Inc., 003 号, 5Tex)。施加伏/cm 和 20% 占空比的 1Hz 方波电势以获得周期性驱动。图 14 中的数据 displays, 当纤维应力为 22MPa 时,这种卷曲纤维可收缩 10%, 超过一百万次循环。虽然卷曲纤维的确经受了蠕变 (见插图), 但是超过一百万次循环, 这种蠕变小于 2%, 蠕变速率随着循环增加而减小, 并且在冲程上不存在明显的不可逆性。

[0158] 将热收缩性、高度卷曲的聚合物纤维肌肉上施加的载荷减小至低水平, 以致在拉伸收缩期间相邻卷开始接触时, 冲程在幅度上减小并且最终变为正, 并且近似等于纤维的径向热膨胀。如果通过去捻减少卷曲纤维中捻度的量, 则驱动期间拉伸收缩所需的最小载荷相应地减小。

[0159] 收缩期间所做的功通常增加到卷曲纤维肌肉断裂时的机械载荷。收缩期间观察到的重力做功 (实施例 30) 为对于天然肌肉可获得的 5.5 倍 [D. R. Peterson, J. D. Bronzino, *Biomechanics: Principles and Applications* (CRC Press, Boca Raton, 2008)]。更令人印象深刻的是, 平均输出功率 ( $25.5\text{ kW/kg}$ ) 为哺乳动物骨骼肌肉峰值输出 ( $0.323\text{ kW/kg}$ ) 的 79 倍 [D. R. Peterson, J. D. Bronzino, *Biomechanics: Principles and Applications* (CRC Press, Boca Raton, 2008)]。

[0160] 这些电热供能人造肌肉的肌肉循环率受肌肉冷却所需时间限制。与所有其它热或电化学驱动的人造肌肉一样, 该循环时间随驱动纤维的直径增加而增加。虽然当热循环时间较长时, 与使用环境温度变化从变化缓慢的温度变化获取能量或提供改变孔隙率为穿着者提供舒适感的服装纺织品时一样, 该响应时间不重要, 但是在电热供能驱动在整个循环期间, 使输出功率达到最大时很重要。

[0161] 通过采用各种主动或被动冷却方法, 可明显减少循环时间。例如, 2 股、卷曲、镀银纤维 (初始未加捻直径为  $170\ \mu\text{m}$ ) 在浸入水中时, 在 5Hz、10.8MPa 应力下产生约 10% 冲程。类似地, 于氦气中的被动操作或通过强制对流的主动冷却可允许厚纤维的高速驱动。

[0162] 光热拉伸驱动。薄卷曲纤维在使用光经光热驱动时, 提供了快速拉伸驱动。例如, 用位于距纤维 2.5cm 的 250W 白炽灯照射时, 卷曲  $76\ \mu\text{m}$  直径、单丝尼龙 6 纤维 (The Thread Exchange, Inc. 3mil, 购买后插入的捻度为 5000 转/m) 在 1s 内收缩 7% 以提升 26MPa 载荷。在该应力下卷为非接触式并且 LCF 为 2.5。

[0163] 化学供能的拉伸驱动。通过用含有催化性铂黑颗粒沉积物的 CNT 薄板缠绕尼龙 6 纤维, 然后引入纤维卷曲, 生产化学供能肌肉。这种肌肉可用各种热化学反应释放的热, 如合并燃料与氧化剂释放的热或单流体组分的化学转换产生的热 (如 Pt 催化的于 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液中的过氧化氢转化为水), 为这种肌肉供能。

[0164] 电热扭转驱动。对于初始测量而言,将桨叶连接到已经加捻至正好低于纤维卷曲开始时或纤维卷曲完成之后的垂直悬挂聚合物线的自由端。在两种情况下,经热、电热、光或化学供能时,均观察到扭转驱动。然而,在当前这种缺乏扭转复位弹簧时,驱动可逆性差-加热期间,对于非卷曲纤维而言与纤维解捻相对应并且对于完全卷曲纤维而言与卷曲的解捻相对应的扭转驱动器冲程在循环期间迅速减小。

[0165] 为了即使在两端拴系时,为钓鱼线和缝纫线提供高度可逆性扭转驱动,在扭矩平衡结构中,通过使用 S 卷曲使两根 Z 捻纤维合股提供纤维卷曲以产生 SZ 双股纤维。因为纤维 Z 捻度和纤维合股的 S 捻度之后必须守恒,所以获得高度可逆性扭转驱动-驱动逆转期间的卷曲起到扭转复位弹簧的作用,以逆转纤维内的捻度释放。为了使可获得的扭矩达到最大,采用包含等长度 SZ 和 ZS 区段的纤维,转子连接在其中点上。由此产生的重量扭矩在对于大型商用电动机而言典型的  $2.5\text{--}6\text{N}\cdot\text{m}/\text{kg}$  范围内。

#### [0166] 加捻且卷曲的纳米纤维纱线和加捻且卷曲的聚合物纤维的应用

[0167] 因为对于卷曲混合纱线而言,实现的拉伸冲程和做功及功率密度如此高,所以这些高循环寿命肌肉可用于各种应用。主要的竞争性 NiTi 形状记忆金属驱动器具有非常滞后的驱动器冲程,所以驱动对循环内先前史的依赖性大大复杂化了对驱动器位移的控制。这种历史依赖性对于图 2A 的蜡混合纱线结果而言较小,并且对于使纯纱线或任何蜡填充纱线在熔融状态之间循环可忽略。同样,这种滞后对于插捻聚合物纤维,包括卷曲的聚合物纤维而言,可以很小。

[0168] 虽然已将形状记忆金属用作扭转驱动器,但是扭转驱动 ( $0.15^\circ/\text{mm}$ ) [A. C. Keefe, G. P. Carman, Smart Mater. Struct. 9, 665 (2000)] 比此处对蜡混合纱线(在实施例 10 中为  $71^\circ/\text{mm}$ ) 和聚二乙炔混合纱线(在实施例 13 中为  $100^\circ/\text{mm}$ ) 或对插捻聚合物纤维证明的小得多。改进控制和大型旋转驱动,连同可能更长的循环寿命,显示了纳米纤维纱线肌肉和插捻聚合物纤维肌肉在目前为其采用形状记忆合金的医疗设备、机器人和百叶窗中的实用性,以及向微型阀、混合器、智能手机镜头、定位器和玩具的延伸。实施例 22 证明了单卷、双股、SZ 加捻、镀银尼龙纤维作为无声驱动器,用于控制百叶窗打开的用途并且图 22C-22D 提供了已经在关闭和打开位置之间可逆性驱动的百叶窗的照片。

[0169] 实施例 38 和图 23A-23B 显示了双心轴卷曲尼龙 6 单丝纤维响应于环境温度变化打开和关闭百叶窗的用途。由于尼龙纱线插捻和心轴卷曲方向相反,所以这种卷曲尼龙纤维肌肉具有正热膨胀系数。操作以在压缩载荷下做功,当温度增加时这些尼龙肌肉逐渐打开百叶窗。实施例 22 和实施例 38 的百叶窗构造可用于控制气流或光的路径。

[0170] 纳米纤维纱线肌肉和插捻聚合物纤维肌肉也可用作大型或微型泵、阀门传动装置和流体混合器。这些混合器将对“芯片化学实验室”有用,其中在极小面积的设备上有效地进行化学分析或化学合成。与先前电化学供能的碳纳米管纱线微型流体混合器不同 [J. Foroughi 等, Science 334, 494 (2011)], 对于本发明实施方案的纱线扭转肌肉或聚合物纤维肌肉而言不需要反电极或电解质。在微米级或更小级别,已证明的扭转驱动可用于旋转在高度灵敏的电化学分析物分析中使用的电极,从而消除了对大得多且贵得多的普通电机的需要。

[0171] 捻纺纱线肌肉和插捻聚合物纤维肌肉另外可用于消除用于为传统电子继电器提供驱动和用于如驱动车门上的锁等目的的笨重电磁铁。

[0172] 捻纺纱线肌肉和插捻聚合物纤维肌肉的柔性可用于扩大对指定长度的纳米纤维纱线或聚合物纤维组件（其中含有长度长得多的驱动纱线）实现的冲程。这种扩大可仅仅通过将驱动纱线（或加捻聚合物纤维）缠绕在两个平行固定销钉上，锚定纱线一端，并且用纱线对端传输拉伸驱动实现。然而，为将摩擦减到最小，这些销钉可将独立纱线支撑在纤维尺寸滑轮上。

[0173] 也可通过使用这些拉伸驱动纳米纤维纱线和插捻聚合物纤维利用纱线和纤维柔性和可编结行，以使得张拉整体结构能够变形。在这种情况下纳米纤维混合纱线或插捻聚合物纤维可在用于张拉整体结构的杆之间提供端到端连接性，以便使得结构变形成为可能。可选地，通过这些结构中使用空心杆，并且将驱动纳米纤维混合纱线或插捻纤维连接在纱线或纤维从中出现与另一根杆连接的杆对端，可增加张拉整体结构的变形幅度。聚合物纱线肌肉或纳米纤维纱线肌肉的可逆性驱动或不可逆性驱动均可用于为各种其它变形结构，如折叠成折纸形状的变形结构和基于柔性机构的变形结构提供驱动（Handbook of Compliant Mechanisms, L. L. Howell, S. P. Magleby 和 B. M. Olsen 编辑, John Wiley and Sons, Inc., 2013）。卷曲聚合物纤维肌肉和卷曲纳米纤维纱线肌肉可用于可逆性或不可逆性打开或关闭经折叠以使其更紧凑的结构 - 如配置于太空中时打开的折叠太阳能电池阵列。这种配置可通过电热或通过环境温度或曝光的变化实现。

[0174] 通过在装有要泵送的流体的可折叠管周围构造能独立驱动的纳米纤维纱线或加捻聚合物纤维区段，并且依次驱动这些纱线或聚合物纤维区段，可方便地在微观和宏观尺度上为蠕动泵配置捻纺纳米纤维肌肉和插捻聚合物纤维肌肉的拉伸驱动以获得泵送。

[0175] 光学设备应用提供了其它发明实施方案。实例为捻纺纳米纤维纱线和纱线组件及插捻纤维和纤维组件，其提供了超快光学快门（通过桨叶的扭转）、用于减少激光散斑的灯光扩散器的平移、用于平移或转动其它光学元件的装置或改变镜头焦距的装置（例如通过柔性镜头的机械变形）。纳米纤维纱线或插捻聚合物纤维肌肉的拉伸或扭转驱动可用于通过使这些像素旋转以显示不同颜色或通过达到相同效果的平移，改变指示牌上的像素。

[0176] 纳米纤维纱线肌肉和插捻聚合物纤维肌肉也可用于触觉设备中，其中驱动器位移提供了触觉信息。这种触觉反馈可通过使用者的手或指头，例如在使用机器人设备远程进行手术时，外科医生戴的手套中。在另一种应用中，这些人造肌肉可用于按压可更新盲文显示器中的弹簧加载销钉。

[0177] 混合捻纺纱线和插捻纤维的扭转和拉伸驱动均可用于在局部和较大规模上驱动智能表面。例如，拉伸驱动可使弹簧加载销钉（其可任选地为圆柱形、叶片形或具有其它更复杂的形状）可逆性地缩回，从而改变表面粗糙度。一个或多个销钉伸缩循环可用于从海洋交通工具的表面去除海洋生物。微米级或更大桨叶的旋转也可用于改变表面粗糙度。这些粗糙度受控的驱动表面可用于影响流体中的边界层，从而使得更有效和 / 或受控制的运动成为可能，例如对于海洋、空中和陆地交通工具而言。这种驱动，如使得亲水性或疏水性桨叶表面在外部的桨叶扭转，也可用于改变表面能。这种表面能变化也可通过销钉的可逆性伸缩有效地实现。

[0178] 与天然肌肉和热形状记忆金属肌肉一样，热驱动纳米纤维肌肉和插捻聚合物纤维肌肉需要能量输入以维持肌肉收缩和相应的拉力产生。对于热肌肉而言，该维持能量与肌肉外部的温度低于驱动肌肉时，保持肌肉温度所需的能量相对应。对于介电肌肉和

电化学肌肉而言存在类似问题,但是在这些情况下所需的维持能量是代替归因于自身放电的电能。一完成收缩做功,驱动就逆转时,不会出现维持能量的这个问题,并且可通过用插销保持收缩的力或程度避免。在文献中已经描述了这种插销机构,包括可通过合并多个驱动器循环的驱动器冲程任意大量增加驱动器冲程的尺蠖驱动器机构 [“Fuel Powered Actuators and Methods of Using Same”, R. H. Baughman, V. H. Ebron, Z. Yang, D. J. Seyer, M. Kozlov, J. Oh, H. Xie, J. Razal, J. P. Ferraris, A. G. MacDiarmid, W. A. Macaulay, US 8, 096, 119B2]。

[0179] 虽然即使在对整个循环时间标准化收缩做功时(由实施例 6,证明的 4.2kW/kg,是常用内燃机功率-重量比的 4 倍),小直径混合纱线肌肉提供了巨大的重量功率密度,但是除非增大纱线直径或平行放置许多纱线,则绝对做功和功率输出较低。然而,实施例 7 显示明显增大纱线直径降低了在环境空气中的冷却速率。对于纳米纤维纱线和插捻聚合物纤维肌肉而言,可通过使用主动冷却逆转驱动或通过使用迅速吸收驱动热的周围环境温度介质,改善这个问题。水是用于冷却的这样一种有用介质。用于被动冷却的其它有用选择为高热扩散性气体,如氢气和氦气。使用环境氢气冷却为用氢气/空气混合物供能的捻纺肌肉提供了天然配合,因为在驱动循环的冷却部分期间注入氢气加速了制备氢气与空气(或氧气)的后续混合物的冷却以提供正向驱动。

[0180] 混合纳米纤维纱线肌肉和插捻聚合物纤维肌肉用作检测环境条件的智能传感器并且提供可逆性或非可逆性拉伸或旋转响应(取决于设计)。一个实例为实施例 14 的可逆性驱动氢传感驱动器。双卷曲纱线中的生物功能化客体可响应于分析物用于自供能传感和/或控制目的。混合纳米纤维肌肉内客体的选择可设计为提供驱动集成暴露,如集成时间-温度暴露或集成对环境中的辐射或化学品的暴露的传感器所需的可逆性驱动或不可逆性驱动。因为可能满足特定传感器需要的客体的范围巨大,所以可能优化提供机械驱动的可逆性和不可逆性(即,集成)传感的性能。关于客体的选择,文献描述了根据温度或温度史或化学品或辐射暴露,经历可逆性或不可逆性体积变化的许多材料。

[0181] 聚合物纤维和纳米纤维混合纱线肌肉依赖于时间-温度的不可逆性驱动可用于阻碍已经过度热暴露的产品,如疫苗和其它药剂产品的包装打开。纱线或纤维体积膨胀可用于提供阻碍药剂产品的容器顶端打开的摩擦。可选地,这种驱动可释放销钉,这干扰了加捻顶端的打开。

[0182] 卷曲聚合物纤维肌肉和纳米纤维纱线肌肉可用于驱动智能包装材料,如响应于环境温度打开和关闭空隙(以便调节产品温度)的纸箱。

[0183] 卷曲纯碳纳米管纱线在惰性气氛中从室温电热加热到灼热温度( $\sim 2,560^{\circ}\text{C}$ )后提供证明的 7.3%可逆性收缩(实施例 5 和图 2B)显示了这些肌肉在没有其它高强度肌肉可以工作的温度下进行的实用性。这些肌肉可通过环境温度的变化自我供能以直接用作智能材料提供驱动,例如打开或关闭阀门。如实施例 10、实施例 11 和图 8 所示,温度的变化也可为纯碳纳米管纱线提供扭转驱动(对于实施例 11 中的 SZ-ZS 纱线而言,在真空中静态测量期间高达  $30^{\circ}/\text{mm}$ ),这对温度测量和控制目的均有用。在真空中对纯双股碳纳米管达灼热温度的电脉冲测量提供了  $27^{\circ}/\text{mm}$  旋转和 510 转/分钟的平均转速(实施例 11)。

[0184] 虽然可达到的肌肉扭转和拉伸冲程通常将相对较小,低于室温时卷曲纯纱线和插捻聚合物纤维的尺寸变化可用于指示温度并且直接提供功能反应,如打开或关闭阀门。可

在任何温度范围,通过使用纳米纤维纱线肌肉或聚合物纤维肌肉提供拉伸驱动、扭转驱动或其组合获得这种阀门控制。

[0185] 不使用环境温度的变化,由于吸收辐射(并且特别是光)的加热可提供加捻聚合物纤维肌肉或捻纺纳米纤维纱线肌肉的扭转驱动。因为碳纳米管是近乎完美的黑体吸收剂,所以易于发生光学加热。当使用来自 100W 白炽灯的光脉冲,通过加热驱动蜡半渗透的费玛纱线时,实施例 9 证明了  $12.6^{\circ}/\text{mm}$  的可逆性扭转驱动。也可通过混合捻纺纳米纤维纱线肌肉内的纳米纤维纱线主体或客体(或其组合)或插捻聚合物纤维肌肉内的聚合物的可逆性光反应获得可逆性扭转和拉伸光驱动。可逆性拉伸和扭转光驱动(使用光热加热、光反应或其组合)可用于为诸如家和办公室、温室和太阳能电池农场等空间控制太阳能照明。最简单地说,混合纳米纤维纱线肌肉或插捻聚合物纤维肌肉的可逆性拉伸驱动可用于打开或关闭窗帘或百叶窗。因为热供能肌肉几乎可跨越整个窗尺寸,并且可使用滑轮扩大冲程,所以可使用小温度范围逐渐打开和关闭窗帘和百叶窗,不会产生任何声音或消耗电能,对于目前使用的打开和关闭窗帘和百叶窗的昂贵电机而言并非如此。另外,这种光机械驱动可用于为微观和宏观光学设备提供驱动。

[0186] 通过环境温度变化的热驱动、通过曝光变化的光驱动和使用周围化学环境(包括环境湿度)的变化的化学机械驱动可用于通过纳米纤维纱线或插捻聚合物纤维驱动产生机械能。可使用诸如使永磁铁在排列的电线圈中转动或向压电或铁电元件施加肌肉产生的应变等方式,收集这种机械能作为电能。例如,收集的这种能量可用于为无线传感器供电。

[0187] 因为聚合物纤维和混合纱线肌肉在通过组织和血液传输光(例如,通过并入碳纳米管)的近红外区可具高度吸收性,所以只要避免血液和组织过热(例如通过将能量收集器与血液和组织分开,但是仍使用血液循环进行冷却),就可实现这种能量收集。

[0188] 服装内纳米纤维纱线的驱动可提供可变孔隙率,其中膨胀或收缩客体材料将改变纱线长度、纱线直径和/或卷径以打开或关闭纺织品孔隙,从而增加舒适度或提供对化学或热威胁的防护。纺织品孔隙的这种打开和关闭也可通过与驱动纱线连接并且嵌入纺织品中的微米级浆叶的旋转实现,以致浆叶与纺织品表面平行或垂直。因为发明实施方案的教导提供了随温度增加而膨胀或收缩的纳米纤维混合纱线和插捻聚合物纤维,所以制造了使用常规可用织物的纺织品设计,以便纺织品打开孔隙或随温度增加关闭。使用其中插入的纤维捻度在与卷中捻度相反方向的适当热定型卷曲聚合物纤维肌肉是提供加热时增加长度的纤维最方便的方式,因为对于混合纳米纤维纱线实现这种性能需要使用具有大的负体积膨胀系数的客体(对于材料而言很罕见)或对纳米纤维加捻和卷曲使用相反方向插捻并且使用通过部分消除混合纳米纤维捻度和归因于纳米纤维纱线卷曲的相反捻度而避免不可逆性驱动的冻结客体结构。客体材料如石蜡可同时提供众所周知的在温度变得太热时通过吸收能量缓和温度变化而在温度降低时释放该能量的功能。

[0189] 纺织品中的纳米纤维纱线肌肉和加捻聚合物纤维肌肉可由于环境温度变化、环境中化学品的变化或通过曝光或暴露于其它辐射而驱动(所以它们为自供能)或它们可通过电阻加热经电驱动。可通过检测环境条件(例如对于消防人员而言过高的温度或不安全的化学或生物环境),任选地控制纺织品中纱线的这种电供能驱动。虽然形状记忆丝线肌肉可用于在纺织品中提供拉伸收缩,其成本和不舒服感已经限制了纺织品和其它织造结构的实现。相反,导电和不导电尼龙的线轴廉价可得,广泛用于服装中并且易于通过发明实施方案



加工成在驱动后提供收缩或膨胀的高冲程人造肌肉。

[0190] 可将捻纺混合纱线肌肉或插捻聚合物纤维织成或缝制成纺织品用于驱动器应用。纳米纤维纱线或加捻聚合物纤维肌肉可构成纺织品中大部分或小部分的纱线或纤维。根据纺织品中驱动的所需各向异性,可主要将这些驱动纱线或纤维定位于一个纺织品方向(如平纹纺织品的纬向或经向)或所有纱线和纤维方向上。不同捻纺纱线或插捻聚合物纤维可任选配置于纺织品中,用于诸如为纺织品提供响应于暴露于环境中的不同试剂、光或不同环境温度而驱动的能力等目的。

[0191] 纺织品中纳米纤维纱线或聚合物纤维肌肉的这种驱动可用于响应于环境热或化学条件,可逆性或不可逆性打开或关闭纺织品孔隙,从而使得源自这些纺织品的服装能够动态地用于增强穿着者的舒适度或安全性。因为平纹纺织品中的经向纤维可基本上笔直,所以虽然纬向纤维上升和下降(在纬向纤维上下),但是当目标是使用驱动纤维阵列做机械功时(而同时受益于高于配置一起最低限度地热相互作用的平行热驱动纤维可产生的纱线冷却速率),优选在经向上配置驱动纤维。另一方面,驱动聚合物纤维或纳米纤维纱线在平纹纺织品的纬向和经向上的配置(并且对于更复杂的织物的方向多样性而言,与三维纺织品一样)可有效地用于诸如使纺织品响应于热或化学环境条件而改变孔隙率等目的。除用于服装外,响应于温度改变孔隙率的纺织品可用于舒适度调节性帐篷。

[0192] 聚合物纤维或纳米纤维纱线肌肉驱动引起的尺寸变化可用于贴身衣服中以使得能够方便进入这些衣服,不论是贴身服装、用于潜水的套装还是太空服。对于此类目的可采用各种机制,例如光膨胀(稍后在进入套装时放松)或当套装达到体温或其它使用温度时的热收缩。

[0193] 也可编织驱动捻纺纳米纤维纱线和插捻聚合物纤维,其可起到增加与周围液体、周围环境空气或其它周围气体的热接触的作用。这样增加的热接触可用于增加纳米纤维纱线或聚合物纤维冷却以逆转驱动的速率。另外,空心编织捻纺纳米纤维纱线肌肉结构和插捻聚合物纤维肌肉结构可有效地用于获得逆转热驱动的加速冷却。实现这一点的一种方式使冷却液或气体通过编织结构的核心。另一种方式是使用空心编织物的芯作为热导管-因与加热肌肉接触将液体蒸发到热导管上的液体冷凝部位将加速驱动的逆转。事实上,空心编织物可包含独立驱动的区域。在这种情况下,驱动逆转期间热从一个编织物区段转移到将要受电热驱动的另一编织物区段可减少驱动第二编织物区段所需的电能。操作这些热导管需要毛细作用装置,其可通过多孔、可湿性材料,在编织物芯的一部分或可提供毛细作用的空心编织物内手套的位置提供。

[0194] 另外,空心编织物结构可用于所述编织物中捻纺纱线由燃料供能的驱动。在这种情况下,将燃料和氧化剂(如空气和氢气或甲醇)运输到用于燃烧的催化剂所在的编织物芯。可选地,单化学组分或任选不相互作用或最低限度地相互作用的多化学组分经任选催化的放热化学转化可为化学-热驱动供能。更一般地说,不论其单独地还是作为阵列的一部分,例如在机织、针织或编织结构中起作用,可使用燃料驱动人造肌肉纱线或插捻聚合物纤维肌肉。

[0195] 聚合物纤维肌肉和混合纱线肌肉可有效地用于为仿人机器人提供吸引人的面部姿势,例如用于老年人的伴侣机器人的面部姿势。表达普通人类情感(高兴、惊讶、悲伤、恐惧等)需要 30 种面部肌肉而目前用于机器人的电机无法做到这一点。

[0196] 更一般地说,人体存在超过 630 种肌肉并且目前使用的电机或液压设备无法为仿人机器人或假肢装置提供其功能性。另一方面,目前的卷曲聚合物纤维和纳米纤维纱线肌肉可与人发一样细,可提供巨大冲程,并且可易于平行排列以做功。当使用非常粗的热供能聚合物肌肉纤维或纳米纤维纱线混合肌肉时,可通过在阵列中使用许多纤维并且仅选择性驱动这些纤维中的一些,而使其它纤维自然冷却,解决可得快速冷却速率的问题。可选地,周围流体(如水)或气体(如氦气)可用于加速冷却速率(主动冷却也可以)。

[0197] 作为另一应用实施方案,紧身衣中的聚合物肌肉纤维或纳米纤维纱线混合肌肉可如同外骨骼一样用于提供对体弱者虚弱运动的扩大力学响应。

[0198] 虽然许多应用需要高度可逆性驱动器响应,但是其它应用利用不可逆性拉伸或扭转驱动。后者的一个实例为用于监测易逝品的热暴露状况的时间-温度指示器。通过使指示器材料的不可逆性时间-温度响应特征与处于相同热环境中的易逝品的降解速率匹配,时间-温度指示器可用于指示,易逝品(例如疫苗)已经暴露于导致不可接受的产品降解的热历史。不可逆肌肉可使用纳米纤维纱线中客体材料的不可逆性尺寸变化提供不可逆性扭转或拉伸驱动响应。例如,混合纱线的拉伸驱动器响应可使热暴露时钟的指针偏斜以指示关于产品质量的热暴露严重程度(例如表示疫苗的剩余使用寿命)。可选地,指针由纱线驱动的扭转可提供指示器响应。在这种情况下,通过限制指示桨叶以致桨叶一侧(具有一种颜色)可见,直至由客体尺寸变化产生临界扭矩,这样轻击桨叶以致不同颜色的桨叶侧面可见,提供“使用或不使用”响应。因为可热聚合的二乙炔的聚合动力学匹配许多重要易逝品(如疫苗)的动力学[U. S. 3, 999, 946]并且因为所选二乙炔可在聚合期间提供大的尺寸变化(对于带取代基的对称二乙炔- $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 而言,在聚合方向上为 4.9%) [R. H. Baughman, J. Chem. Phys. 68, 3110-3117(1978)],所以这些二乙炔用作这些基于纱线的时间-温度指示器设备的客体。

[0199] 因为许多类型或产品的质量取决于产品是否已经冷冻(和产品已经冷却的次数),所以混合纳米纤维纱线肌肉或插捻聚合物纤维可类似地用作自供能冷冻指示器。例如,使用石蜡渗透纳米管纱线提供可逆性驱动(在通过选择石蜡而选定的温度下)，“冷冻时钟”的臂可为产品的冷冻-解冻暴露次数计数。

[0200] 驱动期间纱线电阻的变化可用于提供附加机制,以提供指示器响应,以及更一般地提供控制可逆性驱动器冲程的方式。更具体地说,对于时间-温度史应用或感测温度或化学品而言,驱动混合纳米纤维纱线的不可逆性电阻变化可用于 RFID(射频识别)标签中以提供远程电子可读指示器响应。可选地,拉伸或扭转驱动可用于改变 RFID 标签上天线的电阻或电容,从而提供远程可读响应。

[0201] 与混合纳米纤维纱线肌肉的情况一样,插捻聚合物纤维可提供对集成时间-温度指示器设备或集成化学或辐射暴露并从而提供不可逆机械响应的设备有用的不可逆性拉伸或扭转驱动。为实现此类应用,可将插捻聚合物纤维中的聚合物选择为在有指示器兴趣的热、辐射或化学暴露条件下不稳定。例如,当暴露于适当高温或光化辐射(如 UV、 $\gamma$ -射线、x-射线或电离粒子)时,已知含共轭二乙炔基的聚合物进一步通过 1,4-加成反应聚合。与这种反应相关的尺寸变化可提供所需的不可逆性指示器响应,这可为拉伸驱动或通过扭转的驱动。

[0202] 更一般地说,可在比时间-温度指示器中感兴趣的用于监测的温度低得多的温度

下,在聚合物纤维中插捻。如果避免了提供可逆性肌肉热响应的肌肉训练(如通过加热到感兴趣的用于时间-温度监测的温度,使纤维机械应变退火),则纱线随后暴露于这些温度可提供不可逆性驱动,不可逆性驱动提供了指示器响应。同样,对于环境中与多个键反应的化学品的集成检测而言,可选择含有此类键(如烯基和炔基)的插捻聚合物纤维。因为纳米纤维纱线和插捻聚合物纤维的卷曲可扩大可逆和不可逆性拉伸驱动,所以对用于提供拉伸驱动的不可逆性暴露集成肌肉而言,优选此类卷曲纳米纤维和插捻聚合物纤维。只有在两端拴系时提供可逆性扭转驱动的加捻纳米纤维纱线肌肉或插捻聚合物纤维肌肉的一端拴系是用于提供提供扭转指示器响应的暴露集成肌肉特别方便的方式。

[0203] 纱线热驱动器可经燃料供能,与仅能拉伸驱动的前述燃料供能形状记忆金属驱动器一样[“Fuel Powered Actuators and Methods of Using Same”,R. H. Baughman, V. H. Ebron, Z. Yang, D. J. Seyer, M. Kozlov, J. Oh, H. Xie, J. Razal, J. P. Ferraris, A. G. MacDiarmid, W. A. Macaulay, US 8, 096, 119B2]。用于提供燃料供能的捻纺混合肌肉的一个发明实施方案是提供在纱芯中含体积改变客体并且在纱壳中含催化颗粒(如Pt或Pt合金),以通过合并燃料和氧化剂(如氢气或甲醇与空气)产热的纱线。双卷曲工艺[M. D. Lima 等, Science331, 51-55(2011)]可方便地用于提供具有这种鞘-芯结构的捻纺肌肉。这可通过使体积改变主体材料沉积在取自森林的薄板或薄板堆栈的一个面积扩张侧面,使催化剂颗粒沉积在剩余薄板区域,然后不对称地插捻,以致催化剂在纱鞘内而体积改变客体在纱芯内实现。类似地,体积改变客体和催化剂的这种不对称沉积物可沉积在来自纳米管林的纳米管纱线直接纺丝期间在插捻时形成的薄板楔形物上。如实施例 25 所示,通过选择提供不可逆性驱动的肌肉构造和/或肌肉类型,可将化学驱动的可逆性驱动改为不可逆性驱动。实施例 25 中用于为单股、卷曲尼龙肌肉提供不可逆性驱动的构造为一端拴系。

[0204] 现有技术研究[J. Foroughi 等, Science 334, 494(2011)]表明,可反向驱动前述电化学纳米管纱线肌肉以将扭转机械能转化为电能。不使用电化学工艺将机械能转化为电能,在发明实施方案中对于混合纳米纤维纱线合聚合物纤维人造肌肉而言,使用完全不同的方法。申请人收集了与环境温度、入射光强度或化学环境(包括湿度)波动相关的能量,以引起混合纳米纤维纱线或聚合物纤维人造肌肉的扭转和或拉伸驱动。然后他们通过诸如使用拉伸或扭转驱动使具有接触电极的压电或铁电变形,使电场偏置、基于弹性材料的电容器变形,或使用人造肌肉的扭转驱动使永磁铁相对于周围电线圈旋转的过程(或使电线圈相对于静磁场旋转的逆过程),收集这种机械能作为电能。因为将机械能转化为电能的方式多种多样并且众所周知,所以本技术的新颖性在于使用混合捻纺纳米纤维纱线或插捻聚合物纤维人造肌肉由环境的这些波动产生机械能。

[0205] 插捻纱线和加捻聚合物纤维提供的驱动可用于影响纱线和聚合物纤维组件,例如纱线和纤维束和绳及其它结构的热膨胀和顺应性。例如,在许多应用中,一种结构材料的正热膨胀用另一结构材料的负热膨胀补偿是可取的。当前发现插入卷曲使得纯捻纺纳米纤维纱线的负热膨胀在幅度上按约 10 或更高的因数可控地增加,使得正和负热膨胀能够匹配,以便可获得所需热膨胀(包括接近零的热膨胀)。因为材料如石蜡渗入捻纺纱线中可产生更具负性的热膨胀,所以混合捻纺纱线对这种应用也特别有用。而且,因为插捻聚合物纤维提供了大的可控负热膨胀,这可调节并且通过纱线卷曲而大大增强,所以对于纤维组件

(及纱线和纤维组件)或复合材料而言,这些插捻聚合物纤维纱线对寻求接近零的热膨胀的此类应用特别有用。

[0206] 捻纺混合纱线内固体客体的熔化引起纱线拉伸模量可逆性降低(并且相应地,纱线顺应性增加)。因此,这类驱动可用于各种目的,如改变微型飞行器机翼的硬度或人造肌肉的硬度。

[0207] 更一般地说,可组合不同类型的驱动纳米纤维混合纱线和不同类型的插捻聚合物纤维的组合用于并行操作或在指定驱动器长度内操作以根据总冲程和顺应性提供设计的响应。在电热驱动的情况下,与驱动器长度上的不同区段或不同平行驱动器长度的独立电气连接可用于根据应用需要,例如对于接球的仿人机器人,调节冲程和顺应性。此类组合也可使得对环境供能的人造肌肉的响应调节成为可能。

[0208] 在固定载荷下驱动纳米纤维纱线和聚合物纤维肌肉时,与形状记忆金属肌肉形成对比,在肌肉冲程上观察到的低程度滞后利于肌肉冲程的控制。这在实施例 23 中得到证明,其中比例-积分-微分控制器(PID 控制器)用于将定位误差减到最小。通过使用排列的不平行卷曲聚合物纤维或混合纳米纤维纱线肌肉或肌肉区段,在实施例 33 中将这种低或不存在的滞后用于提供载荷的二维位移。

[0209] 通过使用与混合纳米纤维纱线肌肉或聚合物纤维肌肉机械耦合的用于电热驱动的电加热元件,可通过测量该加热元件的电阻,利用加热元件的电阻测定肌肉冲程。对于此类应用而言,电加热元件的电阻优选对温度不敏感,但是对肌肉应变敏感。此类适合的电加热元件的实例为缠绕在聚合物纤维肌肉或混合纳米纤维纱线肌肉上的碳纳米管薄板。类似地,此类经缠绕的碳纳米管薄板或相似元件可用于测量非电供能的肌肉驱动,例如经光热或化学供能的驱动提供的或通过环境温度或化学环境(包括环境湿度)的变化供能的肌肉驱动的肌肉冲程。

[0210] 如实施例 24 所示,发明实施方案的聚合物纤维肌肉或纳米纤维纱线肌肉在经电或光热驱动时,也可用于在热声学上产生声音。对于此类应用而言,发声元件(例如缠绕在聚合物纤维肌肉、混合纳米纤维纱线肌肉或纯纳米纤维纱线肌肉上的碳纳米管薄板)应具有高孔隙率和足够低的热惯性,以致其可在声频下加热和冷却。可任选检测这种声音以便提供感测肌肉活动的方式。关于实施例 24 的情况,驱动纳米纤维导电层的频率可比电热驱动经纳米纤维缠绕的、插捻聚合物纤维肌肉的频率高得多,因为纳米纤维层加热和冷却可比通常厚重得多的底层聚合物纤维肌肉快得多。例如,不施加 DC 方波电压脉冲,可施加频率更高(但是均方根幅值相似)的音频信号电压以产生肌肉电热驱动所需的焦耳加热。对声信号处理考虑到如果最初未加热纳米纤维薄板时发生的倍频和肌肉驱动期间该薄板的升温,支撑肌肉的纳米纤维薄板可广播声音消息(例如,保存:“肌肉已驱动”)。

[0211] 另外,具有聚合物纤维或纳米纤维纱线肌肉的构造的元件即使在不用作肌肉时也可用于产生声音。可在平行或不平行的纱线或聚合物阵列中操作此类热声学发声纤维或纱线元件以提供更高的声音强度,并且提供发声的方向操纵(通过改变输入阵列中不同纱线或纤维的电信号的相对相位)。

[0212] 当相对于这种环境噪声异相操作时,此类发声纤维或纱线元件也可用于消除环境噪声。

[0213] 可对这些热声学纳米纤维纱线或聚合物纤维元件任选施加直流偏压,以致在与输

入交流电相同的频率下发声 - 从而避免输出声频相对于未施加 dc 偏压时出现的输入频率加倍。即使在目标功能仅为机械驱动时,也可有效地施加此类直流偏压以提供驱动器冲程在所需驱动器冲程周围的摆动。

[0214] 作为另一应用实施方案,加捻聚合物纤维肌肉和捻纺纳米纤维纱线肌肉的拉伸或扭转驱动可用于取消不必要的平移或旋转运动。该实施方案通过应用肌肉产生的阻碍不必要的平移或旋转运动的力操作。

[0215] 在 M. D. Lima 等,“Electrically, Chemically, and Photonically Powered Torsional and Tensile Actuation of Hybrid Carbon Nanotube Yarn Muscles,”*Science*, 338, 928-932 (2012) 中包括本发明的附加信息,其以引用的方式整体并入本文。

## 实施例

[0216] 本文提供的实施例是为了更全面地说明本发明的一些实施方案。本领域中的技术人员应认识到,以下实施例中公开的技术代表申请人发现在本发明的实践中起很好作用的技术,因此可视为构成了用于其实践的示例性模式。然而,根据本公开,本领域中的技术人员应认识到可在公开的特定实施方案中做许多变化并且在不背离本发明精神和范围的前提下,仍可获得同样或相似的结果。

### [0217] 实施例 1

[0218] 该实施例 1 描述了含石蜡客体的纱线肌肉的制造。虽然我们对其它市售可得的蜡(如用于罐头和蜡烛的蜡)获得相似结果,但是除非另有说明,所述结果是对于更可能易于为未来研究人员可用的蜡(Sigma-Aldrich 411671 蜡)而言,其包含烷烃混合物。第 3 部分中的结果显示,这种蜡在 $\sim 83^{\circ}\text{C}$ 下完全熔化,固态转变和熔化期间在 $30\text{-}90^{\circ}\text{C}$ 之间膨胀 $\sim 20\%$ ,并且在 $90\text{-}210^{\circ}\text{C}$ 之间提供 $\sim 10\%$ 附加体积膨胀。

[0219] 通常使用“热线法”使 MWNT 纱线经石蜡渗透,其中电加热在恒定拉伸载荷下的两端拴系、捻纺纱线至高于石蜡的熔点,然后接触少量固体石蜡。一旦使加热纱线接触到固体石蜡片或熔融石蜡液滴,石蜡就迅速地传遍纱线。对于 $100\ \mu\text{m}$ 直径的 MWNT 纱线而言,约 $3\text{V}/\text{cm}$ 的外加电压足以使得 Aldrich 石蜡的渗透成为可能。因为纱线表面上过量石蜡降低驱动,所以电加热纱线至高于石蜡的蒸发温度( $\sim 233^{\circ}\text{C}$ ),直至在纱线表面未观察到过量石蜡。可通过向加热纱线多次涂覆熔融液滴,并且在过量石蜡在纱线表面积聚之前终止这一过程,避免对这第二步骤的需要。用于在森林拉伸期间直接捻纺的所有费玛纱线的另一种蜡渗透方法是,在恒定拉伸载荷( $\sim 10\%$ 的破坏应力)下缓慢地将两端拴系、初纺纱线浸入熔融石蜡(约 $0.1\text{cm}/\text{s}$ )。纱线横截面的 SEM 显微镜检查表明,使用以上的缓慢浸没法,通过蜡渗透已经大大消除了纯纱线的孔隙率。

### [0220] 实施例 2

[0221] 该实施例 2 描述了含聚二乙炔客体的纱线肌肉的制造。利用的二乙炔(DA)为购自 Alfa Aesar Co., Ltd 并且原样使用的 $10,12\text{-}$ 二十五二炔酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}]$ 。首先经初纺、两端拴系、费玛纱线(直径为 $9\ \mu\text{m}$ ,插入的捻度为 $20,000$ 转/m)浸入 $8\text{M}$  DA 四氢呋喃溶液中 1 小时,然后将 DA 渗透纱线从溶液中取出并且在保持拴系的同时,在室温下干燥过夜。用紫外光(来自 $30\text{W}$ 紫外灯, $254\text{nm}$ )使 DA 原位聚合成聚二乙炔(PDA)。聚合时间通常在 3 分钟左右,这使纱线显现出深蓝色。然

而,聚合不完全,部分是因为纳米管和二乙炔吸收防止了紫外光深入穿透纱线内部。

#### [0222] 实施例 3

[0223] 该实施例 3 描述了含聚乙二醇客体的混合纱线肌肉的制造。从 Sigma Aldrich(Bio-Ultra 6000) 获得呈片状的平均分子量为 $\sim 6000$  并且熔融温度范围为 $60\text{--}63^\circ\text{C}$ 的聚乙二醇(PEG),  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$  并且原样使用。通过在约 $100^\circ\text{C}$ 下将该纱段浸入 PEG 熔融浴中 30 分钟,使 PEG 渗入 $13\ \mu\text{m}$ 直径的费玛纱线(含 $15,000$ 转/m的插入捻度)的下半部。然后将两端拴系纱线从 PEG 浴中取出并使其冷却至室温。PEG 填充纱段的直径为 $17\ \mu\text{m}$ 并且偏角为 $31^\circ$ 。

#### [0224] 实施例 4

[0225] 该实施例 4 描述了含钯客体的纱线肌肉的制造。使用电子束沉积(CHA-50 电子束蒸发仪),首先为用刚性杆支撑的一叠两张互定向的 MWNT 薄板内的单独纳米管和纳米管束涂上 $\sim 5\text{nm}$ 厚的 Ti 缓冲层(以确保 Pd 均匀沉积),然后涂上 $60, 80, 120$ 或 $140\text{nm}$ 厚的 Pd 层,其中层厚是与相同环境中平面衬底上沉积物的层厚相对应的标称值。然后,捻纺( $100\text{--}200$ 转/m)薄板堆栈以获得具有双阿基米德结构的 $144\ \mu\text{m}$ 直径纱线。 $60\text{nm}$  Pd 层足以获得纱线的可逆性驱动并且越厚的涂层不合需要地增加了插入纱线捻度的难度。

#### [0226] 实施例 5

[0227] 该实施例 5 显示,纱线卷曲明显增加了纯的和经石蜡渗透的碳纳米管纱线的拉伸驱动。在图 2A 中将卷曲双阿基米德纱线在蜡渗透之前和之后相对于温度的拉伸收缩与非卷曲费玛纱线的相应数据(插图)比较。对于所有纱线而言,与纱线卷曲一样,蜡渗透大大增强了拉伸收缩。尽管驱动的载荷依赖性有差异,对于具有相似直径和捻角的非卷曲、费玛和双阿基米德纱线而言,获得相似拉伸冲程(图 6)。在 $3.8\text{MPa}$ 拉伸应力下将纯卷曲纱线从环境温度加热到灼热温度(约 $2,560^\circ\text{C}$ )提供了 $7.3\%$ 的可逆性纱线收缩(图 2B),与 $0.16\text{kJ/kg}$ 做功能力相对应。因为纱线卷曲大大增大了拉伸驱动冲程,所以卷曲纱线(图 1E)是下面对拉伸驱动的大部分研究的焦点。

#### [0228] 实施例 6

[0229] 在该实施例 6 中,对超过 $140$ 万次循环(图 3A),使用提升其自身重量的 $17,700$ 倍的两端拴系、石蜡填充、卷曲费玛纱线,证明了在显著的 $1,200$ 次循环/分钟和 $3\%$ 冲程下的拉伸驱动。通过向 $3.8\text{cm}$ 长、重 $2.25\ \mu\text{g/cm}$ 的纱线施加 $50\%$ 占空比的 $20\text{Hz}, 18.3\text{V/cm}$ 方波电压产生这种高速率。 $25\text{ms}$ 内快速被动冷却由纱线和卷径小引起(分别为 $11.5\ \mu\text{m}$ 和 $20\ \mu\text{m}$ )。施加分离良好的 $25\text{ms}$ 脉冲产生 $1.58\%$ 初始收缩并且在该收缩期间以 $4.2\text{kW/kg}$ 的平均功率输出产生 $0.104\text{kJ/kg}$ 的机械能(这是常用内燃机功率质量比的 $4$ 倍)。

#### [0230] 实施例 7

[0231] 该实施例 7 显示,可通过增加外加电压和机械载荷,而减少脉冲持续时间,优化实施例 6 的纱线作为拉伸驱动器的性能。图 3B 示出了一系列驱动,其中当 $32\text{V/cm}$ 施加 $15\text{ms}$ 时,纱线在 $30\text{ms}$ 内提升其质量的 $175,000$ 倍。收缩期间的功( $0.836\text{kJ/kg}$ )提供了 $27.9\text{kW/kg}$ 的功率输出,这是哺乳动物骨骼肌肉峰值输出( $0.323\text{kW/kg}$ )的 $85$ 倍和先前碳纳米管肌肉测得的最大功率密度的 $30$ 倍[J. Foroughi 等, Science 334, 494(2011)]。然而,施加的高电功率通过引起过度加热和石蜡缓慢蒸发减少了循环寿命。

[0232] 虽然一般而言它们不可同时最大化,但是可通过优化外加载荷独立地最大化收缩

期间的驱动器冲程和做功量。图 3C 示出了在经两端拴系的蜡渗透、150  $\mu\text{m}$  直径、双阿基米德纱线中,对于不同插捻量而言,驱动器冲程和做功量的应力依赖性。对于具有足够捻度以引起卷曲的纱线而言,大大增强的可逆性收缩由稳态电加热至刚好低于蜡汽化温度引起。由于纱线在收缩状态(含熔融蜡)的杨氏模量更低并且相应地在载荷下的弹性伸长率比初始状态(其中固体蜡提供拉伸和扭转变形的结构补强)更大,所以施加高应力使冲程减小。高度卷曲纱线的冲程在低应力下减小(图 3C),这与阻碍收缩的相邻卷紧密靠近一致。

[0233] 图 3C 显示对于蜡混合纱线而言,收缩期间存在使冲程或功达到最大的最优卷曲量。对于具有中等捻度的卷曲费玛纱线而言,在 5.7MPa 应力下观察到 5.6% 的最大收缩。为卷曲纱线再加 6.8% 捻度增加了最大收缩的应力(对于 5.1% 应变而言为 16.4MPa)和测得的最大收缩做功(在 84MPa 下为 1.36kJ/kg),这是天然肌肉做功量的 29 倍。随后减小捻度 41% 消除了卷曲并且使最大收缩和收缩做功减小到低值(分别为 0.7% 和 0.31kJ/kg)。对于 150  $\mu\text{m}$  直径、部分卷曲、双阿基米德纱线而言,通过施加分离良好的 50ms、15V/cm 脉冲,实现了 5.5MPa 应力下 10% 的收缩(图 3D)。因为这种纱线的横截面积比图 3A 和图 3B 的纱线高 170 倍,所以在环境空气中的被动冷却不太有效:冷却时间从约 25ms 增加到 2.5s,在考虑加热和冷却时间时导致收缩功率密度低(0.12kW/kg)。

#### [0234] 实施例 8

[0235] 在该实施例 8 中,关于呈图 1A 构造的纯费玛纱线的拉伸驱动与插捻的实验数据显示了捻度和所产生的偏角增加对热收缩的重要性(图 5)。随着插入的捻度从约 9,650 转/m 增加到约 28,130 转/m,恒定外加功率下的拉伸收缩增加约 2.8 倍(从约 0.03% 增加到约 0.086%)。然而,在先观察到卷曲开始时(33,800 转/m),热收缩减小约 4.5%,这可能是由于当存在很少卷曲时非卷曲纱段提供收缩的优势和引入卷曲对降低模量的影响。

#### [0236] 实施例 9

[0237] 在该实施例 9 中,对使桨叶在纱线中点转动的 6.9cm 长、10  $\mu\text{m}$  直径、两端拴系、蜡半渗透的纯手性费玛纱线(图 1B 构造),证明了两百万次循环极快、高度可逆的扭转驱动。混合纱线使重 16.5 倍的桨叶加速到全周期平均 11,500 转/分钟—先在一个方向,然后在相反方向(图 4A)。即使驱动温度远高于  $T_{\text{mf}}$ ,由于扭转复位弹簧(图 1B 的未驱动纱段)的存在,也产生了这种高循环寿命。图 4B 显示了对于使重 150 倍的桨叶旋转一百万次高度可逆循环的相似纱线,扭转对输入电功率和施加的拉伸载荷的依赖性。增加载荷使转速从 5,500 转/分钟增加到最高 7,900 转/分钟。对于蜡半渗透纱线而言,通过使用来自 100W 白炽灯的光脉冲加热代替电加热,也驱动了可逆性扭转驱动(12.6°/mm)。

#### [0238] 实施例 10

[0239] 该实施例 10 对两端拴系的纯手性纱线,表征了蜡渗透对扭转驱动的影响,其中一半纱线驱动而另一半纱线主要起扭转复位弹簧的作用。利用的 16  $\mu\text{m}$  直径费玛纱线具有 15,000 转/m 的插入捻度和 35° 偏角。含蜡纱线的构造与图 1B 完全一样,并且对于非渗透纱线而言,不同之处仅在于除仅对一半纱线长度施加电功率外,两个纱段等效。在这些比较实施例中施加相同机械载荷并且用于完成驱动电压相同(11.6V/cm)。虽然对纯纱线观察到一些扭转驱动转动(4.9°/mm),这可能是由于低温和高温纱段之间扭转和拉伸模量的小差异,但是与随后用石蜡渗透其中一个纱段时观察到的 71.2°/mm 扭转驱动相比,该转动较低。

**[0240] 实施例 11**

[0241] 该实施例 11 证明对于图 1D 构造, 使用双股异手性纱线 (代替非合股异手性纱线) 使得可逆性电热扭转驱动成为可能。通过向初始捻度为约 20,000 转/米的  $11\ \mu\text{m}$  直径、费玛 Z 纱线插入约 30% 额外捻度, 获得 SZ 纱线。然后这种高度加捻纱线自身折叠, 以便一部分 Z 捻度由于合股转化为 S 捻度。类似地制成 ZS 纱线。然后将这些纱线编结在一起, 并且将浆叶连接在结头位置。所得到的双股 SZ-ZS 纱线结构直径为  $20\ \mu\text{m}$ 。

[0242] 根据输入电功率测量, 对扭转驱动的稳态测量 (图 8) 显示对于 (1) 经蜡填充且驱动至高于蜡熔点或 (2) 为纯的并且在真空中驱动至灼热温度的异手性、双股费玛纱线而言, 可逆性扭转产生图 1D 构造。用于这些实验的外加应力对于纯纱线而言为 3.2MPa 并且对于蜡填充纱线而言为 5.8MPa。虽然这里对蜡填充的 SZ-ZS 纱线实现的最大扭转驱动 ( $68^\circ/\text{mm}$ ) 与呈图 1B 构造的实施例 10 半渗透纯手性纱线 ( $71.2^\circ/\text{mm}$ ) 大致相同, 但是真空中的纯 SZ-ZS 纱线提供了  $30^\circ/\text{mm}$  扭转驱动 (对于空气中实施例 10 的半驱动、纯手性纱线为  $4.9^\circ/\text{mm}$ )。这后一种差异至少部分显示了由驱动到高温引起的对纯纱线的驱动增强 (目前在与蜡填充纱线相同的功率下, 通过使用真空消除多孔纯纱线的对流能量损失使其成为可能)。虽然对于纳米管扭转驱动器而言较低, 但是对于纯纱线而言这  $30^\circ/\text{mm}$  的扭转驱动是先前对形状记忆合金、铁电陶瓷或导电聚合物报道的最大值的 200 倍。对这种纯双股纱线在真空中使用具有 1Hz 频率和 20% 占空比的 9.7V/cm 电压脉冲驱动至灼热温度时, 研究了扭转驱动。以 510 转/分钟的平均速度观察到  $27^\circ/\text{mm}$  转动。

[0243] 这种可逆性特性在纱线在驱动循环的所有时间点均不含固体客体时, 与呈图 1D 构造的异手性、单股纱线的驱动缺乏可逆性形成对比。在后一种情况中, 在驱动期间发生两个纱段中相反捻度的永久消除, 从而在循环期间引起永久伸长和扭转减少。

**[0244] 实施例 12**

[0245] 该实施例 12 证明石蜡填充的卷曲碳纳米管纱线可产生巨大的比扭矩并且该扭矩可用于投掷物体。图 4C 中示出了按堆栈长度, 插入捻度为约 3,000 转/m 的  $100\ \mu\text{m}$  直径、6.4cm 长、完全渗透、异手性、双阿基米德纱线测得的静态比扭矩与施加的电功率。对于这种  $100\ \mu\text{m}$  直径纱线产生  $8.42\text{N}\cdot\text{m}/\text{kg}$  的最大比扭矩, 这比对电化学驱动的纳米管纱线证明的高 5 倍 [J. Foroughi 等, Science 334, 494-497 (2011)] 并且略高于大型电动机 (高达  $6\text{N}\cdot\text{m}/\text{kg}$ )。使用数字微量天平测量连接到异手性纱线中央结点的金属浆叶 (23mm 长) 施加的力, 测定该扭矩。浆叶处于水平位置, 在测力期间压在微量天平的板上。所以当驱动电压为零时未对微量天平施力, 在实验开始时使纱线中的蜡熔化 (通过电加热) 并且在金属浆叶与微量天平的板接触的同时重新固化。这种相同的石蜡渗透异手性纱线用于通过转动微型 Greco-Roman 式弹射器的臂 (图 4C, 下方插图)  $300^\circ$  投掷弹丸。虽然最高扭转驱动温度高于蜡熔化完全的温度, 但是实现了弹射器的可逆性操作。

**[0246] 实施例 13**

[0247] 在该实施例 13 中, 申请人还已经对含其它体积膨胀客体的混合纱线证明了可逆性、热供能的扭转驱动。对  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$  证明了这一点, 如实施例 2 所述, 其渗入捻纺费玛纱线 ( $d = 9\ \mu\text{m}$  并且  $\alpha = 26^\circ$ ) 并且通过 1,4- 加成经光聚合生成聚二乙炔 (PDA)。与用于制造变色碳纳米管纱线的相关聚二乙炔一样 [H. Peng 等, Nature Nanotech. 4, 738 (2009)], 生成的聚二乙炔多色, 除非达到过高温, 提供了  $\sim 57^\circ\text{C}$



下可逆的蓝色-红色相变。然而,部分程度的聚合复杂,因为未聚合单体在 $\sim 63^{\circ}\text{C}$ 下熔化,并且产生额外纱线膨胀。

[0248] 对于第一个研究的水平构造而言(图 7A,其与图 1B 构造类似),两端拴系的纯手性费玛纱线支撑恒定载荷(对未驱动纱线的横截面标准化时,为 2MPa)。用于扭转驱动的含 PDA 纱段为 3cm 长并且纱线总长度为 7cm,其中 6cm 位于线眼孔支架之前并且其余纱线长度垂直支撑不能自由旋转(但是当驱动纱段收缩和膨胀时自由垂直移动)的有槽砝码。因此,非渗透纱线长度起扭转复位弹簧的作用。对于这种和描述的第二种构造而言,通过在纱线末端和金属眼孔支架之间施加电压进行焦耳加热。当向纱线施加 2mA DC 电流(对应于 13mW/cm 输入功率)时,当驱动纱线在焦耳加热期间解捻时,产生  $100^{\circ}/\text{mm}$  的可逆性桨叶旋转。对超过 5,000 次开关循环,这是研究的最大值,证明了高度可逆性驱动。

[0249] 即使呈一端拴系构造时(图 7B,与图 1C 类似),完全渗透、PDA 混合纱线在加热到高于未聚合单体的熔点时也可提供可逆性扭转。当向 3cm 长的二乙炔渗透纱段施加 2mA DC 电流时,桨叶在与驱动纱线解捻相对应的方向上旋转,然后当停止电加热时逆转这种旋转。这表明,纱线内部的聚二乙炔起内部扭簧的作用以使得扭转驱动能够在冷却期间纱线体积减小时逆转。因为相应的纯纱线没有复位弹簧,所以未提供可逆性扭转驱动。

[0250] 由于在该蓝色-红色相变下几个百分点的体积增加和不完全熔化的聚合单体在  $63^{\circ}\text{C}$  下较大的体积变化,对于图 1B 的两端拴系、半渗透纱线构造而言,驱动到  $80^{\circ}\text{C}$  以下,获得  $100^{\circ}/\text{mm}$  的可逆性扭转。驱动到较高温度可逆性差,很可能是由于相变不可逆。

#### [0251] 实施例 14

[0252] 该实施例 14 对于实施例 4 的钯碳混合纳米管纱线证明了通过吸收为驱动供能。图 1D 的构造用于表征使用 0.022MPa 外加拉伸应力的扭转驱动。在双阿基米德纱线内的纳米管束上 60nm 厚的钯层上,通过氢的吸收和解吸为可逆性扭转驱动供能。因为该  $144\ \mu\text{m}$  直径的纱线含 90 重量%钯,所以所产生的高抗扭刚度将插捻限制为 200 转/m。然而,一端拴系的纱线在吸氢期间,在其自由端使较重桨叶旋转上千次。向容纳驱动器的真空室内注入 0.05 个大气压的  $\text{H}_2$  在  $\sim 6\text{s}$  内引起桨叶旋转 1.5 次,这在氢暴露和真空之间重复循环期间,在类似时间尺度上完全逆转。先前已经证明了利用  $10\ \mu\text{m}$  厚 Pd 合金层的尺寸变化的基于悬臂的驱动器 [M. Mizumoto, T. Ohgai, A. Kagawa, J. of Alloys and Compounds 482, 416-419 (2009)],但是响应时间在几十分钟内。纱线快 100 倍的响应速率由纱线孔隙率和 Pd 涂层的厚度引起。这种纱线驱动器可用作智能肌肉,当超过氢气压力时迅速关闭入口。

#### [0253] 实施例 15

[0254] 该实施例 15 证明,如图 9 所示,液体吸收和解吸也可推动驱动,其中根据在液体中的浸没长度显示了两端拴系费玛纱线的扭转驱动。通过改变两端拴系纯手性纱线在润湿液体中的浸没深度获得很大程度上可逆的扭转。采用图 9A 的驱动器试验构造,其中纱线总长度为 80mm,用于记录驱动的桨叶大致在纱线中点,纱线顶端连接到柔性杆支架上而纱线底端刚性连接到 20mm 直径的固定玻璃小瓶的底部。研究的费玛纱线含约 25,000 转/m 的插入捻度并且初始纱线直径和偏角分别为  $8\ \mu\text{m}$  和  $32^{\circ}$ 。Mylar 桨叶为 3.5mm 宽,2mm 高和  $0.1\ \mu\text{m}$  厚并且重 1.0mg,比总纱线重  $\sim 100$  倍。

[0255] 通过首先向玻璃注入约  $4\text{cm}^3$  的试验液体训练驱动器反应,这提供了约 12mm 的纱

线浸没深度。桨叶旋转停止后,指示扭矩平衡,按约 0.1mL/s,这与纱线浸没深度 0.3mm/s 减小相对应,去除液体。重复液体填充 / 去除程序 3 次以确保桨叶旋转角度对纱线浸没依赖性一定程度的可逆性。该训练期后,图 9B 中的数据 displays 桨叶旋转角度 ( $\phi$ ) 为纱线浸没深度的函数,对于乙腈和己烷而言,近似斜率分别为  $49.6 \pm 3.4$  和  $35.3 \pm 1.7^\circ / \text{mm}$ 。

#### [0256] 实施例 16

[0257] 该实施例 16 使用实施例 3 中描述的方法,在实验上为经聚乙二醇 (PEG) 部分渗透的两端拴系、纯手性、非卷曲费玛纱线证明了扭转驱动。选择 PEG 作为碳纳米管纱线中的客体,因为其在熔化期间体积膨胀 10% [L. J. Ravin, T. Higuchi, J. Am. Pharm. Assoc. 46, 732 (1957)]。纱线直径、插入捻度的量和偏角分别为  $17 \mu\text{m}$ 、15,000 转 /m 和  $31^\circ$ 。纱线总长度为 5.2cm,纱线一端 2.6cm 长的区段经 PEG 渗透,并且如图 1B 中一样,桨叶在渗透和非渗透纱段之间结点处。比渗透纱段重 92 倍的这个桨叶为矩形聚酰亚胺 (Kapton) 胶带条 (3.7mm 长、1.1mm 宽和  $130 \mu\text{m}$  厚)。使用高速摄影机 (240 帧 /s) 记录扭转驱动,并且通过桨叶旋转角度的时间依赖性的逐帧分析获得数据。

[0258] 使用图 1B 构造,沿着整个纱线长度施加 2.4mA 方波电流脉冲 (3.4Hz 频率和 25% 占空比) 产生高于 PEG 熔化温度的驱动。驱动期间的相应功率为 16mW/cm 并且驱动期间施加的拉伸应力为 23MPa (对未驱动纱线的横截面标准化时)。使用这种脉冲电功率输入,获得 1,040 转 / 分钟的最大转速和  $37^\circ / \text{mm}$  的扭转 (在渗透纱段在加热期间先解捻,然后在无辅助冷却期间重新加捻的驱动循环期间)。在观察的最大循环次数 (100,000 次循环),未观察到驱动减弱。

#### [0259] 实施例 17

[0260] 作为电加热的替代方案,实施例 17 证明通过来自手动开 (1.6-2s) 和关 (0.3-0.5s) 的 100W 白光灯的白炽灯加热,可引起含石蜡的碳纳米管混合纱线的扭转和拉伸驱动。使用图 1B 构造,对于经石蜡半渗透的两端拴系纯手性费玛纱线 ( $\sim 15 \mu\text{m}$  直径,插入捻度为  $\sim 20,000$  转 /m), 获得  $12.6^\circ / \text{mm}$  的可逆性扭转驱动。在通过光加热该纱段引起的扭转驱动期间,可逆性拉伸收缩与含石蜡的纱段的解捻同时发生。

#### [0261] 实施例 18

[0262] 该实施例 18 证明了对于经石蜡完全渗透 (使用实施例 1 中描述的方法) 的两端拴系、纯手性、卷曲费玛纱线,杆臂实现高频率、大冲程、拉伸驱动的用途。卷内的纱线直径和卷径分别为约  $22 \mu\text{m}$  和约  $37 \mu\text{m}$ 。施加约 15.2MPa 的应力时,纱线总长度为 7.3cm。刚性杆臂为重 0.196g,绕杆一端自由旋转的 50mm 长铝管 (外径 0.159cm 而内径 0.088cm)。在距枢轴点 3mm 的距离 (使用与纱线末端连接的铝环) 施加驱动纱线产生的力,以提供 0.06 的机械利益。通过沿着整个纱线长度施加约 13V/cm 电压 (频率为 5-10Hz 并且占空比 50%), 产生高于石蜡熔化温度的驱动。使用这种脉冲电功率输入,对于 5Hz 的外加频率,获得 11.9mm 的最大垂直位移量。在距枢轴点 5mm 处 (与 0.1 的机械利益相对应) 施加驱动力并且使用 6.7 和 10Hz 的更高外加频率,该位移量分别降至 10.4mm 和 3.5mm。

#### [0263] 实施例 19

[0264] 该实施例 19 对经石蜡完全渗透的两端拴系、纯手性、卷曲费玛纱线,证明了扩大、高频率拉伸驱动。纱线肌肉和纱线构造 (与图 1A 中一样) 与实施例 18 相同。至于该实施例,通过编结成铝环连接驱动纱线的一端。然而,在该实施例 19 中,将纱线肌肉产生的力

(经由连接的铝环)施加到线性密度为约 0.04g/cm 的 254  $\mu\text{m}$  直径和 60mm 长的回火丝悬臂。因为与丝线的连接点距悬臂底座 20mm,所以机械利益为 0.33。通过沿着整个纱线长度施加约 13V/cm 电压(频率为 75Hz 并且占空比 50%),产生高于石蜡熔化温度的驱动。使用这种脉冲电功率输入,在 75Hz 下获得悬臂尖端 3.43mm 的最大垂直位移量。

#### [0265] 实施例 20

[0266] 该实施例 20 在实验和理论上将纱线客体的体积变化与驱动纱线的体积变化联系起来。用光学显微镜记录的电影用于在等张电热拉伸驱动期间测量总体纱线长度变化时表征纱线结构变化。蜡填充、非卷曲、双阿基米德纱线在图 1A 构造中两端拴系。这种 150  $\mu\text{m}$  直径的纱线具有约 35° 的偏角并且按照堆栈长度含有 2,500 转/m 的插入捻度。施加的载荷为 13.4MPa 并且施加 123mW/cm 电功率以在驱动和非驱动稳态之间循环。我们观察到,当纱线总长度收缩 0.585 $\pm$ 0.003% 时,纱线直径增加 4.06 $\pm$ 1.87%,从而表明驱动期间纱线体积增大 7.7 $\pm$ 2.6%。不出所料,由于纳米管体积,从环境温度到约 210°C 的这种纱线体积变化百分比比约为 30% 的蜡体积变化百分比小得多。

[0267] 为了与以上结果比较,由成束纳米管的密度 ( $\rho_b$ )、驱动之前蜡的初始密度 ( $\rho_w$ )、为蜡的纱线重量的分数 ( $F_w$ ) 和驱动期间蜡体积的变化分数 ( $\Delta V_w/V_w$ ) 计算驱动期间纱线的体积变化百分比 ( $\Delta V_y/V_y$ )。结果为:

$$[0268] \quad \Delta V_y/V_y = (\Delta V_w/V_w) (1 + (\rho_w/\rho_b) ((1-F_w)/F_w))^{-1}.$$

[0269] 通过逼近典型的束含有具有 6 个壁的六边形密集、9nm 直径纳米管,计算纳米管束密度  $\rho_b = 1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。对于固体蜡的密度使用  $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $\rho_w/\rho_b = 0.54$ 。对于 180  $\mu\text{m}$  直径、双阿基米德纱线中测得的蜡重量分数 (0.28) 和在 30–210°C 之间测得的  $\Delta V_w/V_w$  (30%) 而言,计算的纱线体积变化为 12.6%,这在以上测量值的两个标准差内 (7.7 $\pm$ 2.6%)。

#### [0270] 实施例 21

[0271] 该实施例 21 证明了聚合物填充、卷曲碳纳米管纱线作为拉伸驱动器的用途,以及通过在低捻纱线状态下树脂渗透,随后聚合该树脂,然后插入产生纱线卷曲所需的高捻度,对拉伸冲程的增大。通过向一叠为 2.5cm 宽和 15cm 长的 4 张取自森林的 MWNT 薄板插入 100–200 转/m 的捻度(在 5g 载荷下),生产 300  $\mu\text{m}$  直径的主体双阿基米德碳纳米管纱线。然后用硅橡胶树脂(来自 Silicones, Inc. 的双组分 SiLicone cps 1200)渗透这种低捻主体纱线。硅橡胶硬化(在室温下~24 小时)后,在约 0.2MPa 张力下为复合纱线加捻直至其完全卷曲。纱线的最终直径为约 270  $\mu\text{m}$ 。这种低捻渗透法允许制造含极高重量和体积百分比的客体材料的卷曲混合纱线。对于上述硅橡胶/碳纳米管纱线而言,硅橡胶的重量百分比为约 95%。由于这种纱线载有客体、客体的热膨胀大并且渗透后使用卷曲,所以电热驱动期间产生巨大的拉伸收缩。电加热后(使用 0.2s、5V/cm 的方波脉冲),卷曲混合纳米管纱线在 5MPa 的应力下可逆性收缩高达 35% (图 10)。

#### [0272] 实施例 22

[0273] 该实施例 22 证明了单卷曲、双股、SZ 加捻、镀银尼龙纤维作为无声驱动器,控制图 22C-D 中图示窗帘的打开的用途。在市售可得的前体未加捻的 200 $\mu\text{m}$  直径镀银纤维并且插入捻度为 990 转/m。尼龙肌肉两端拴系。对于 28cm 长的卷曲纤维而言,25s 循环期间用于打开和关闭窗帘的工作电压为 15V 方波(开 7s 而关 18s)。在用于使百叶窗返回关闭位置的 200g 施加载荷下,卷曲纤维的长度变化为收缩 2cm (收缩 7.1%)。使用这种收缩,在纤

维驱动期间百叶窗从关闭位置（相对于垂直位置板条倾斜  $15^\circ$ ）打开至  $90^\circ$ （完全打开位置）。对于环境温度的相对变化，通过利用环境温度变化配置这种热驱动可采用滑轮构造以扩大冲程。如果需要增加产生的力，可采用并行操作的多根卷曲纤维。

#### [0274] 实施例 23

[0275] 该实施例 23 证明了经由控制回路对驱动器位置的精确控制。使用的控制器为比例-积分-微分控制器 (PID 控制器)，是广泛用于工业控制系统的类似控制器类型。该 PID 控制器按照测得过程变量（当前位置）和所需设定位置之间的差异计算“误差”值。控制器尝试通过调节过程控制输入，当前为外加电压、电流或功率，将定位的误差减到最小。

[0276] 虽然形状记忆驱动器的滞后特性使控制系统复杂化，但是对于研究的卷曲聚合物纤维而言并未出现这个问题。执行精确控制卷曲、碳纳米管薄板缠绕的尼龙驱动器的位移的简单 PID 回路。用 Omega LD701 非接触式位移传感器测量位移，并且输入 / 输出经由 NI PCI-6040E 采集卡与计算机连接。基于 Labview 的 PID 回路将位移控制在 0.1mm 内。该系统足够稳健以精确产生高达 2Hz 的用户定义的正弦波。

#### [0277] 实施例 24

[0278] 在该实施例 24 中，显示覆盖聚合物丝线肌肉的 CNT 包膜在电热驱动期间经由热声效应发出声音。制备经 CNT 薄板缠绕的卷曲尼龙驱动器 ( $127\ \mu\text{m}$  Coats 和 Clark D67 透明尼龙)。不施加 DC 电压，而施加相似均方根 (RMS) 幅值的 5kHz AC 正弦波电压以诱导驱动。由于 CNT 薄板的表面积大而热容低，热驱动聚合物丝线肌肉在 10kHz 下产生可听见的声音。由于正负电压下的焦耳加热，输出频率是输入频率的两倍。

#### [0279] 实施例 25

[0280] 该实施例 25 证明了一端拴系尼龙纤维驱动器对化学燃料的不可逆响应。用含有沉积的 Pt-黑催化颗粒 (Alfa Aesar 12755) 的 CNT 薄板缠绕  $127\ \mu\text{m}$  Coats 和 Clark D67 尼龙丝线。然后为丝线加捻，直至完全卷曲。该过程引起尼龙的显著塑性变形，以致即使在去除所有弹性储存捻度时，丝线仍保持其卷曲形状。当置于一杯甲醇上方时（在肌肉一端无限制的同时），铂表面上甲醇蒸汽和氧气的反应加热了驱动器。这引起卷曲结构的不可逆解捻，表明温度达到。

#### [0281] 实施例 26

[0282] 该实施例 26 对通过插捻完全卷曲，然后用相对于卷轴具有相反定向的偏角的碳 MWNT 薄板条的螺旋线圈缠绕的尼龙纤维，证明了两端拴系的拉伸驱动。图 15A-15B 中示出了用 MWNT 薄板条这样双重螺旋缠绕之前和之后，卷曲尼龙纤维的光学显微图。

[0283] 由市售可得的  $\sim 230\ \mu\text{m}$  直径、多丝尼龙缝纫线 (Coats&Clark)，通过使用两步法制备卷曲尼龙纤维肌肉。首先，制造在未拴系时能够保持其形状的插捻尼龙纤维（图 15A）。为实现这一点，使一定长度的前体缝纫线负载 35MPa 应力并且加捻直至所述线完全卷曲。聚合物纤维初始长度比卷曲结构的长度长 4-5 倍。为了稳定该卷曲结构的形状，用热风枪将卷线加热约 5min 至高于尼龙玻璃化转变温度。这样制备的聚合物纤维在解捻和去除载荷后保持卷曲结构。

[0284] 在第二制备步骤中，为卷曲纤维缠绕几层取自森林的 MWNT 薄板条。在这个过程中，当从固定森林中拉出 MWNT 薄板并且沿着纤维长度平移时，纤维以恒定速度转动。将 MWNT 薄板条缠绕在卷曲尼龙纤维（线）包装材料上在正向进行两次，然后在反向进行两次，

以提供相对于卷曲纤维纱线对称合股的螺旋缠绕薄板带。图 15A 和 15B 中,分别示出了用 MWNT 薄板缠绕之前和之后,卷曲纤维的光学显微镜图像。

[0285] 对于两端拴系驱动测量,制备的聚合物纤维肌肉的一端与用作一电气接头的固定金属杆连接,而肌肉对端与用作提供第二纱线系绳的第二电气接头的柔性金属细丝连接。为聚合物肌肉负载提供 21.7MPa 的砝码后,相对于初始未加捻线的横截面标准化时,使用在固定杆和金属丝之间施加的可变幅值的方波电压,通过焦耳加热驱动聚合物纤维肌肉。使用热电偶,根据驱动器循环期的时间,记录驱动期间肌肉的表面温度。同样,使用 Keithley 数字源表记录驱动器循环期间 MWNT 焦耳加热器的电阻。用装备有摄像机的显微镜检测通过焦耳加热诱导的聚合物纤维肌肉的驱动。图 16 中示出了对于负载 21.7MPa 应力的肌肉而言,外加电压、电阻、温度和产生的应变的典型时间依赖性。加热时肌肉可逆性收缩高达 26%。

#### [0286] 实施例 27

[0287] 该实施例 27 描述了在卷曲方向具有负热膨胀的两端拴系、心轴卷曲的热聚合物纤维肌肉的拉伸驱动。为了制备这种聚合物纤维人造肌肉,在 200g 载荷下,首先将 860  $\mu\text{m}$  直径尼龙 6 单丝加捻至刚好在开始卷曲之前。然后在与纤维捻度相同的方向,将其缠绕在心轴上。然后卷曲聚合物纤维在 150 $^{\circ}\text{C}$  下热退火 20min 以便定形结构。使用 0.4mm 直径的心轴制成的聚合物卷当加热到 140 $^{\circ}\text{C}$  (使用来自热风枪的热风),在 3.5MPa 载荷下传递 29% 收缩。通过增加卷径,使用 2.7mm 直径的心轴,在 1MPa 载荷下达到 140 $^{\circ}\text{C}$  高达 49% 的收缩。

#### [0288] 实施例 28

[0289] 该实施例 28 描述了使用由于用于在心轴上卷曲的方法,具有正热膨胀的卷曲聚合物纤维纱线的热供能人造肌肉。这种肌肉在膨胀,而不是收缩时操纵做机械功。在 200g 载荷下,首先将 860  $\mu\text{m}$  直径尼龙 6 单丝纤维加捻至刚好在开始卷曲之前。然后在与插入的纤维捻度相反的方向上将该加捻纤维缠绕在 2.7mm 直径的心轴上。在 50g 压缩载荷(其受悬臂梁支撑)下,在卷心处使用玻璃棒作为卷导杆,使该卷定位(图 19A-19B)。通过使用来自热风枪的热风提供为提供驱动的加热。卷曲聚合物肌肉通过与下表面和上表面的摩擦受两端拴系。位于肌肉卷内部的薄膜热电偶用于监测驱动肌肉的温度。加热到约 140 $^{\circ}\text{C}$  后,卷曲聚合物纤维肌肉显示出可逆性膨胀,同时提升超过 55% 卷曲肌肉长度的 50g 载荷。

#### [0290] 实施例 29

[0291] 该实施例 29 证明了通过浸入水浴变成可能的高速驱动。镀银尼龙 6,6(Shieldex Trading, Inc., 117/17-2 股,产品编号:206121011717) 卷曲并且双合股形成稳定、高冲程 SZ 肌肉。施加 10.8MPa 的 100g 载荷并且将驱动器和载荷均淹没在去离子水浴中。在这些条件下,发现共振,其中快速被动冷却允许速率 5Hz 和约 7% 冲程的电热驱动。

#### [0292] 实施例 30

[0293] 该实施例 30 对卷曲聚乙烯驱动器测量了收缩期间的效率和比功率。用 CNT 薄板缠绕聚乙烯纤维(SpiderWire Stealth Braid 61b 试验)并且加捻直至完全卷曲。使用 10cm 长、重 8.5mg 的样品。用 390V 的快速脉冲加热 10ms 以限制散热时,驱动器消耗 166mJ。作为响应,驱动器提升 600g 砝码 0.37mm,表示对重力做功 2.18mJ(0.26kJ/kg)。这个量是对于收缩期间 1.32% 的能量效率和 25.6kW/kg 的比功率而言。

#### [0294] 实施例 31

[0295] 该实施例 31 证明了基于除尼龙和聚乙烯外的聚合物纤维的驱动器。经由 TMA (TA 仪器 Q400EM), 通过在室温和驱动温度之间循环加热和冷却, 测量了 Kevlar、Nomex、聚偏氟乙烯 (PVDF) 和聚酯。Kevlar 和 Nomex 均具有负热膨胀系数。加捻之前, Kevlar 在加热到 300°C 后收缩 0.3%, 而 Nomex 在加热到 280°C 时几乎未表现出收缩 (<0.02%)。卷曲时, Kevlar 和 Nomex 分别在加热到 350°C 和 280°C 时收缩 10% 和 3.5%。相反, PVDF 和聚酯在所有温度并未普遍表现出负热膨胀。加捻之前, PVDF 在加热到 70°C 时长度伸长 0.2%, 随后到 135°C 时收缩其原长度的 0.9%。聚酯仅表现出正热膨胀, 在加热到 230°C 时膨胀 0.4%。然而, 卷曲时, 两种材料均随着加热收缩, 对于 PVDF 和聚酯而言, 加热到 135°C 和 230°C 后分别提供 10% 和 16% 冲程。所有卷曲样品均两端拴系以防止旋转。

#### [0296] 实施例 32

[0297] 该实施例 32 证明了将 CNT 薄板条螺旋缠绕在纤维衬底上的方法。对于有限长度的样品而言, 将纤维支撑在两个电机之间。以根据所需缠绕厚度改变的特定送料角连接从可纺 CNT 林拉出的 CNT 薄板。通过旋转纤维并且沿着纤维长度平移纤维或森林, 以恒定送料角涂覆 CNT 薄板条的均匀涂层。当需要更低电阻或更高的薄板面密度时, 应以相同或不同偏角涂覆附加包装材料。这种技术也延伸为允许通过将 CNT 林绕在纤维上的纺纱器, 拉出纤维衬底, 连续缠绕纤维。

#### [0298] 实施例 33

[0299] 该实施例 33 证明了通过使用排列的不平行聚合物纤维或混合纳米纤维纱线肌肉或肌肉区段, 提供载荷的二维位移的简单设计。将 CNT 缠绕的卷曲尼龙驱动器 (由 127  $\mu\text{m}$  Coats 和 Clark D67 透明尼龙纤维前体制成) 保持在两个支架之间, 在纱线中点悬挂 50g 载荷。调节支架的间距, 以致驱动器形成具有 90° 角的 V 形, 载荷支撑在顶点。在每个支架处连接电极, 并且与中间的 50g 砝码连接, 以致 V 的每条腿可独立加热。向每条腿施加相等电压垂直提升砝码, 而施加不同电压使砝码水平移动。这种运动用于使毛细管在酸、碱和指示剂容器间移动, 证明了溶液的自动分散和混合。

[0300] 与该实施例类似的排列可用于提供机械载荷的三维位移。例如, 不使用一根 V 形驱动聚合物纤维 (具有独立腿), 可采用两根驱动聚合物纤维 (也具有独立可寻址的腿), 以便在第三方向上提供独立控制的位移。可任选地如第一 V 形纱线肌肉相同地构造第二 V 形纱线肌肉, 但是与第一 V 形纱线肌肉呈 90° 定向。此类 2-D 和 3-D 肌肉构造可用于各种应用, 包括在宏观、微观或纳米级上, 用于纳米或微型显微镜检查的探针位移, 或移动或倾斜样品进行 SEM (扫描电子显微镜) 显微镜检查或 TEM (透射电子显微镜) 显微镜检查。可通过在倾斜物品上不止一处连接肌肉, 提供倾斜能力。

#### [0301] 实施例 34

[0302] 该实施例 34 在实验上证明了由卷曲、双股、SZ 加捻尼龙纤维肌肉 (其为单丝或多丝并且有或无导电涂层) 制成的各种编织或平纹织物结构的热和电热驱动。

[0303] 对于先描述的结果, 将 8 根经 MWNT 带板缠绕的、卷曲、双股、SZ 尼龙 6 纤维组装成平面编织纺织品。驱动纤维肌肉的前体纤维是市售可得的 130  $\mu\text{m}$  直径的尼龙 6 单丝 (来自于 Coats 和 Clark 的 0.005 号单丝)。在该纤维中插入捻度 (3280 转 /m, 使用 30g 砝码提供纤维张力), 然后加捻纤维折回到自身上以产生 SZ 双股纱线。用取自森林的 MWNT 薄板条螺旋缠绕双股 SZ 纱线, 以便提供 5 层缠绕 MWNT 薄板条。在该 MWNT 涂层工艺之前, 双股

SZ 纱线的外径为  $538 \mu\text{m} \pm 2\%$ , 并且在该工艺之后, 直径增加到  $567 \mu\text{m} \pm 3\%$ 。5 层 MWNT 涂层之后, 双股聚合物纤维的典型纤维电阻为  $682 \Omega/\text{cm}$ , 并且对于其中 8 根经缠绕的 SZ 尼龙 6 纤维并行操作的平面编织结构, 该电阻降至  $167 \Omega/\text{cm}$ 。

[0304] 在 520g 恒定载荷下, 使用 100mA 方波电流 (开 3s, 关 5s) 进行驱动。对于 12cm 长的纺织品样品而言, 观察到 1.6cm 位移, 这与 13.3% 冲程相对应。类似地由可通过环境提供的加热或光热加热驱动的 4 根无涂层、卷曲、双股、SZ 尼龙 6 单丝制成第二平面编织纺织品 (图 21A 中图示)。

[0305] 通过编织 8 块上述经 MWNT 涂覆的、SZ 加捻尼龙 6 纱线肌肉制成圆形编织绳 (图 21C 中图示)。整个编织结构的电阻为  $83 \Omega/\text{cm}$ 。在 550g 载荷下, 使用 5.5V/cm 的方波电压进行驱动 (开 3s 且关 5s)。对于 7.29cm 长的编织物而言, 电热加热期间观察到的 1cm 收缩与 13.7% 冲程相对应。类似地通过编织 8 根 SZ 加捻尼龙 6 纱线, 但是不并入 MWNT 电子导体, 制成另一种圆形编织物。该编织物 (图 21B 中图示) 可通过直接热加热或光热加热驱动。

[0306] 通过在经向并入 10 根无涂层 SZ、双股卷曲尼龙纤维 (如上所述制备) 并且在纬向并入棉纱线制成平纹纺织品。该纺织品可通过直接热加热驱动。通过先将市售可得的镀银尼龙 6,6 多丝纤维转化为 SZ、双股卷曲尼龙肌肉构造另一种平纹结构 (图 21D 中图示)。在平纹纺织品的经向并入 8 根此类卷曲肌肉纤维, 而在纬向并入棉纱线。经向上的纺织品电阻为  $60 \Omega/\text{cm}$ 。在 1.3kg 恒定载荷下, 使用 6.25cm 的经向纺织品长度进行驱动。施加 90V 的方波电压时 (开 6s 和关 25s), 观察到 7.9mm 的位移, 与 12.6% 的冲程相对应。

#### [0307] 实施例 35

[0308] 该实施例 35 证明了其中电热或热供能的尼龙纤维肌肉为 McKibben 编织纺织品织物打开和关闭孔隙的“呼吸纺织品”。如实施例 34 所述, 制成利用的 CNT 涂层 SZ、双股卷曲尼龙肌肉。将这些中的 8 块肌肉编织在一起制成驱动器, 驱动器位于 McKibben 编织物内部。当在 350g 载荷下 (使用开 5s 而关 20s 的 40V 方波电压) 电热驱动这种基于 8 块肌肉的编织物时, 织物孔隙面积可逆性增加高达 16% (通过比较图 22A 和图 21A 照片显示)。

#### [0309] 实施例 36

[0310] 该实施例 36 研究了加捻密度对卷曲的捻向与纤维内的捻向相同的热定型、SS 尼龙纤维的热驱动的影响。用烤箱 ( $150^\circ\text{C}$ , 30min) 使 300um 直径、心轴卷曲尼龙纤维热定型, 并且随后使用来自热风枪的热风提供热驱动。对于施加相同载荷而言, 加捻密度低于 170 转/m 的热定型 SS 卷曲尼龙纱线 (例如, 纤维加捻密度为 0、100、120 和 150 转/m 的卷) 在加热到高于  $150^\circ\text{C}$  热定型温度后不可逆伸长, 并且加捻密度高于 170 转/m (例如, 200 转/m) 的卷曲尼龙在加热时几乎可逆性地收缩并且在冷却时伸长。因此, 临界加捻密度为约 170 转/m 的纤维捻度。

#### [0311] 实施例 37

[0312] 该实施例 37 在概念上证明了卷曲尼龙纤维肌肉由于温度变化收集热能作为机械能的用途, 和 5 张悬臂式压电板的机械连接阵列将这种机械能转化为电能的用途。因为尼龙纤维肌肉连接到压电悬臂的自由端, 所以产生这种电能。虽然在本实施例中为了方便起见, 电力产生卷曲尼龙纤维肌肉的温度变化, 但是相同排列可用于收集由环境温度变化产生的热能。

**[0313] 实施例 38**

[0314] 该实施例 38 证明了聚合物肌肉供能系统基于环境温度的变化调节光或气流的用途。该应用实施方案使用具有正热膨胀的心轴卷曲尼龙肌肉在其受压缩的同时,在膨胀时做机械功,这是也可用于当温度增加时增大孔隙率的智能纺织品的实施方案。首先在 200g 载荷下为 860  $\mu\text{m}$  直径的尼龙 6 单丝纤维加捻,至刚好在开始卷曲之前。然后在与插入的纤维捻度相反的方向上将该加捻纤维缠绕在 2.7mm 直径的心轴上并且在高于 80°C 应用温度的温度下热定型。以这种方式制备两个卷。它们位于用作其运动导杆的两个金属杆周围。通过使用来自热风枪的热风加热到约 80°C 后,卷膨胀,远离受在卷匝间运行的尼龙丝支撑的一套塑料管(图 23A)。自然冷却后,卷返回其原位置(图 23B),从而关闭百叶窗。

**[0315] 发明特征**

[0316] 本发明包括基于纳米纤维的纱线驱动器(例如人造肌肉)。本发明进一步包括包括在经电、光、化学、热、通过吸收或通过其它方式供能时,产生扭转和/或拉伸驱动的捻纺纳米纤维纱线或插捻聚合物纤维的驱动器。这些人造肌肉利用非卷曲或卷曲纱线并且可为纯的或包括客体。本发明还包括包括这些人造肌肉的设备。

[0317] 本文引用的所有专利、专利申请和出版物的公开内容均特此以引用的方式整体并入,达到其提供了补充本文所述公开内容的示例性、程序性或其它详情的程度。应理解,上述实施方案的某些上述结构、功能和操作并不是实践本发明所必需的并且包括在描述中仅仅是为了示例性实施方案的完整。另外,应理解在上述参考专利和出版物中提出的特定结构、功能和操作可连同本发明一起实践,但是它们对其实践并非必不可少。因此应理解,在不实际性背离本发明的精神和范围的前提下,可不像特别描述那样实践本发明。

[0318] 虽然已经示出并描述了本发明的实施方案,但是本领域的技术人员在不背离本发明的精神和教导的前提下,可做其修改。所述实施方案和本文提供的实施例仅为示例性,而非旨在为限制性。本文公开的本发明的许多改变和修改是可能的并且在本发明范围之内。相应地,保护范围不受以上陈述的描述限制。





图 1A

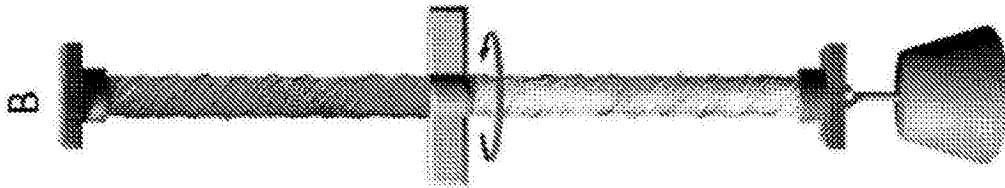


图 1B



图 1C

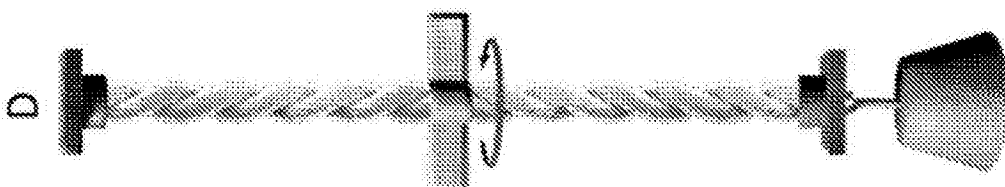


图 1D

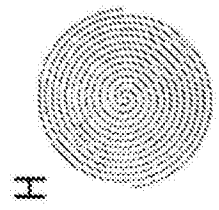
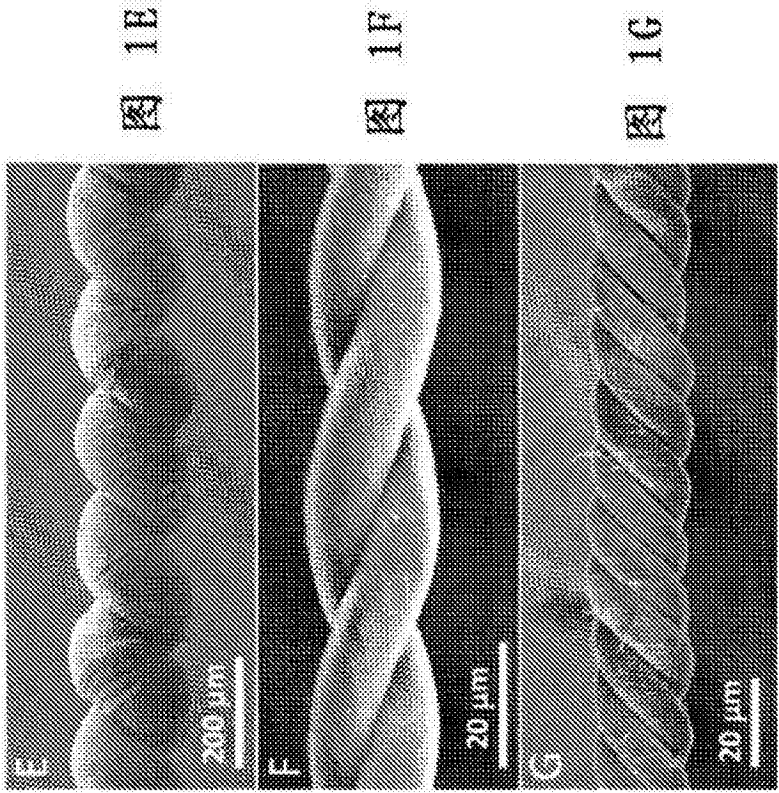


图 1H

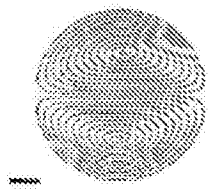


图 1I

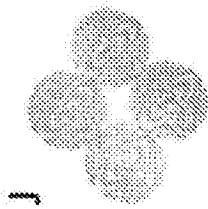


图 1J

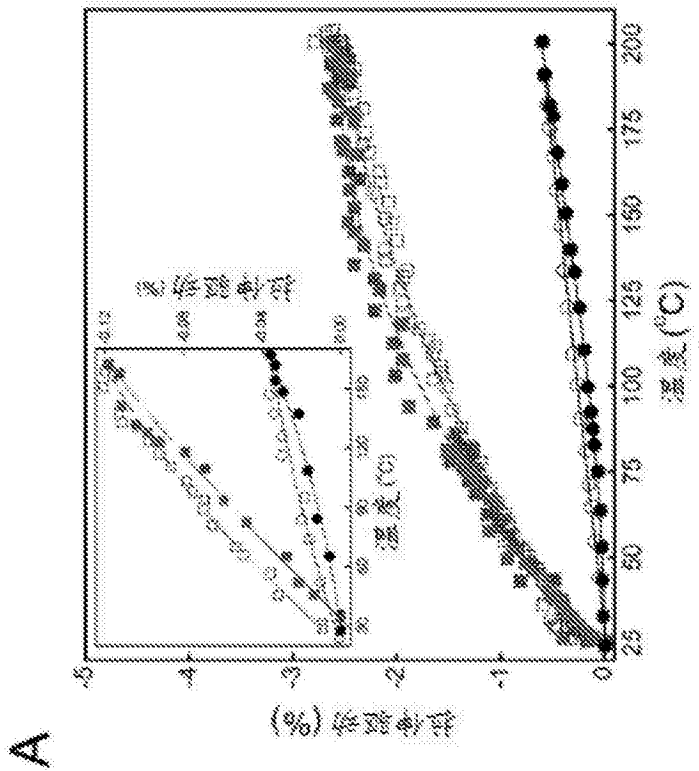


图 2A

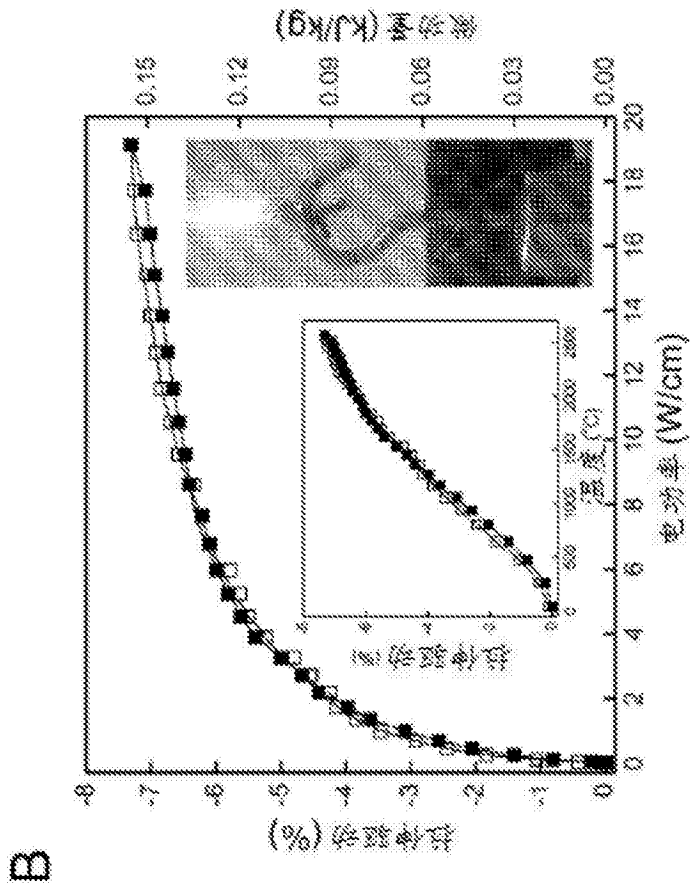


图 2B

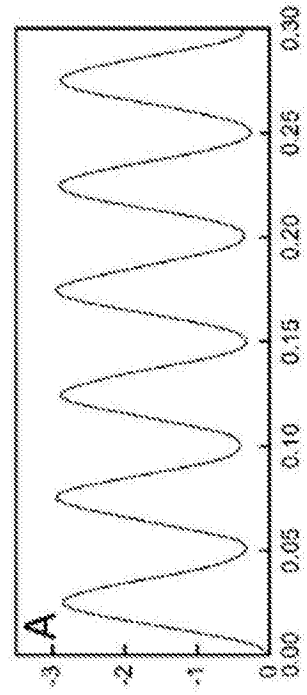


图 3A

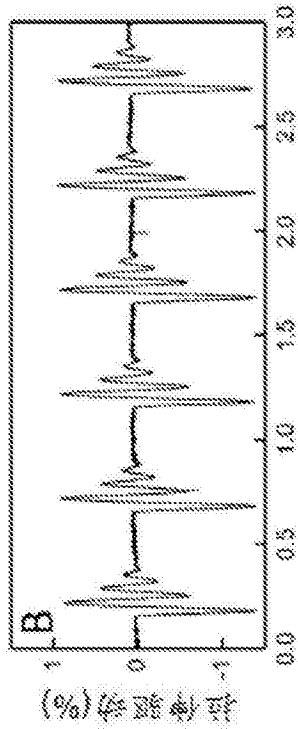


图 3B

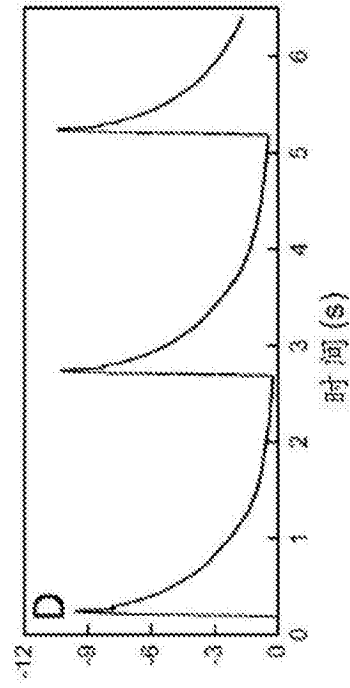


图 3D

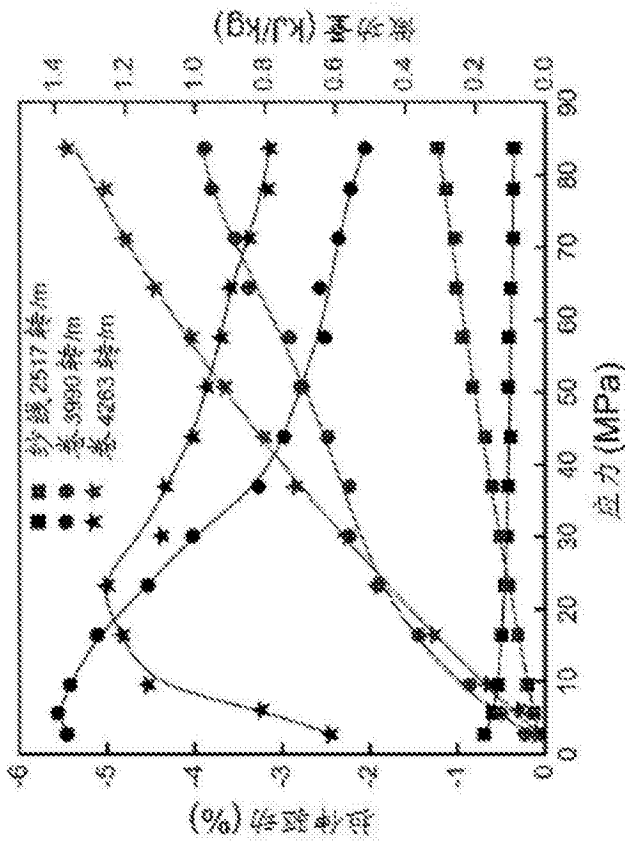


图 3C

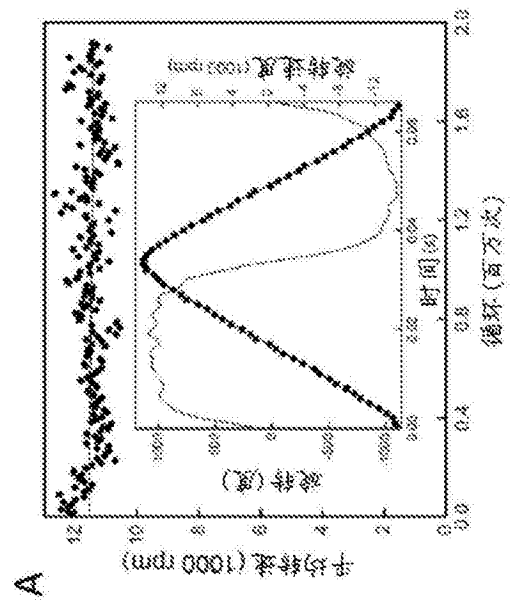


图 4A

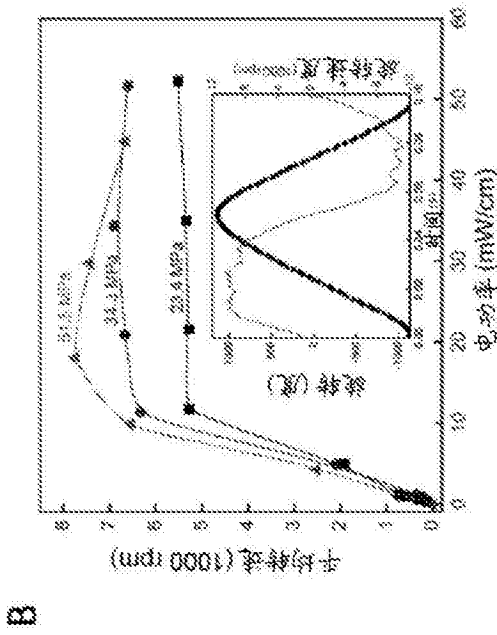


图 4B

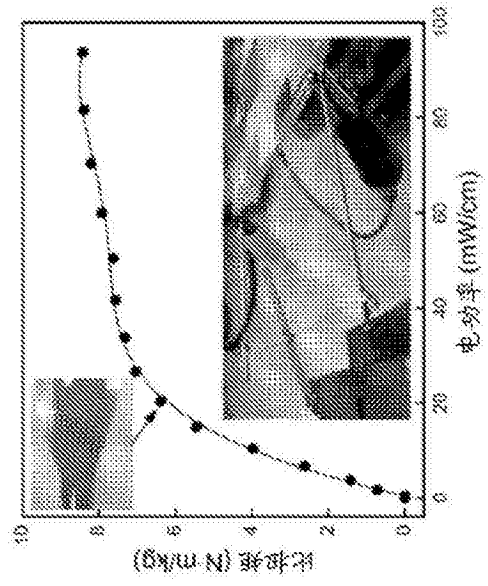


图 4C

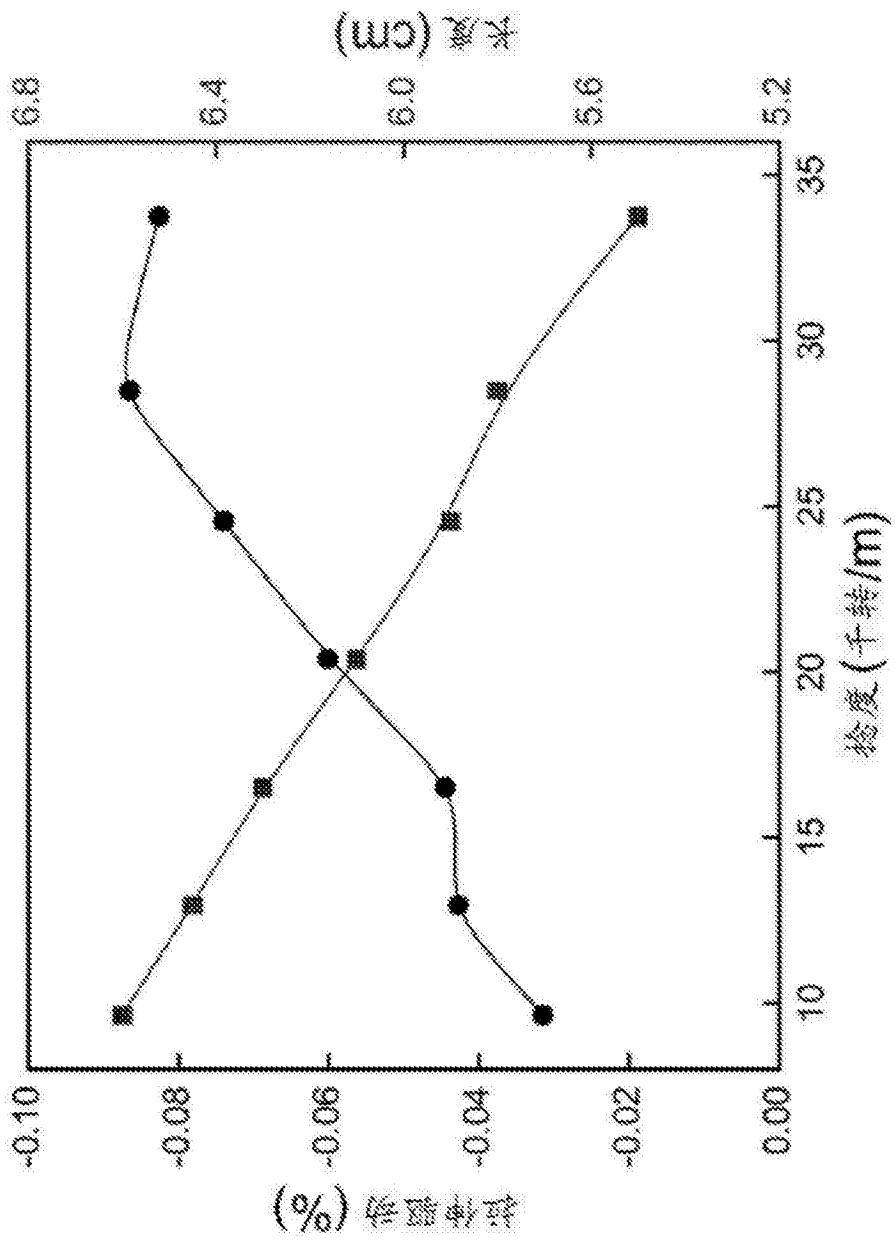


图 5

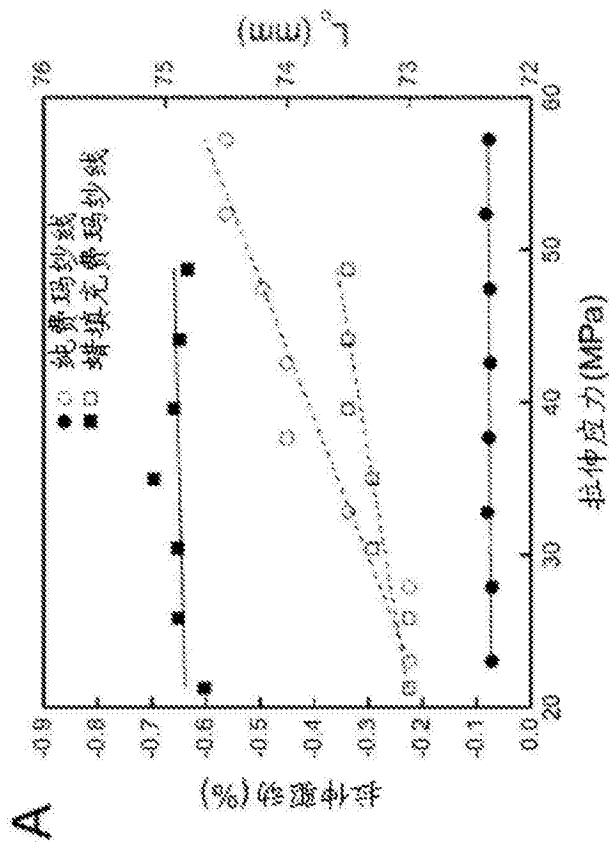


图 6A

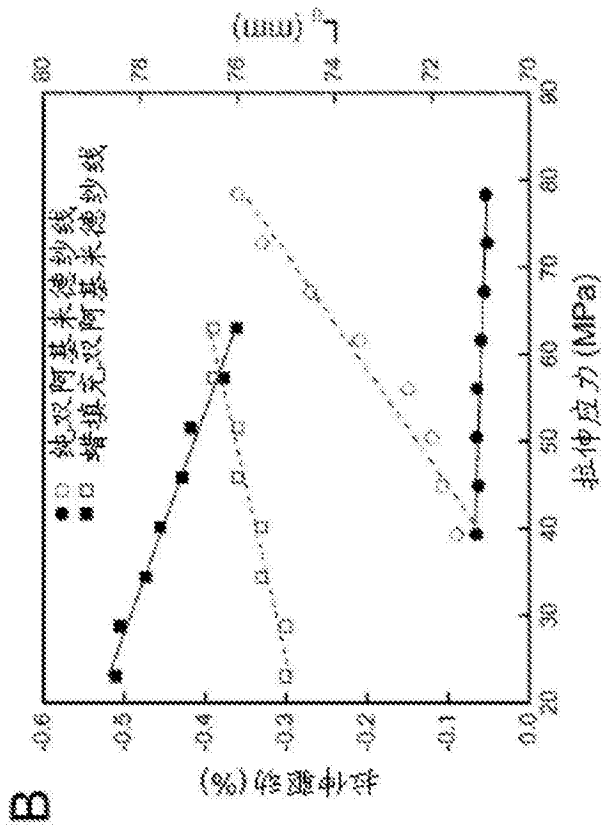


图 6B

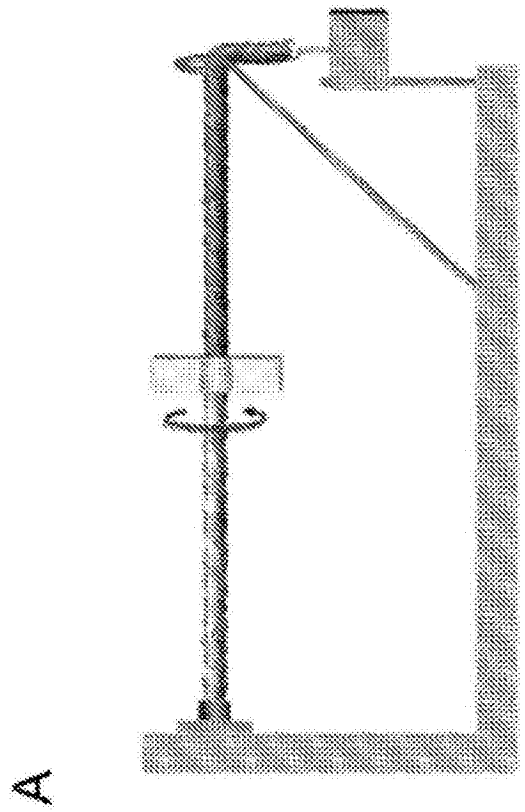


图 7A



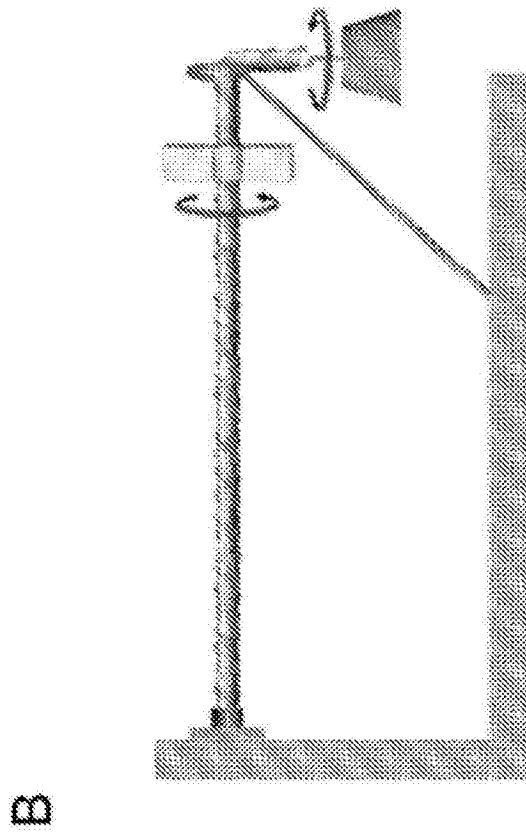


图 7B

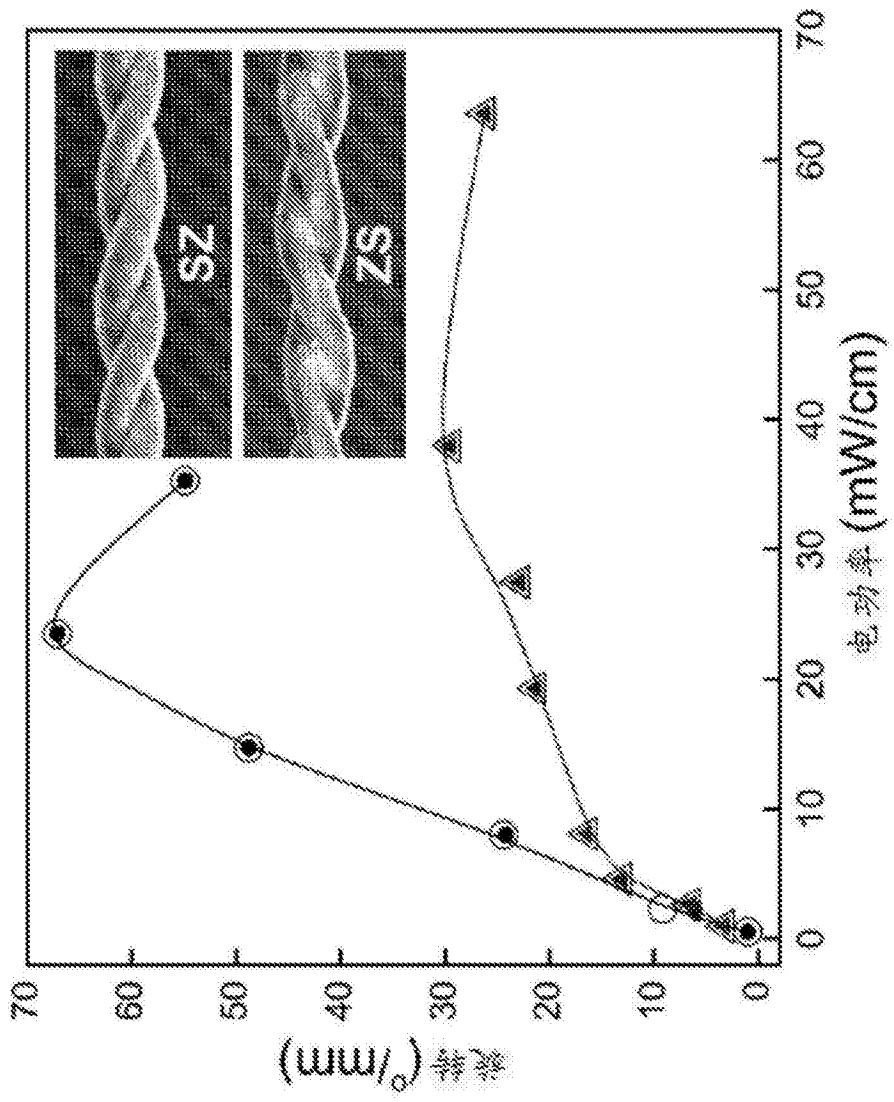


图 8

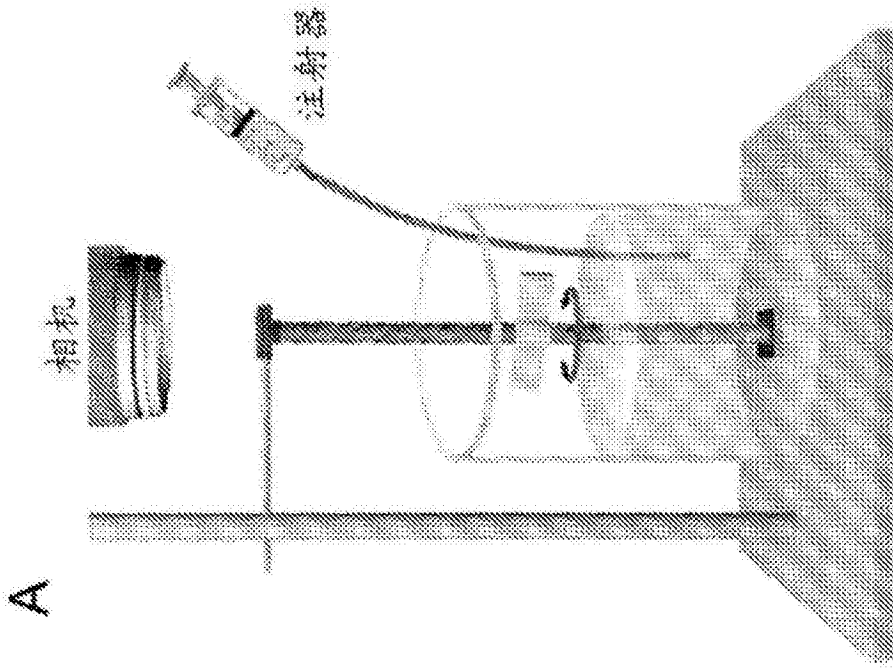


图 9A

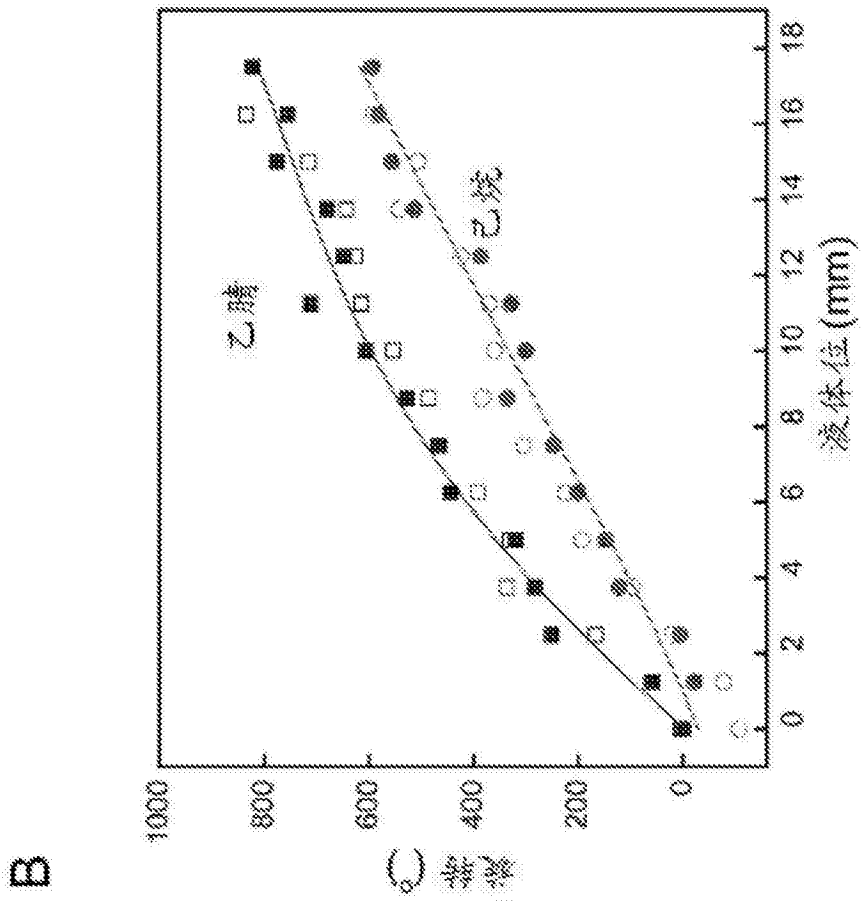


图 9B

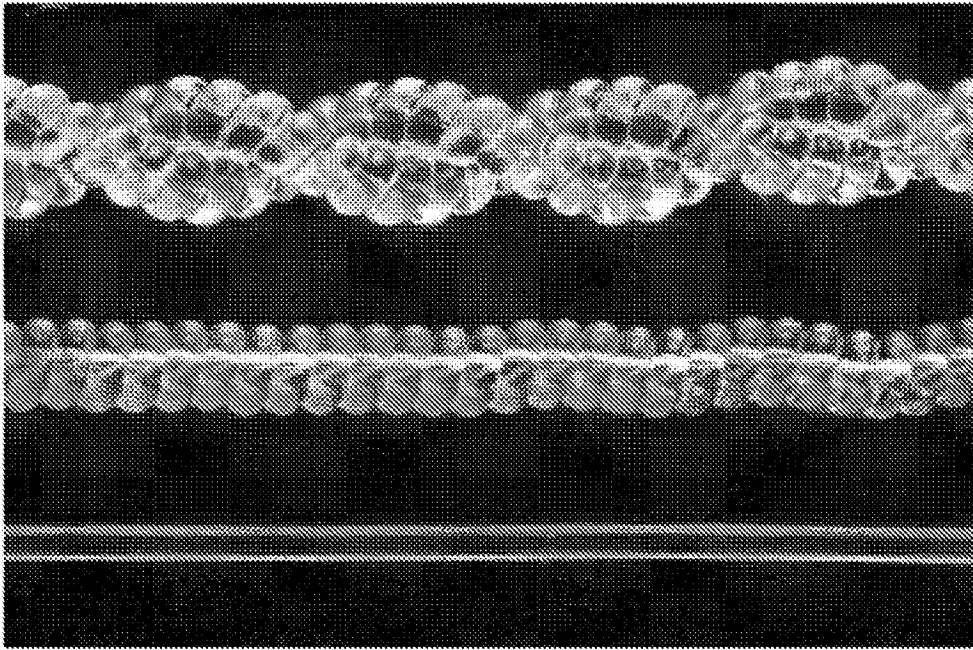


图 10

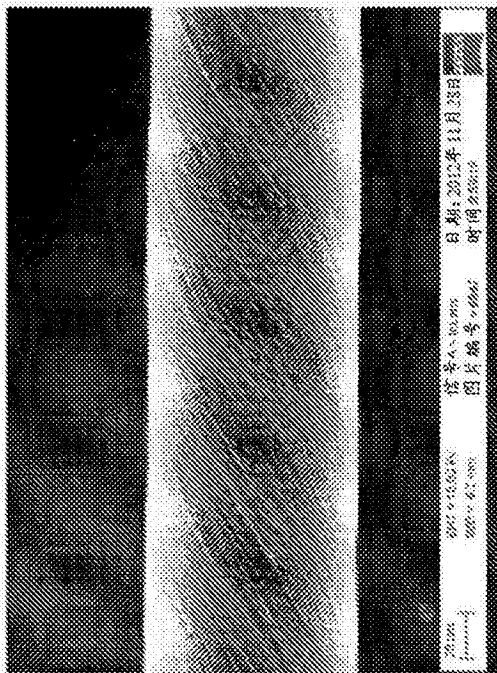


图 11

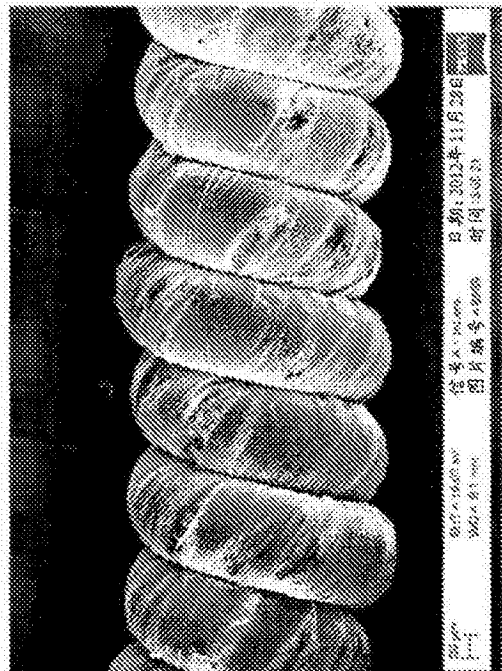


图 12

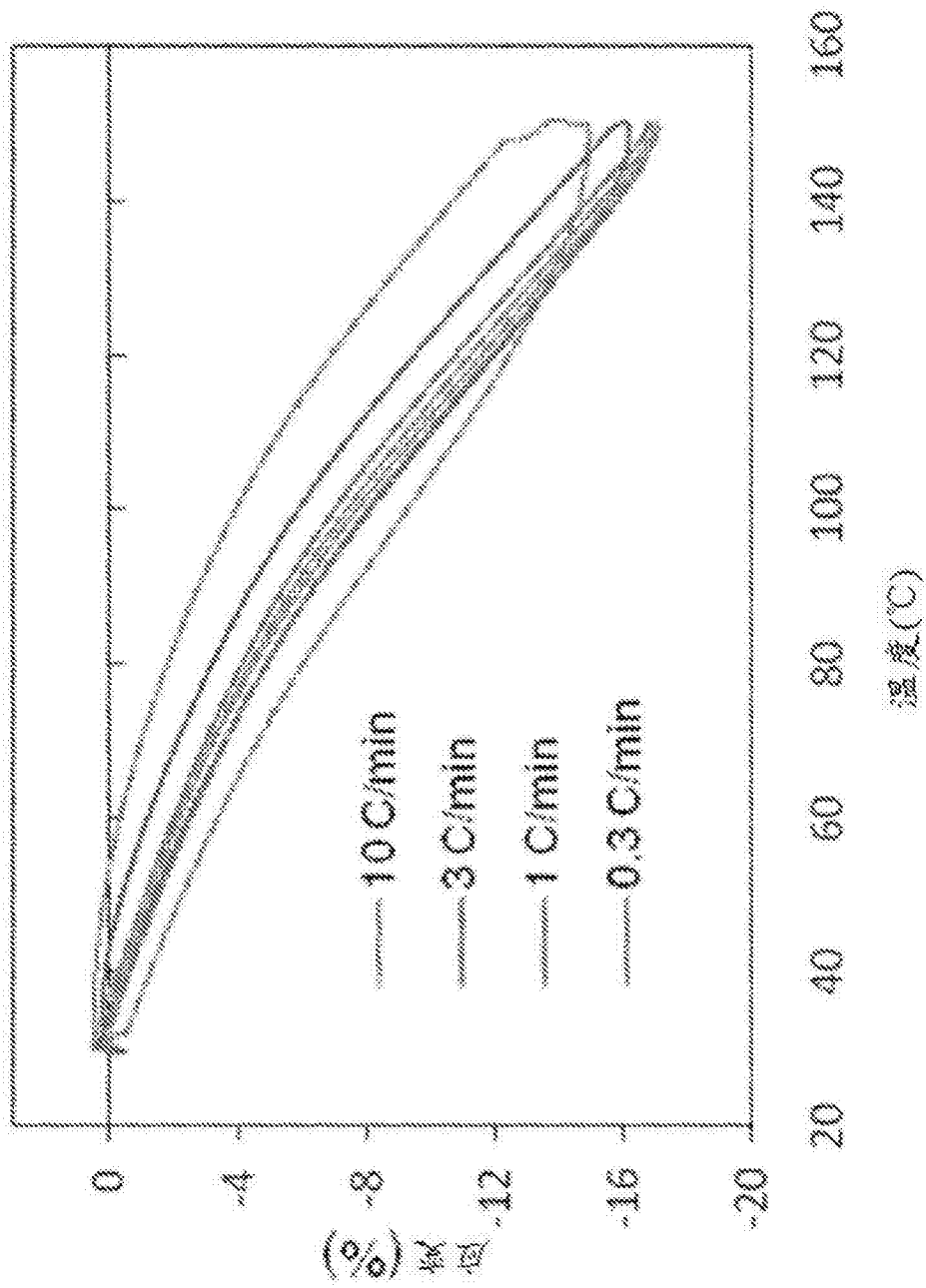


图 13

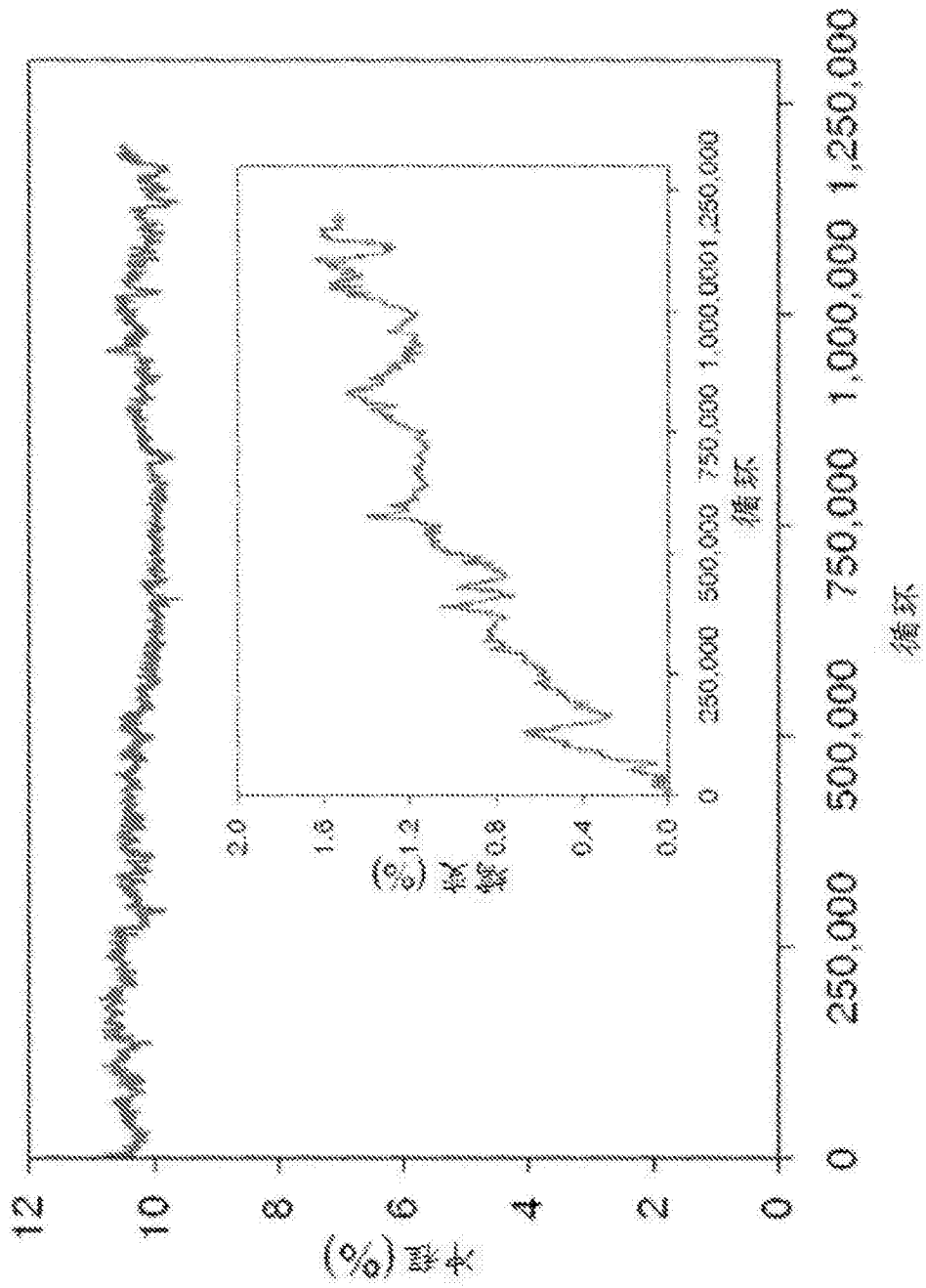


图 14

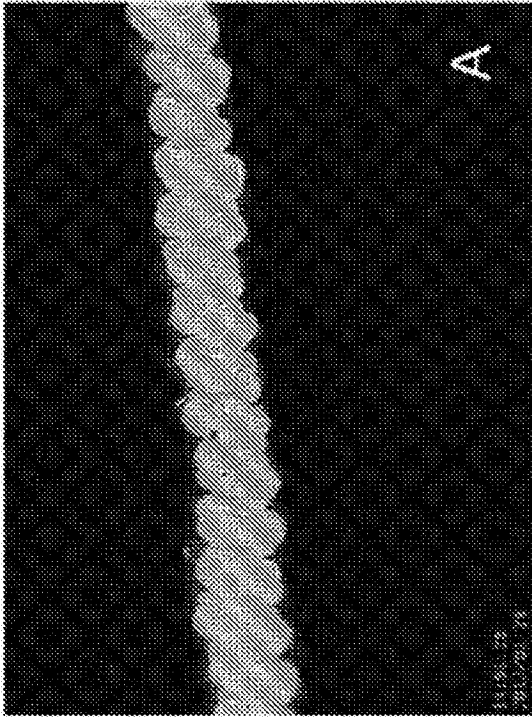


图 15A

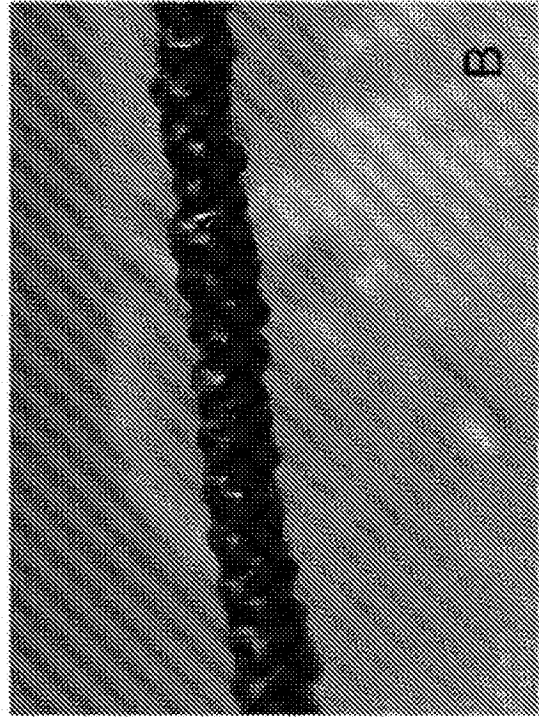


图 15B

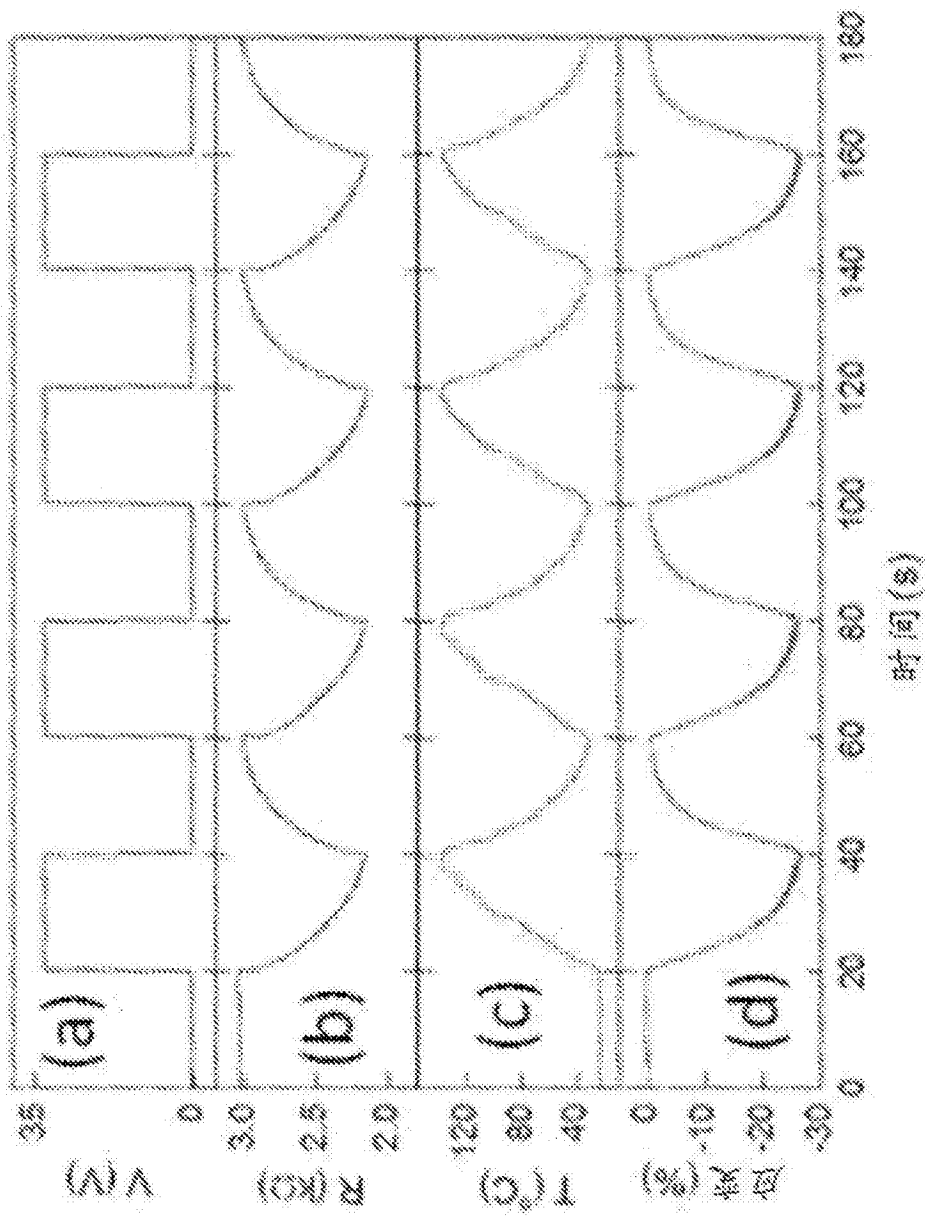


图 16



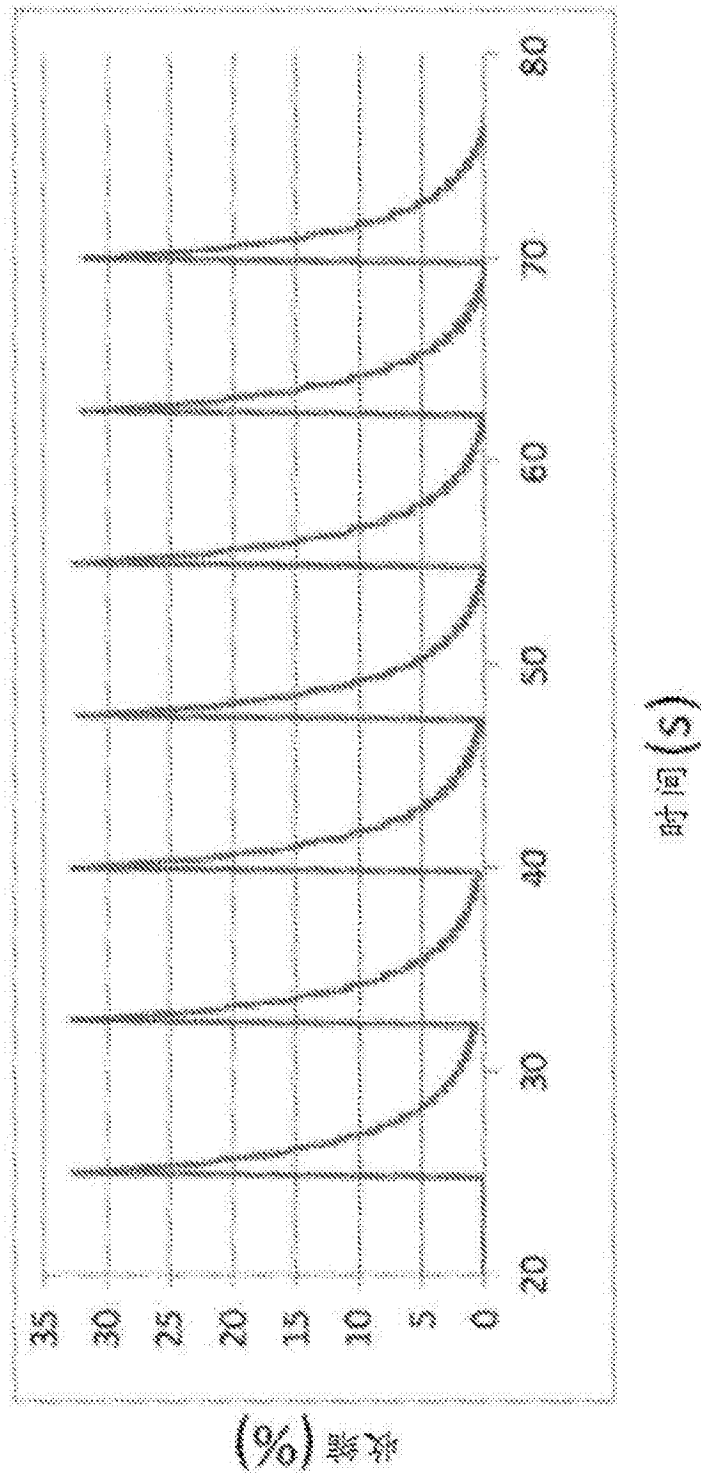


图 17

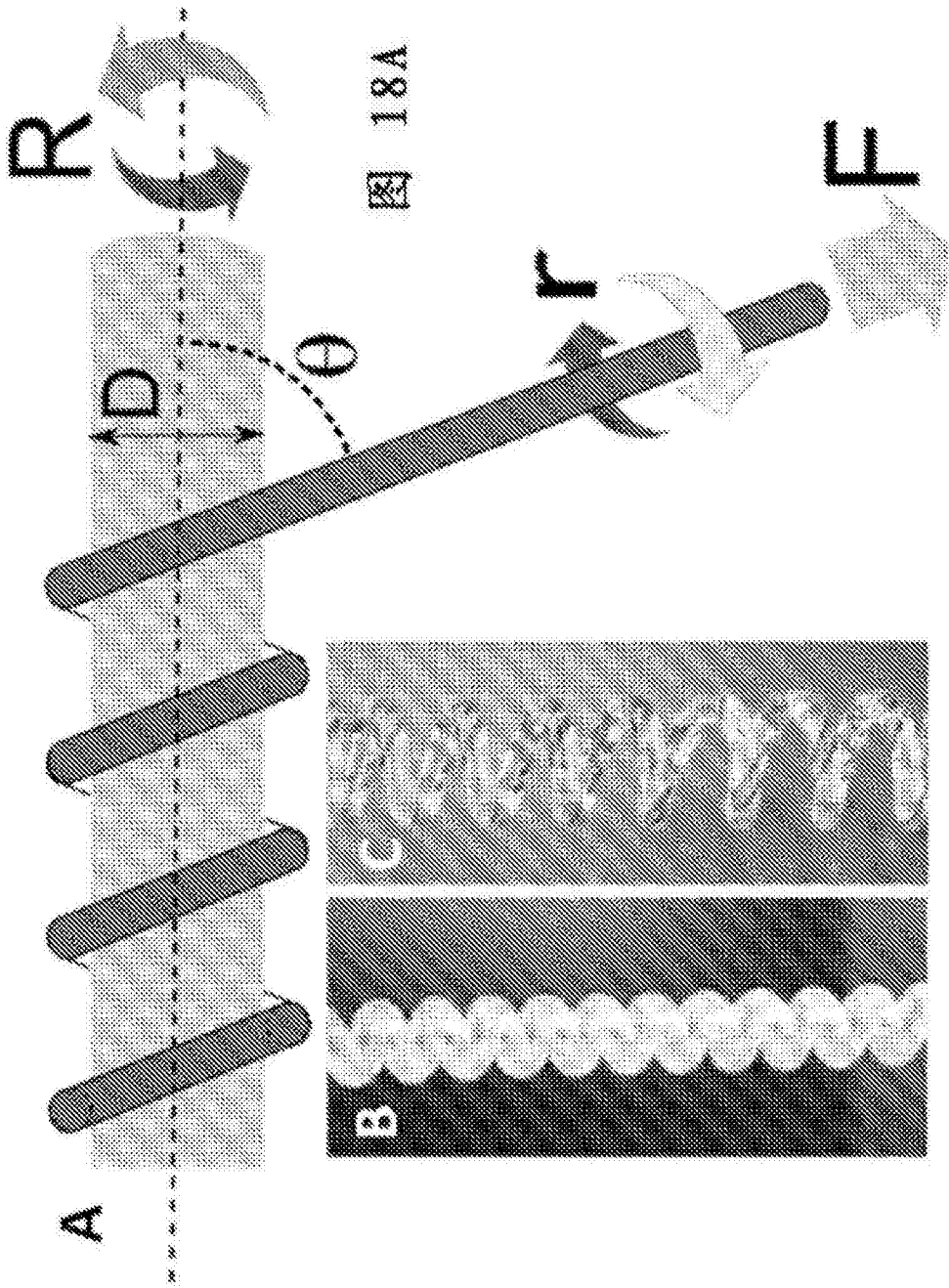


图 18A

图 18B 图 18C

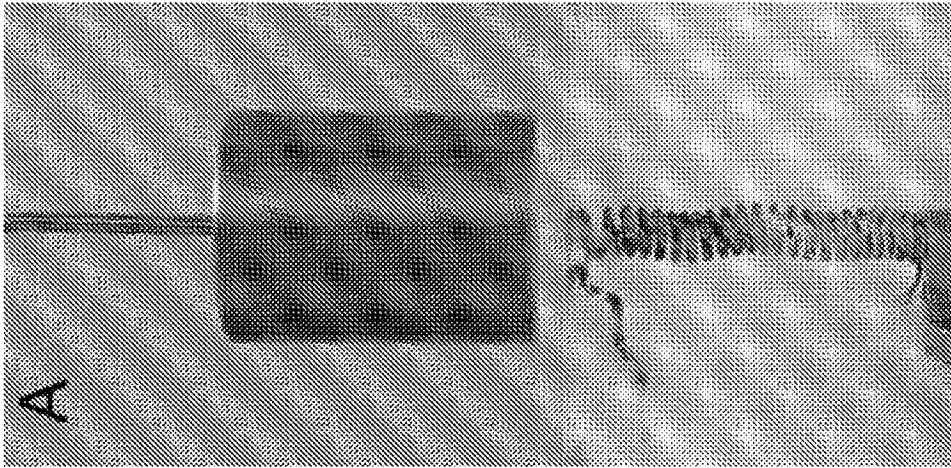


图 19A

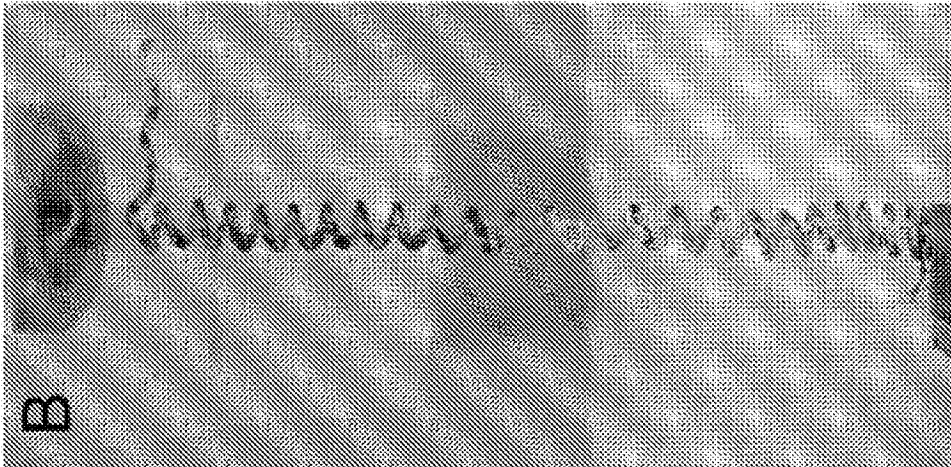


图 19B

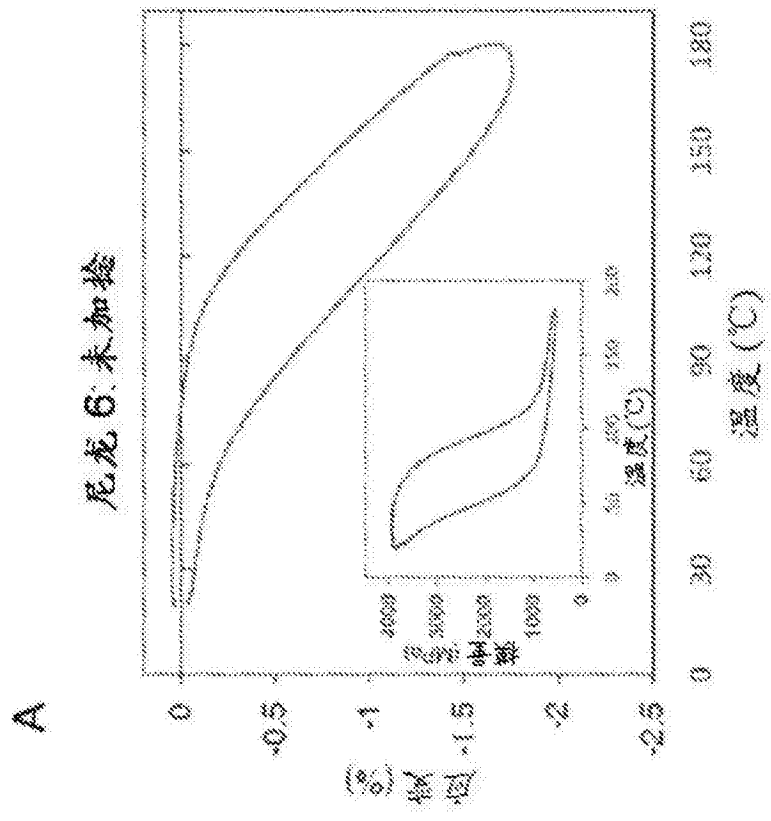


图 20A

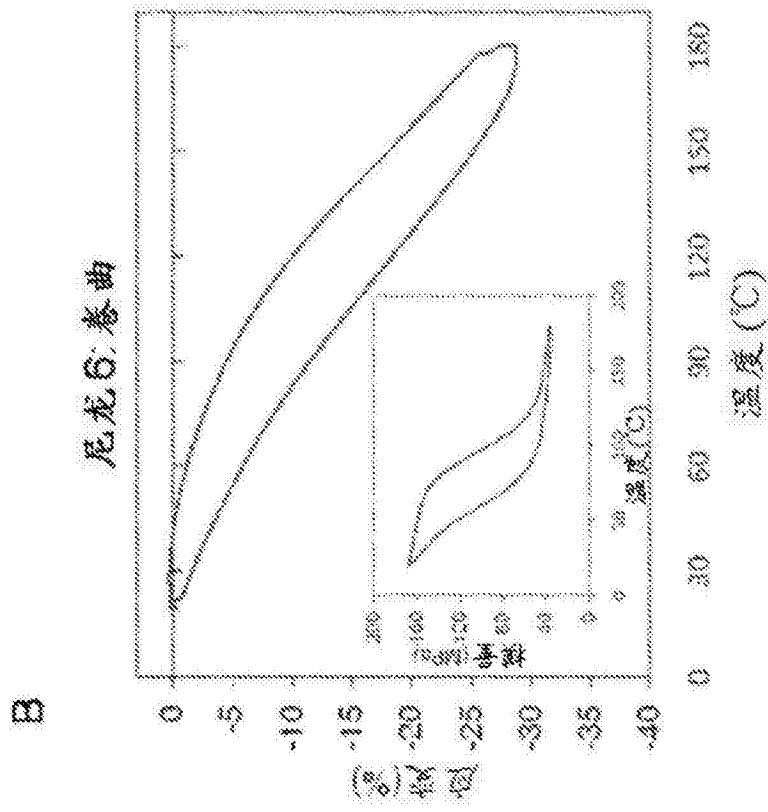


图 20B

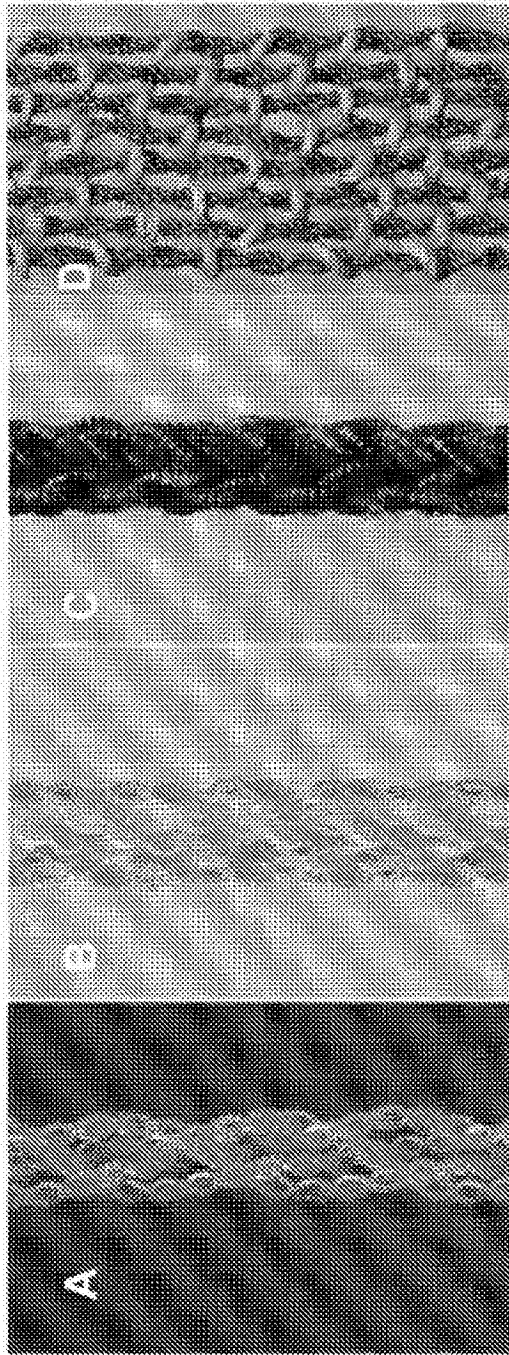


图 21A 图 21B 图 21C 图 21D

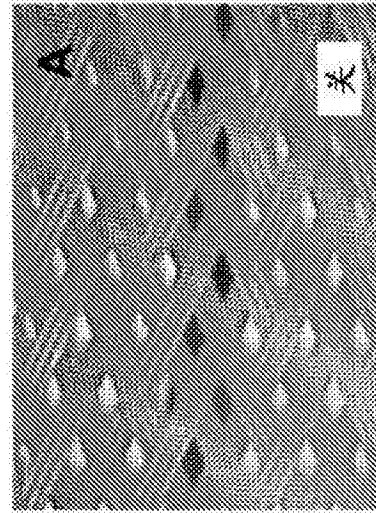


图 22A

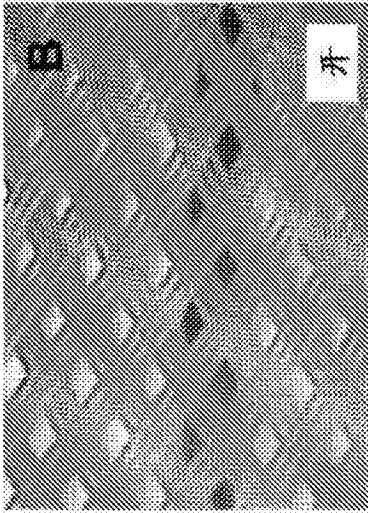


图 22B

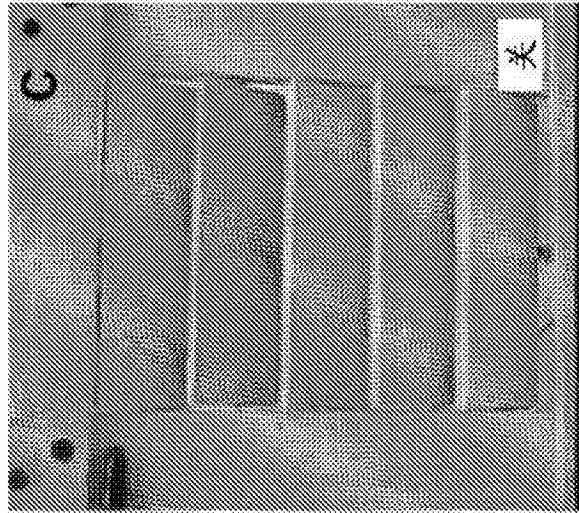


图 22C

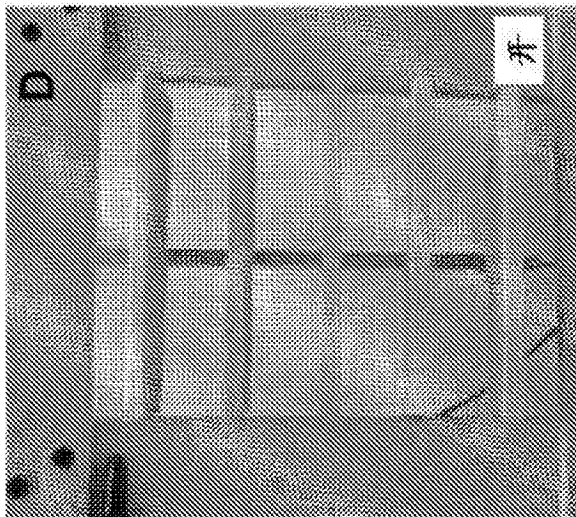


图 22D

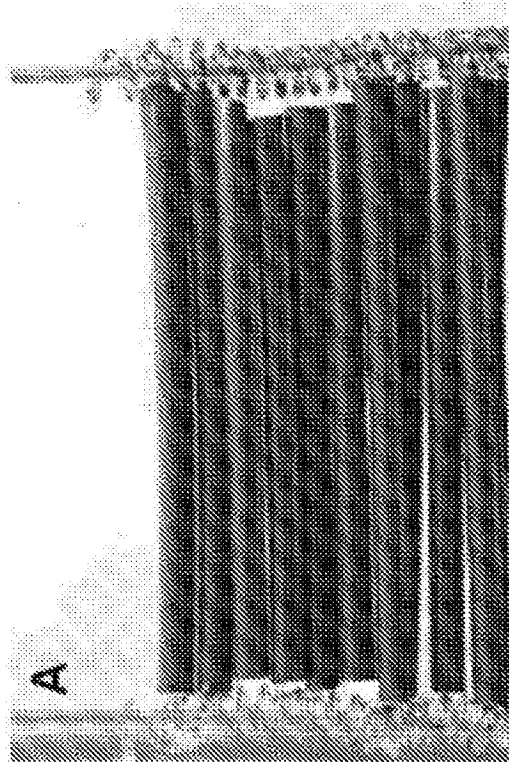


图 23A

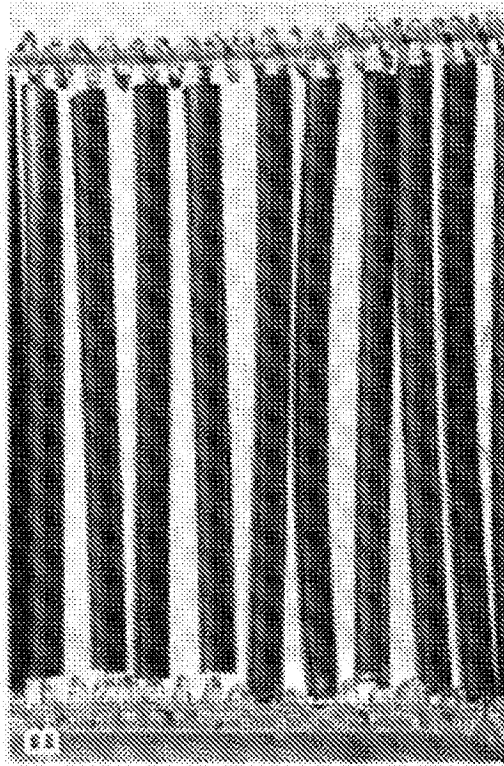


图 23B