复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第22卷 第6期 12月 2005年
Vol. 22 No. 6 December 2005

文章编号: 1000-3851 (2005) 06-0001-08

同轴射流技术制备纳米复合材料研究进展

何创龙[1], 黄争鸣[*1], 韩晓建[1], 刘 玲[1], 胡影影[1], 张彦中[2]
(1. 同济大学 航空航天与力学学院, 上海 200092;
2. 新加坡国立大学 纳米技术与生物材料实验室, 新加坡 119260)

摘 要: 简要介绍了基于电流体动力学射流技术的静电纺丝和静电喷涂的基本原理和发展过程, 重点讨论了两种同轴射流技术——同轴静电纺丝和同轴静电喷涂技术的研究现状, 包括纳/微米包囊、壳-芯结构的纳米纤维和中空纳米纤维或纳米管的制备。介绍了该技术在药物释放体系、组织工程支架、载药医用敷料和缝合线等方面的潜在应用前景, 并对其未来发展进行了展望。

关键词: 同轴射流技术; 同轴静电纺丝; 同轴静电喷涂; 纳米复合材料
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

RECENT DEVELOPMENT OF THE NANOCOMPOSITES PREPARED BY COAXIAL JET TECHNOLOGY

HE Chuanglong[1], HUANG Zhengming[*1], HAN Xiaojian[1], LIU Ling[1],
HU Yingying[1], ZHANG Yanzhong[2]
(1. School of Aeronautics, Astronautics & Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. Nano-bioengineering Laboratory, Division of Bioengineering, National University of Singapore, Singapore 119260)

Abstract: The fundamental issues and processing principle of electrospinning and electrospray based on electrohydrodynamics in the fabrication of nanoscale materials are briefly summarized in this article. The special attention is focused on the rapid development in the nanocomposite materials such as nanocapsules, core-shell nanofibers and hollow nanotubes or nanofibers by using coaxial electrospinning and coaxial electrospray in the recent couple of years. Potential applications of these nanocomposites in drug release systems, tissue engineering scaffold, wound dressing and absorbable sutures are discussed. Some future trends are also addressed in the paper.

Keywords: coaxial jet technology; coaxial electrospinning; coaxial electrospray; nanocomposites

纳米纤维具有尺度小、比表面积大和物理性能优异等特点, 在微电子和生物医学等领域具有广阔的应用前景。具有纳米或亚微米结构的微包囊体系也会在食品添加剂、药物载体及特种材料加工等领域发挥重要作用[1]。目前制备纳米纤维和纳米微包囊的主要方法包括拔拉法(Drawing)、模板合成(Template Synthesis)、相分离(Phase Separation)、自组装(Self-assembly)、乳液聚合(Emulsion Polymerization)和静电纺丝(Electrospinning)等[1,2]。

随着纳米科技日新月异发展, 采用电流体动力学(Electrohydrodynamics, EHD)射流技术制备纳米或亚微米纤维以及微包囊已成为该领域的研究热点之一。主要方法包括原理相似的静电纺丝和静电喷涂(Electrospray)。采用电流体动力学方法已经制备出各种无机、有机聚合物以及复合纳米纤维, 包括纳米丝、纳米棒和纳米管等, 这些材料在膜技术、增强材料、纺织品、光学传感器、医药释放体系和组织工程等诸多领域均有潜在的用途。最近, 一种能够制备壳-芯型(Core-Shell)纳米结构的同轴射流技术(包括同轴静电纺丝和同轴静电喷涂)正引起人们的极大关注[1,3~11]。该方法与广泛采用的模板合成法相比, 无需经过很多步骤, 单步便可以制备连续的中空纳米管, 被认为是静电纺丝技术最近

收稿日期: 2005-01-13; **收修改稿日期:** 2005-03-16
基金项目: 上海市纳米科技专项基金(0352nm091); 国家自然科学基金(10402031)
通讯作者: 黄争鸣, 长江学者特聘教授, 博导, 研究方向: 复合材料力学、纳米材料 E-mail: huangzm@mail.tongji.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的三大进展之一[12]。

本文中简要介绍了电流体动力学射流技术的基本原理和发展过程，重点讨论同轴静电纺丝(Coaxial Electrospinning)和同轴静电喷涂(Coaxial Electrospray)技术的最新研究进展和潜在应用前景，并对其未来的发展进行初步展望。

1　电流体动力学射流技术简介

通常所指的电流体动力学射流技术包括静电纺丝(简称电纺)和静电喷涂(简称电喷)，两者均可作为静电雾化(Electrostatic Atomization)的一种特殊形式。当在毛细管尖端施加的电场强度克服液体的表面张力时，带电的液流发生雾化。一般电纺使用粘度较高的聚合物溶液(常温)或融体(高温)，为非牛顿流体；而电喷中使用的则是粘度较低的牛顿流体，喷墨打印机就是其实例之一。在电纺时，雾化后的液流在电场力作用下发生高频弯曲、拉延、分裂，在极短时间(约数十微秒)及较短距离(约100 mm)内迅速变细并固化成纳米纤维。而在电喷时，雾化的液流形成带电的纳米液滴，通常形成气溶胶。两者在原理上基本相似。

电纺是一种能制备超细纤维的重要方法。早在1934年，Formhals就在一篇美国专利中首次介绍了利用静电斥力获得聚合物纤丝的技术[13]，随后的几十年里又有多份专利问世，但一直没有引起关注。直到20世纪80年代，美国Akron大学的Reneker等人[14]才开始对该技术产生兴趣，并进行了大量的实验和理论研究。近年来随着纳米科技的发展，电纺技术又重新引起了人们的广泛关注，有关的文献正呈指数级上升[2,9]。目前已有超过100种不同的高分子聚合物成功地通过该方法实现了纳米纺丝，包括制备传统人造纤维的合成材料、塑料弹性体、生物降解材料、天然蚕丝、蜘蛛丝甚至蛋白质、核酸和细胞等，所得单根纤维的直径一般在40～200 nm左右，部分甚至可以跨越10～10000 nm的数量级，即微米、亚微米及纳米尺度范围[2,9]。

与传统纺丝主要靠机械力实现不同，电纺是由聚合物溶液或熔体在外加静电场力作用下产生超细纤维的过程。在电场力作用下，纺丝喷头毛细管尖端的聚合物液体形成Taylor锥。当场强达到几千甚至几万伏时，带电液体克服其表面张力而形成射流。随着溶剂挥发、射流固化，在带相反电极的接收屏上形成超细纤维膜。在一定条件下，受静电斥力、库仑力和表面张力的共同作用，聚合物射流会沿着不稳定的螺旋轨迹弯曲运动，在几十毫秒内被牵伸千万倍，从而形成亚微米级至纳米级超细纤维[5]。电纺装置通常包括高压静电发生器(0～60 kV)、喷丝头及供液系统(如微量注射泵)以及接地的收集装置(如铝箔等)。

2　同轴射流(Coaxial Jet)的产生和机理

在食品添加剂、靶向药物释放和特种材料加工等领域，利用同轴射流产生的液包液(Liquid in Liquid)型纳米包囊或类似于铅笔结构的壳-芯型纳米纤维具有重要的应用价值，也推动了同轴射流技术(同轴电纺和同轴电喷)的产生和发展。

同轴电纺的原理与传统的电纺相同，只是在装置上进行改进。不同研究组报道的实验装置虽有差异，但原理一样。图1是我们实验室使用的实验装置示意图。芯质和表层材料的液体分装在两个不同的储液罐(如注射器)中。根据需要，芯质和表层液体可以分别是单一或多种聚合物溶液或熔融体、聚合物与陶瓷或金属/金属氧化物的混合溶液、药物或生长因子(芯质)等，液罐末端均连接一根内径不同的毛细管，内层毛细管套在外层毛细管内并保持同轴，两个毛细管之间根据需要留有一定的间隙，以保证外层液体能够顺利流出与芯质液体汇合。在需要精确计量的实验中，可采用单道或双道微量注射泵来控制芯质和表层液体的流量。实验时对内外层液体施加相同或不同的高压电场，使从两个同轴但不同直径的喷管中喷出的芯质和表层材料的液体为

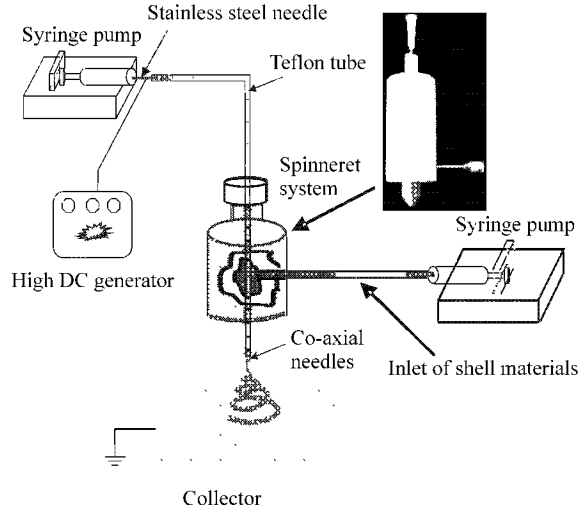

图1　同轴电纺装置示意图

Fig. 1　Schematic diagram of a setup for coaxial electrospinning

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

同心分层流。由于纺丝过程中两液体在喷口处汇合的时间很短，加上聚合物液体的扩散系数较低，固化前不会混合到一起。在高压电场力作用下，经高频拉伸、弯曲电动变形并固化为超细共轴复合纳米纤维，根据需要可以用不同的收集装置收集[3,15,16]。

对电纺或电喷过程的深入理论分析，涉及物理学、电流体动力学、流变学、空气动力学、湍流、固液表面的电荷输运、质量输运和热量传递等学科领域，因而十分复杂。由于涉及到的参数和未知量更多，同轴电纺/电喷的理论分析比传统电纺/电喷更复杂。最近，Lopez-Herrera 等[17]对同轴电喷进行了初步理论分析。以几组不同的液体为对象，研究了电喷过程中同轴射流传输的电流与射流破裂后产生的复合液滴直径大小的关系，发现复合射流及液滴的平均直径与液体的粘度和两种液体的流动速度之比密切相关。如果外层液体的电场弛豫时间小于内层液体，外层液体则成为驱动液体(Driving Liquid)。相反，如果外层液体的电场弛豫时间大于内层液体(如外层液体为绝缘体的情况下)，内层液体则成为驱动液体。在任何情况下，电流大小始终由驱动液体的流速决定。通过测量电喷过程中电流的变化情况，发现电流大小与驱动液体流速的平方根成正比，该结果与传统电喷实验大致相同。此外，由共轴射流分裂产生的液滴直径大小与驱动液体是内层还是外层也密切相关。

基于不可压缩牛顿流体的 Navier-Stokes 方程、忽略表面张力影响并假定电场力沿毛细管轴向施加，利用 CFD(Computational Fluid Dynamics)软件 FLUENT6.0，对同轴电纺时壳-芯型纳米纤维的形成过程、特别是纺丝液在内外管中流动过程的流体力学现象进行了数值分析。结果发现，芯质在壳-芯复合流体截面中所占的比例是决定复合纳米纤维成型的一个重要参数。数值分析结果还表明，在纺丝设备中使用的内、外毛细管的管长之比影响外管出口处芯质成分在纤维截面中所占的比例，参见图 2。图中，A_{co}和 A_{tu}分别是芯层与壳-芯复合流体在外管出口处的截面积，x_i 和 x_o 则分别是内管出口与外管出口处的轴向坐标(即各自管长)。当内外管长之比小于 0.55 时，芯质在复合纤维中的截面积随着流动过程的发展而出现波动，管内芯-壳流体之间的交界面成波浪状；当大于 0.55 时，芯-壳流体之间形成平滑交界面，芯质在出口处截面积稳定；当内外管长之比取值约 0.87 时，芯质在出口处的截面面积达到最大值；当内外管管长接近相等时，芯质截面积在出口处与内管截面积相当。由于同轴电纺时静电力沿着管的轴向施加，轴向速度是主要分量，径向速度分量很小(仅为轴向速度的 10^{-3}量级)，但影响芯质和纤维的直径大小。研究还发现，内、外管是否严格同轴并不影响芯-壳复合结构的形成[18]。

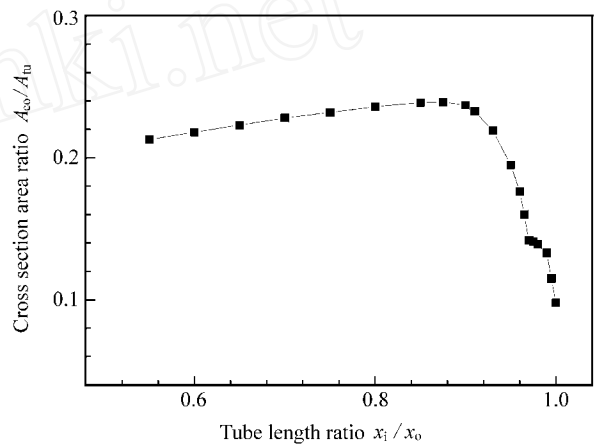

图 2 壳-芯复合流体截面积与内外毛细管长度之间的关系

Fig. 2 Cross-sectional area ratio *vs* the tube-length ratio

3 同轴射流技术的研究现状和应用前景

采用同轴射流技术制备纳米材料的研究历史只有几年时间[1,3,4]。目前，该技术主要应用在纳/微米包囊、壳-芯结构的纳米纤维和中空纳米纤维或纳米管的制备方面。由于具备独特的性能，这些材料在诸多领域具有广泛的应用前景。

3.1 纳/微米包囊

高质量的包囊结构在食品添加剂、高效杀虫剂、靶向给药和特种材料加工方面有重要应用。在药物控释方面，生物活性药物的纳米包囊比传统的微包囊具有更优异的性能。研究表明[19~21]，口服生物活性药物进行纳米包囊后，可在肠道内通过粘膜由小肠绒毛的尖部进入到血液和淋巴系统，药物在释放后可直接进入血液，从而提高药物的疗效；在免疫控释方面，通过纳米包囊的缓慢降解，可延长抗体和免疫抗原细胞作用的效果，稳定性也好于脂质体包埋法。采用同轴射流技术能够获得尺寸可控、包覆厚度可调的纳米药物包囊。

Loscertales 等[1]首先报道了采用同轴电喷技术制备食品添加剂纳/微米包囊。他们使两种不相

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

混溶的聚合物溶液产生稳定的共轴射流，并通过调节壳芯层流体的流速、毛细管的直径和施加的电场强度等参数来改变射流的直径，从几十纳米到几十微米不等，射流破裂后生成一种单分散性复合物液滴的气凝胶，外层的液体可以将芯层的液体或粒子包裹起来，形成微包囊。该方法能够制备微米级到纳米级的食品添加剂包囊，最小包囊的直径为150 nm。通过调节工艺参数能够对包覆粒子的尺寸和包覆的厚度进行控制。

Bocanegra 等[22]也应用同轴电喷技术成功制备了食品级的油包水型的微包囊，将可可油和水分别作为壳层和芯层材料。在同轴喷头下放置接地的金属盘作为接收装置，使同轴射流沿着小孔流到金属盘上，周围空气的电晕放电能够中和带电射流的电荷，包囊中的可可油固化后，最终被接收装置收集起来，检测结果也表明所得包囊的直径具有较好的单分散度。

基于同轴电喷原理，黄争鸣在文献[16]中描述了一种技术发明，将功能纳米颗粒包覆到涂层微粒的芯部，可以提高被涂装体的特殊功能。比如，将纳米陶瓷颗粒包覆到汽车漆雾的芯层，均匀涂装在汽车表面，可提高涂层的硬度、耐磨和抗刮伤能力；同样的技术可将金属银等抗菌纳米粒子均匀包覆到高级家具、家电等涂层的芯部，起到除菌、自洁净作用。

3.2　壳-芯结构的纳米纤维

同轴电纺被广泛用于制备壳-芯型纳米纤维结构，在生物医学等领域具有广泛的潜在用途，如保存不稳定的生物试剂或病毒，防止不稳定的化合物的分解、分子药物的持续释放，以及不影响芯层材料的同时对壳层材料进行功能化修饰等方面将发挥不可替代的作用[10,11]。

迄今，已探索多种技术用于壳-芯型纳米结构的制备，比如自组装法(Self-assembly)[23]、激光消融法(Laser Ablation)[24]、模板合成法(Template Synthesis)[25]和基于静电纺丝技术的 TUFT(Tubes by Fiber Templates)法[26,27]等。但这些方法往往需要烦琐的步骤，如 Dong 等[27]利用化学蒸汽沉积(Chemical Vapor Deposition，CVD)与单轴静电纺丝技术相结合的 TUFT 法，制备了 PANi(聚苯胺)/PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)复合导电膜。而使用同轴电纺技术则能够比较容易地制备出壳-芯结构的纳米纤维。这种方法特别适合那些芯层材料自身无法通过电纺形成纤维的情况。

Sun 等[4]对壳-芯纳米纤维形成过程中两种液体的分散情况进行了研究。首先将两种相同的聚合物(PEO，聚氧化乙烯)溶液作为壳层和芯层原料，为便于对比，分别在其中加入不同浓度的溴苯酚(Bromophenole)作为染色剂。对壳芯结构进行光学镜观察，发现壳层和芯层材料在电纺过程中没有出现混合现象。他们也获得了芯层为聚砜(PSU)壳层为 PEO 的壳-芯纳米结构，通过 TEM 观察也获得同样的结论，且壳-芯层的界面均比较光滑。采用同样的方法他们还制备了 PEO-PDT(Polydodecylthiophene)和 PLA(Polylactic Acid，聚乳酸)-$Pd(OAc)_2$ 共轴纤维，后者经高温处理后 $Pd(OAc)_2$ 还原为金属 Pd，而 PDT 和 $Pd(OAc)_2$ 均为自身无法电纺的材料。

Li 等[6]在最近的研究中发现在同轴电纺时同轴射流的形成与加工参数密切相关。例如，当芯层液体的粘度减小到一定程度时便无法进入到壳层中，因而不能得到均匀的壳-芯纳米纤维。此外，芯层和壳层液体互不混溶更有利于形成连续和均一的壳-芯纳米纤维。

近年来，将同轴复合纳米纤维和壳-芯型纳米结构用于药物缓释体系、组织工程支架构建、载药医用敷料和缝合线等生物医学领域的应用也引起了人们的注意[5,28~30]。利用同轴电纺技术制备的壳-芯型纳米纤维在药物释放体系中能够发挥重要作用。药物经口服或其它方式进入人体后，随着壳层材料在组织液作用下不断降解，芯层中的药物将缓慢释放出来，既能保证恒定有效的血药浓度，又能减少药物对身体的毒副作用。最近，采用同轴电纺技术，我们成功地制备了以 PCL 为壳层材料，脂溶性药物(白藜芦醇)和水溶性药物(硫酸庆大霉素)为芯层的双层复合纳米纤维[11,30](图 3 和图 4)。将载药纳米纤维置于 37 ℃、pH 7.4 的磷酸盐缓冲溶液(PBS，含微量脂肪酶)中浸泡一周，取不同浸泡时段的降解液分别用高效液相色谱(HPLC)和紫外光谱(UV-VIS)法测定其中的白藜芦醇和硫酸庆大霉素含量，以确定 PCL 复合纳米纤维的体外药物释放性能(图 5)。结果显示，随着聚合物降解，芯层的药物能够平稳释放，在相同时段降解液中测得的硫酸庆大霉素含量远远大于白藜芦醇含量，表明药物的释放量与药物的亲水性密切相关。通过合理调节壳层材料的成分和加工参数将能够获得理想的药物释放体系[30]。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

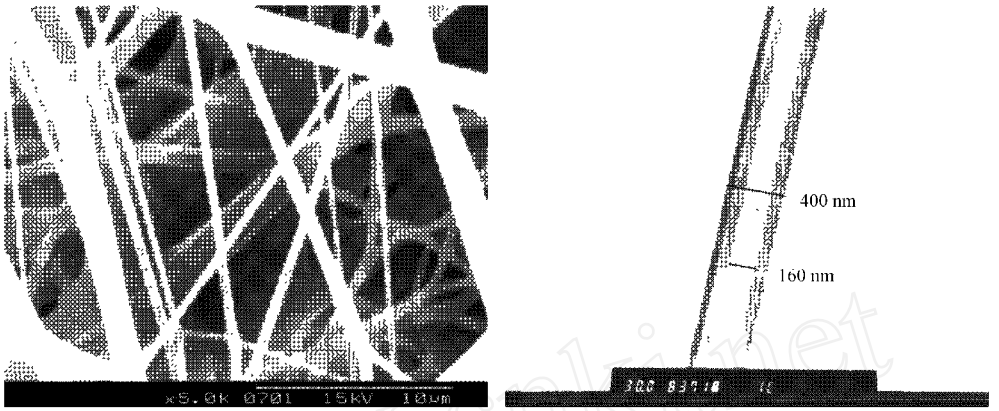

图 3 芯层为 10 %白藜芦醇、壳层为 7 % PCL 同轴电纺纤维片段的照片

Fig. 3 Photographs of the shell-core compound nanofiber segments with the resveratrol concentration of 10 % in the core and 7 % PCL in the shell

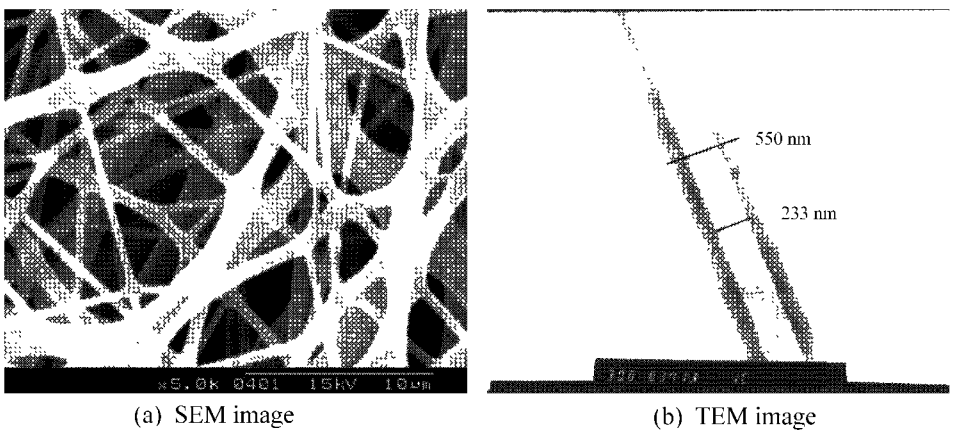

图 4 芯层为 40 %硫酸庆大霉素、壳层为 7 % PCL 同轴电纺制得纤维片段的照片

Fig. 4 Photographs of the shell-core compound nanofiber segments with the gentamycin sulfate concentration of 40 % in the core and 7 % PCL in the shell

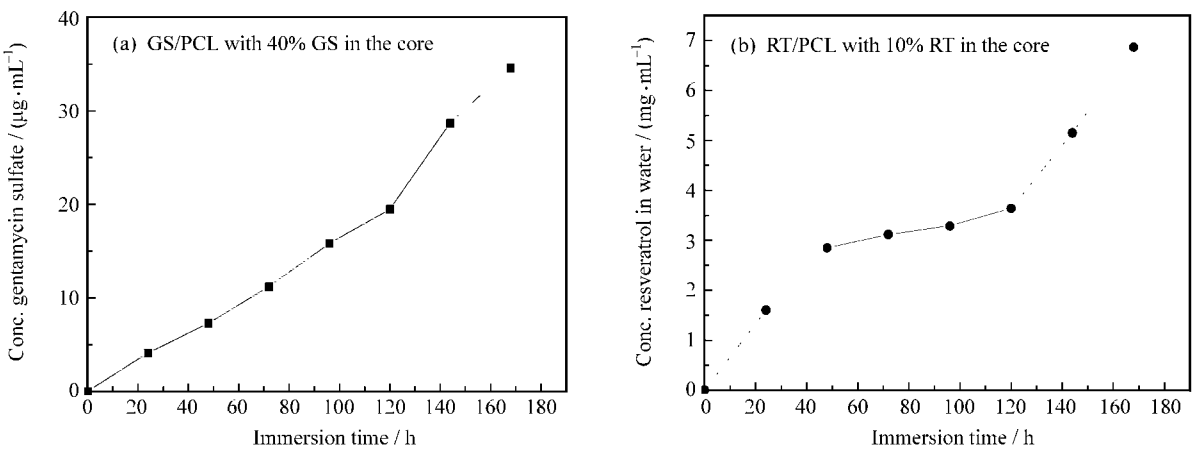

图 5 同轴电纺纤维膜在含脂肪酶的 PBS 溶液中浸泡一周测得的体外药物释放特性

Fig. 5 *In Vitro* release of drugs from electrospun fibrous membranes incubated in the PBS containing lipase

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

组织工程学的发展开辟了人体器官和组织修复的新途径，但如何制备具有适当孔隙结构和力学性能的三维支架一直是困扰其发展的一大难题。电纺技术在该领域也大有用武之地。我们对壳-芯型纳米纤维在组织工程方面的应用进行了初步探索，并成功制备出壳层为聚己内酯(PCL)，芯层为明胶(Gelatin)的壳芯型纳米纤维支架[5,28,29]。通过改变明胶的浓度或壳芯层的体积比可以调节壳层或整个纤维的直径。混纺 PCL/ Gelatin 复合支架的体外细胞实验表明，骨髓基质细胞(BMSCs)不仅能够在复合支架上粘附和生长，还能够向支架内部迁移(图 6)。采用 CFDA 分子探针标记细胞，培养一周后，激光共聚焦显微镜观察表明细胞迁移到支架内部 114 μm，而在单独的 PCL 支架上相同的时间细胞只迁移了 48 μm，表明电纺 Gelatin/ PCL 复合材料作为组织工程支架材料具有较大的潜力。

战争、烧伤、交通事故和手术等引起的皮肤和组织损伤是医学界面临的重要挑战之一。医用敷料能够对损伤的皮肤进行护创、防止感染、止血、消炎，因而为外科治疗提供了很好的辅助手段。传统的敷料常因血液凝固而附着于伤口表面，换药物时，伤口新生肉芽反复受损伤，延长了伤口愈合时间，也给患者带来巨大痛苦。此外，现有敷料在透气性、舒适性、溶解性和生物相容性等方面还无法完全满足临床需求。采用同轴电纺技术有望开发出具有良好生物降解性的新型载药敷料。该敷料以具有良好生物相容性的生物降解材料为壳层缓释载体材料，各种高效、广谱药物为芯质成分。其特点是纤维细度小，具有超高的特异性比表面积和孔隙率，有利于维持创面适量的血运、水份与氧气交换，其壳层聚合物以可控的降解率逐渐降解使芯层中包覆的药物受控释放出来，根据创面恢复的情况，可更换含不同药物成分的贴覆膜，因而既减少了换药的次数又减轻了换药的难度，有利于减轻更换敷料时病人的痛苦和可能引起的继发性损伤。

壳-芯型纳米纤维还可以用来制备芯层载有药物或生长因子等成分的医用缝合线。不久前，Theron 等[31,32]报道了一种特别的收集装置并进行了理论分析，即采用快速旋转的尖角圆盘来定向收集电纺纳米纤维。当连续产生的纤维不断定向排列在圆盘边缘的尖角时，最终能得到一定长度和直径的线状纤维束。据此并经适当后处理，便有可能制备出具有相当力学强度的缝合线。最近，Daltona 等[33]采用两个平行排列的铝制接地收集环作为收集装置，其中一个接收环与涂有特氟隆(Teflon)的不锈钢管相连，后者在电机驱动下可带动接收环旋转。采用该装置获得了单向和连续的纳米纤维，通过卷绕可制备出直径小于 5 μm、长度为 50 mm 的 PCL 纤维线。应用同轴电纺技术，将具有抗菌、消炎、镇痛类药物或能加速机体愈合的生长因子等作为芯层材料，以生物可降解聚合物为壳层材料，有望制备出具有上述各种功能的智能型缝合线。

3.3　中空纳米纤维或纳米管

一维中空纳米结构(如纳米管)在纳米射流和储氢技术方面具有非常重要的用途。传统的制备方法往往需要额外的涂覆和刻蚀工艺，所得纳米管的质

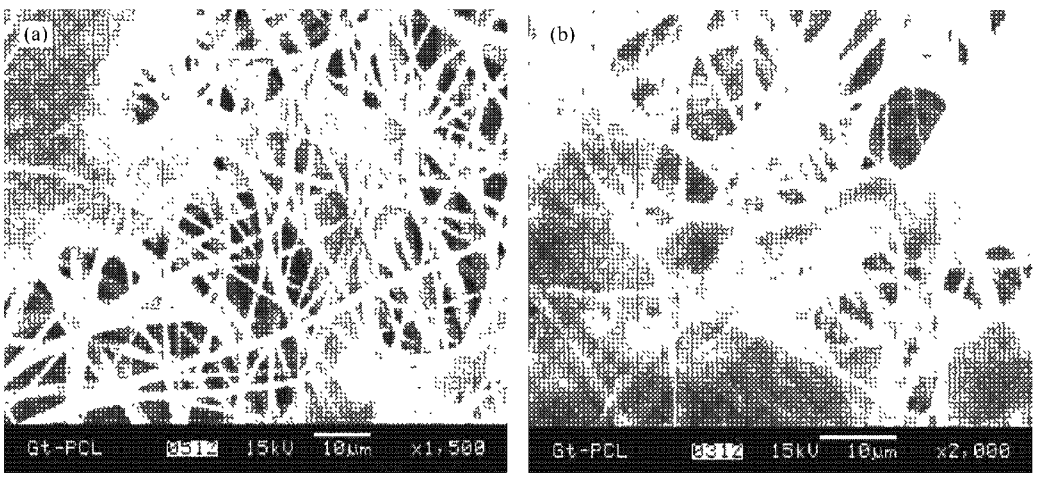

图 6　骨髓基质细胞在 Gelatin/ PCL 复合支架上培养 7 天的 SEM 照片((a)细胞向支架内部生长 (b) 细胞在支架上分层排列)

Fig. 6　SEM images for interaction of the bone marrow stromal cells with gelatin/ PCL composite scaffolds after 7 days of cell culture ((a) cell ingrowth, (b) layered cells)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

量也完全依赖于对加工步骤的控制。使用同轴电纺技术能直接制备中空纳米纤维，使工序得到简化。

目前已有两个研究组分别实现了同轴电纺直接制备中空纳米纤维。Xia 的研究组[6,9]采用矿物油包含 PVP(Poly Vinyl Pyrrolidone)和聚乙烯基吡咯烷酮)与 Ti(O*i*Pr)$_4$ 的乙醇溶液分别作为芯层和壳层，经同轴电纺获得壳-芯型纳米复合纤维，通过溶剂萃取除去芯层的矿物油后得到了含有 PVP 和 Ti(O*i*Pr)$_4$ 的中空纤维，或通过高温煅烧除去纤维中的 PVP 和矿物油成分也能够获得多晶的纳米陶瓷管。Larsen 等人[34]以一种老化的无机物凝胶(如包括 SiO_2 和 ZrO_2)为壳层，不混溶(或难混溶)的橄榄油或甘油为芯层，使用类似的装置获得了一种纳米复合结构，高温除去芯层的橄榄油或甘油便可获得一种单壁中空纳米管，所得的中空纳米纤维平均内径为 500 nm，壳层厚约 70 nm，通过调节电场强度和液体流速能够对纳米管的尺度进行调节。

3.4 其它用途

轻质、耐冲击的透明聚合物树脂如 PMMA 和聚碳酸酯(Polycarbonate，PC)在制备车辆飞机的挡风玻璃以及头盔面罩、眼镜镜片等制品中被广泛采用。与高性能纤维材料如玻璃纤维、Kevlar 纤维相比，这些透明聚合物树脂制品的抗冲击性能较弱。主要原因是这些材料的力学性能相对较低。采用高性能纤维增强是提高透明聚合物树脂制品抗冲击特性的有效途径。然而，添加普通纤维必然会影响制品的光学特性。只有当纤维的直径小于可见光的衍射极限(λ = 400～700 nm)时，增强纤维才可能不对制品的透光性产生影响。采用传统电纺技术制备出纳米纤维膜，再与树脂浸胶复合[35]所面临的挑战是如何均匀浸胶以及使增强纤维与树脂基体间达到足够的界面结合强度。但是，采用同轴电纺，将增强材料用作芯质，透明聚合物树脂作为表层，纺出纳米纤维无纺布，再将多层这样的无纺布热压得到复合透光制品，就有望克服上述不足[36]。

此外，同轴射流技术还可在农业、纺织、微电子、功能涂层等多个领域发挥作用。例如，利用同轴电喷产生的包囊结构可将杀虫剂包在特别的壳层乳液中，喷洒到作物上后杀虫剂缓慢释放出来，既可降低药剂的使用量又能维持较长的药效，减轻对环境的破坏；芯层使用较高机械性能材料，表层中加入抗菌及抗紫外线的材料可制成有特殊功能的面料或服装；选用吸波材料为芯层还可加工出具有吸波功能的纳米涂层，能在国防工业上发挥重要作用。同轴电纺制备的纳米纤维还可作为纳米导线和纳米器件应用在微电子领域。

4 结束语

自第一篇有关同轴射流技术的研究报告公开发表后的短短两年时间内，该技术已在诸多领域显示了广阔的应用前景。但是，要实现技术的产业化，在理论和实践方面仍然有很长的路要走。例如，目前制得的纤维大都是无纺布，无法获得彼此分离的纳米纤维，虽然最近在定向收集方面取得了一些进展，但还停留在实验室阶段；此外，无论同轴电纺还是同轴电喷，现阶段的产量很低，无法满足大规模应用的需要。相信随着该领域理论和技术研究的不断深入，人们最终能够开发出一种新的“纺车”，为人类编织更美好的未来。

参考文献：

[1] Loscertales I G, Barrero A, Guerrero I, *et al*. Micro/nano encapsulation *via* electrified coaxial liquid jets [J]. *Science*, 2002, 295: 1695 - 1698.

[2] Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, *et al*. A review on polymer nanofibers by electrospinning applications in nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63: 2223 - 2253.

[3] 黄争鸣，张彦中. 共轴复合连续纳/微米纤维及其制备方法[P]. 中国发明专利，200310108130. 2003 - 09.

[4] Sun Z, Zussman E, Yarin A L, *et al*. Compound core-shell polymer nanofibers by co-electrospinning [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(22): 1929 - 1932.

[5] Zhang Y Z, Huang Z M, Xu X, *et al*. Preparation of core-shell structured PCL-r-Gelatin bi-component nanofibers by coaxial electrospinning [J]. *Chem Mater*, 2004, 16(18): 3406 - 3409.

[6] Li D, Xia Y. Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning [J]. *Nano Lett*, 2004, 4(5): 933 - 938.

[7] Larsen G, Velarde-Ortiz R, Minchow K, *et al*. A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range *via* sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1154 - 1155.

[8] Loscertales I G, Barrero A, Marquez M, *et al*. Electrically forced coaxial nanojets for one-step hollow nanofiber design [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 1265: 5376 - 5377.

[9] Li D, Xia Y N. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? [J]. *Adv Mater*, 2004, 16(14): 1151 - 1170.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[10] 黄争鸣，张彦中. 药物和蛋白质与聚己内酯分层复合纳米纤维的微观结构与力学特性[J]. 高等学校化学学报，2005，26(5)：968 - 972.
Huang Z M，Zhang Y Z. Micro-structures and tensile performance of co-axial nanofibers with drug and protein cores and polycaprolactone shells[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*，2005，26(5)：968 - 972.

[11] 黄争鸣，杨爱昭. 将源药包覆到纳米纤维的芯部[J]. 高分子学报(已接收).
Huang Z M，Yang A Z. Encapsulation of pure drugs into the cores of nanofibers[J]. *Acta Polymerica Sinica* (in press).

[12] Dzenis Y. Spinning continuous fibers for nanotechnology [J]. *Science*，2004，304：1917 - 1919.

[13] Formhals A. Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads [P]. US Patent，1975504. 1934.

[14] Reneker D H，Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer-produced by electrospinning[J]. *Nanotechnology*，1996，7(3)：216 - 223.

[15] 黄争鸣，董国华. 制备共轴复合连续纳/微米纤维的多喷头静电纺丝装置 [P]. 中国发明专利，200310109222.9. 2003 - 12.

[16] 黄争鸣. 一种有效包含功能材料的涂装层及其制备方法 [P]. 中国发明专利，申请号：200410016506.8. 2004 - 02.

[17] Lopez-Herrera J M，Barrero A，Lopez A，*et al*. Coaxial jets generated from electrified taylor cones：Scaling laws [J]. *J Areosol Sci*，2003，34：535 - 552.

[18] Hu Y Y，Huang Z M. Numerical study of fluid flow in electrospinning of double-layered composite nanofibers [J]. (submitted for publication)

[19] Mounir S，Madiha B，*et al*. Oral and subcutaneous absorption of insulin poly (isobutylcyanoacrylate) nanoparticles [J]. *International Journal of Pharmaceutics*，2005，288(2)：289 - 293.

[20] Prego C，García M，Torres D，*et al*. Transmucosal macromolecular drug delivery [J]. *Journal of Controlled Release*，2005，101(1—3)：151 - 162.

[21] Morin C，Barratt G，Fessi H，*et al*. Improved intracellular delivery of a muramyl dipeptide analog by means of nanocapsules [J]. *Int J Immunopharmacol*，1994，16(5—6)：451 - 456.

[22] Bocanegra R，Loscertales I G，Gaonkar，*et al*. Micromencapsulation of food-grade substances using an electrospray technique [J]. *Abstracts of the European Aerosol Conference*，2003，S491 - S492.

[23] Liu G，Qiao L，Guo A. Diblock copolymer nanofibers [J]. *Macromolecules*，1996，29：5508 - 5510.

[24] Morales A M，Lieber C M. Laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires [J]. *Science*，1998，279：208 - 211.

[25] Jang J，Lim B，Lee J，*et al*. Fabrication of a novel polypyrrole/poly (methyl methacrylate) coaxial nanocable using mesoporous silica as a nanoreactor [J]. *Chemical Communications*，2001，1：83 - 84.

[26] Bognitzki M，Hou H，Ishaque M，*et al*. Polymer，metal，and hybrid nano- and mesotubes by coating degradable polymer template fibers (TUFT process) [J]. *Advanced Materials*，2000，12(9)：637 - 640.

[27] Dong H，Nyame V，MacDiarmid A G，*et al*. Polyaniline/poly (methyl methacrylate) coaxial fibers：The fabrication and effects of the solution properties on the morphology of electrospun core fibers [J]. *J Polym Sci Part B：Polym Phys*，2004，42(21)：3934 - 3942.

[28] Zhang Y Z，Ouyang H W，Lim C T，Ramakrishna S，Huang Z M. Electrospinning of gelatin fibers and gelatin/PCL composite fibrous scaffolds [J]. *J Biomed Mater Res Part B：Appl Biomater*，2005，72B：156 - 165.

[29] Huang Z M，Zhang Y Z，Ramakrishna S，*et al*. Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers [J]. *Polymer*，2004，45(15)：5361 - 5368.

[30] Huang Z M，He C L，Yang A Z，*et al*. Encapsulating drug in biodegradable ultrafine fibers through co-axial electrospinning[J]. *J Biomed Mater Res Part A* (in press).

[31] Theron A，Zussman E，Yarin A L. Electrostatic fields-assisted alignment of electrospun nanofibres [J]. *Nanotechnology*，2001，12：384 - 390.

[32] Zussman E，Theron A，Yarin A L. Formation of nanofiber crossbars in electrospinning [J]. *Applied Physics Letters*，2003，82(6)：973 - 975.

[33] Daltona P D，Kleea D，Mouller M. Electrospinning with dual collection rings [J]. *Polymer*，2005，46(3)：611 - 614.

[34] Larsen G，Spretz R，Velarde O R. Templating of inorganic and organic solids with electrospun fibres for the synthesis of large-pore materials with near-cylindrical pores [J]. *J Mater Chem*，2004，14(10)：1533 - 1539.

[35] Krauthauser C，Deitzel J M，Wetzel E D，O'Brien D. Durable transparent materials：Electrospun nanofibers infused with transparent resin [J]. *Polymer Preprints*，2003，44(2)：110.

[36] 黄争鸣. 一种新的复合透光材料及其制备方法 [P]. 中国发明专利，200410016505.3. 2004 - 02.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net