

膜对物质吸附和释放的介电谱研究 ——弛豫机制和扩散动力学

李玉红^①, 赵孔双^{②*}, 韩英^②

① 江苏省新型功能材料重点实验室, 常熟理工学院化学与材料工程系, 常熟 215500;

② 北京师范大学化学学院, 北京 100875

* 联系人, E-mail: zhaoks@bnu.edu.cn

收稿日期: 2007-09-15; 接受日期: 2007-09-29

国家自然科学基金(批准号: 20673014)和江苏省新型功能材料重点实验室开放课题基金(批准号: 06KFJJ009)资助项目

摘要 对壳聚糖膜吸附和缓释水杨酸过程的介电监测显示: 伴随着吸附或释放的进行, 相应膜/溶液体系的介电谱也发生规律性变化. 通过对这一变化的系统分析, 对介电弛豫产生的机制提出了新的看法, 确认了吸附或缓释行为引起的溶液中的浓差极化是介电弛豫产生的根本原因, 进而由浓差极化层电导率梯度、厚度与介电谱弛豫强度之间的理论关系解释了体系介电谱随时间等因素变化的原因. 这一弛豫机制的确立, 有望为建立获得吸附或释放过程体系各相的动态变化参数的理论方法、从而实现介电谱方法对药物控制释放过程的实时监测开辟一个新的途径.

关键词

介电谱
浓差极化
模拟
壳聚糖
吸附
缓释

天然大分子壳聚糖具有生物相容性和特有的吸附性, 因此被广泛地应用在医药、农业和生物等领域^[1~3], 同时, 相关的吸附理论和控释技术的研究也受到关注, 前者重在探讨吸附质和壳聚糖作用的微观机制, 而后者关键在于如何对吸附或释放过程实施原位监测. 尽管很多研究方法已用于包括壳聚糖膜在内的吸附体系^[4~6], 但是, 这些方法大多需要在吸附或释放过程中进行取样检测, 这些离线的方法不仅耗时也不能在线反映实际吸附或释放体系内部的情况.

介电谱具有非侵入(non-invasive)的特点, 是探测物质体系内部电的、结构的和动力学特征的有效研究手段, 包括作者在内的一些研究组已将其应用于膜体系^[7~12]. 对于包含吸附剂和吸附质的非均匀体系, 在交流电场下, 其介电性质随电场频率产生的响应因吸附质在各组成相中的分配情况而异, 这种响应

信号的时间依存性可以用体系的电容及电导变化来监测, 从而获得不同时刻体系内发生变化的信息. 又因为介电测量无需取样而且信息是实时的, 所以, 作为一种监控吸附和缓释过程的手段, 可望通过实验室范围的技术研发而应用于实际工业、环境监测等领域. 近年, 计算机和电子技术的迅速发展带动仪器测量的自动化, 使得利用介电谱监测动态过程成为可能, 其成果主要反映在生物细胞培养、高分子固化及化学反应的介电监测等方面^[13~16], 而对物质吸附和缓释体系的介电监测研究还没有报道. 事实上, 实现这类体系的介电监测, 前提是对体系介电响应机制的正确判断以及相应谱的解析方法的确立. 在之前的研究中, 我们对壳聚糖膜吸附水杨酸体系的弛豫机制作了初步推测^[9], 但随着研究的深入, 这一推测越来越不足以解释新发现的各种弛豫现象, 为了建立获得体系的内部参数的定量方法、从而对膜吸附

或释放过程实施介电监测,有必要结合实验及相关介电理论对该类过程的弛豫机制进行全新的考虑,同时给予严格的论证。

本研究采用介电谱监测了壳聚糖膜对水杨酸(SA, Salicylic Acid)的吸附及缓释过程,通过分析时间、酸浓度、膜厚度对介电谱的影响,确定了该体系介电弛豫的机制。这一结果为进一步建立该类体系介电谱的数值解析方法,从而达到用介电谱对药物控释过程进行实际的监测奠定了理论基础。另外,介电监测获得的动态变化参数还可能用于吸附、释放体系内物质间相互作用机制的研究。

1 实验

壳聚糖粉末由浙江金壳生物化学有限公司提供,脱乙酰度 88.63%,分子量约 10^6 ,其余药品均为分析纯。壳聚糖膜的制备参见文献[9],制备时控制加入壳聚糖的量,获得两种不同厚度的膜,下文分别称厚膜(约 80 μm)和薄膜(约 8 μm)。制好的膜被浸泡在大量蒸馏水中,并经常洗涤,以去除制备时引入的酸。

使用计算机控制 Agilent 4294A 型精密阻抗分析仪进行介电测量,测量池为一横放的圆柱:样品膜平行于两底的铂电极,将测量池分隔为体积相同的两半,池中可注入液体。铂电极和膜的面积 A 均为 3.14 cm^2 ,池常数即电极面积和测量池长度的比值为 2.414 cm ,详见文献[17]。将壳聚糖膜(或已吸附了 SA 的壳聚糖膜)夹在测量池中间,在两侧槽中注入相同浓度 SA 水溶液(或蒸馏水),构成溶液/膜/溶液三明治式测量系统。交流电压为 100 mV,测量频率为 40 Hz~4 MHz。每隔 5 min 仪器自动读取一次体系在频率 f 逐渐升高下的电容 C 和电导 G (即频率域介电谱),直至介电谱不随时间变化为止。测量温度为 20~21 $^{\circ}\text{C}$ 。由于所选酸溶液浓度很低,在实验时间内壳聚糖膜未发生明显的溶胀。

2 结果和讨论

2.1 膜厚度、酸浓度与弛豫行为的关系

介电监测显示,除两个体系无介电弛豫外,其他体系都有明显的介电弛豫现象,详见表 1。

作为例子,图 1 给出了厚膜吸附 0.4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SA 及随后的释放过程的介电谱。可以看出,该体系

存在明显的介电弛豫现象:某一时刻(如 20 min处),随频率 f 升高,体系电容 C 和电导 G 在同一频率 f (约 10^5 Hz)由一个“平台”突跃至另一“平台”(C 下降而 G 上升)。需说明的是, 10^4 Hz以下电容随频率降低而急剧升高是由电极极化引起的,非体系本体的行为 [18,19],故不在本研究的讨论范畴。随着时间 t 的延长,介电弛豫的明显程度在短时间内先增大再降低,同时体系的电导逐渐下降(图 1(b))或上升(图 1(d)),表明吸附或释放正在进行,约 120 min后,弛豫消失,同时,整个体系的电容、电导也趋于稳定,表明吸附或释放停止。综上可知:介电弛豫伴随着吸附或释放的进行而发生,吸附或释放停止时,弛豫也消失。

表 1 壳聚糖膜与水杨酸组成的各种体系的介电响应状况^{a)}

厚膜(约 80 μm)			薄膜(约 8 μm)		
[SA] / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	有否弛豫		[SA] / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	有否弛豫	
	吸附 过程	释放 过程		吸附 过程	释放 过程
0.10	有	无	0.06	有	有
0.20	有	有	0.08	有	有
0.40	有	有	0.10	有	有
0.60	有	有	0.12	有	有
			0.20	不明显	有

a) 吸附过程指在壳聚糖膜两侧的槽中注入 SA 溶液、并同时启动连续监测的过程,待体系介电谱不变后,取出测量池中溶液,注入蒸馏水,继续测量,即为相应释放过程

按照这一结果推断,厚膜吸附 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SA 后的释放过程未发现弛豫(表 1)的原因,可认为是由于被吸附的酸很少,与壳聚糖分子之间结合牢固,因而不能在蒸馏水中释出所致。然而,当考虑到薄膜吸附 0.2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SA 的时候(图 2),却出现了矛盾:该体系也存在吸附现象(图 2(b)中可观察到体系电导 G 随时间 t 延长而下降),但谱中的弛豫却非常不明显。要解释这一现象,必须找到弛豫产生的确切原因。

2.2 介电参数的获得及分析

为了清晰地了解各因素对吸附、释放过程介电谱的影响,需从介电谱中获得一些特征参数,方法见图 3。可得到的参数有:低、高频极限电容 C_l 和 C_h ,低、高频极限电导 G_l 和 G_h ,弛豫强度 $\Delta C(=C_l - C_h)$ 和 $\Delta G(=G_h - G_l)$ 。各体系弛豫强度与时间的关系,表示在图 4, 5 中。

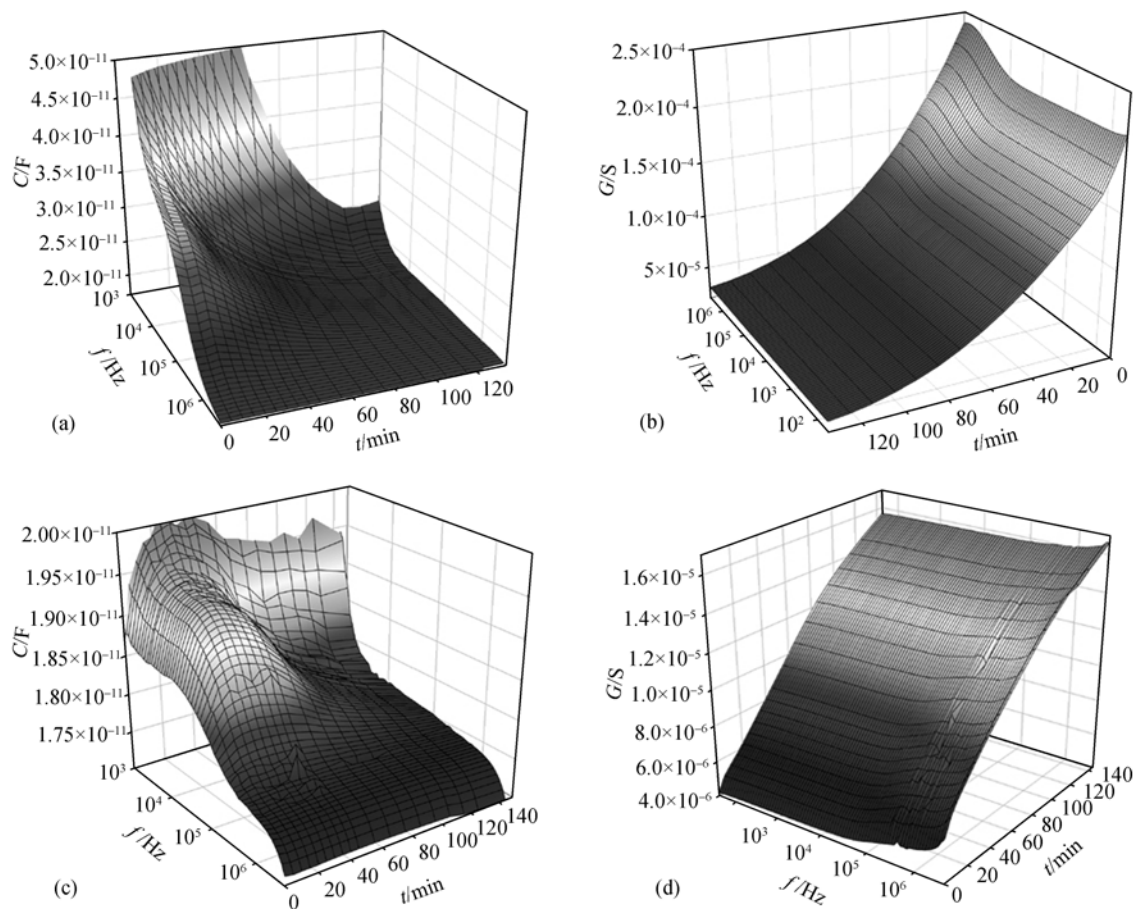


图 1 厚膜吸附 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SA 及之后在蒸馏水中释放出 SA 过程的介电谱

(a) (b) 分别为吸附过程体系电容 C 和电导 G 的频率 f 、时间 t 依存性; (c) (d) 分别为释放过程电容 C 和电导 G 的频率 f 、时间 t 依存性

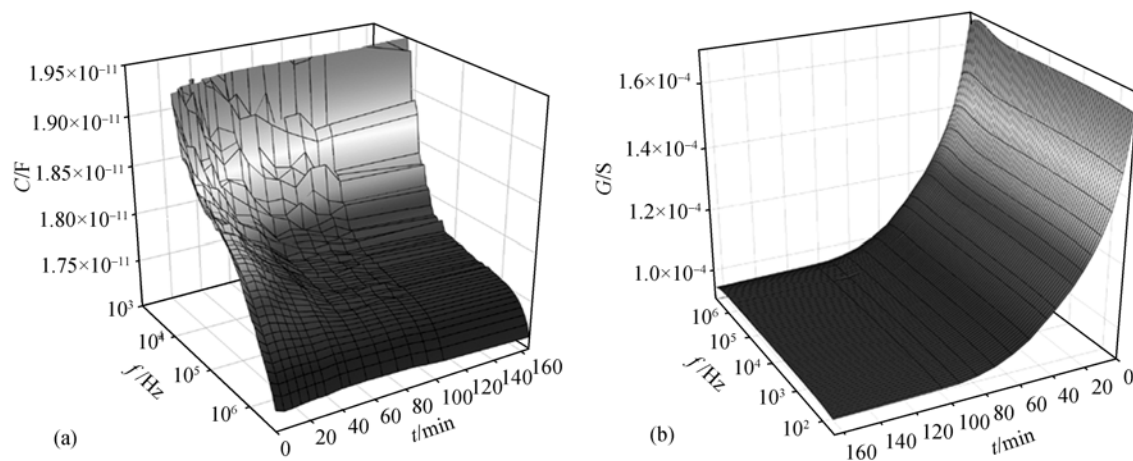


图 2 薄膜吸附 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SA 时的介电谱: 电容 C (a) 和电导 G (b) 的频率 f 及时间 t 依存性

由图 4, 5 可看出, 除薄膜对酸的吸附过程外, 其他三类过程, 即厚膜吸附过程(图 4(a), (b)), 释放过程

(图 4(c), (d)), 薄膜释放过程(图 5(c), (d)), 弛豫强度的变化规律非常相似: 随时间 t 延长, ΔC 和 ΔG 总是先

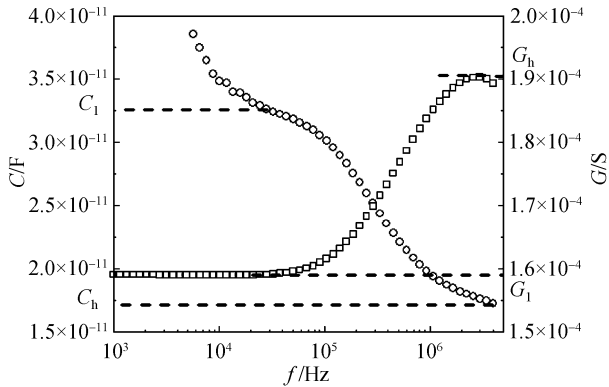


图3 介电谱特征参数的确定

增大到最大值, 再逐渐降低, 最终变为 0(除厚膜吸附 0.1 mmol·L⁻¹ SA 后的释放过程没有弛豫以外), 此外, SA 浓度越大, 同一时刻, 弛豫强度也越大. 相对另外三类过程, 薄膜对酸的吸附过程(图 5(a), (b))弛豫现

象比较特殊: 弛豫强度随时间延长并没有出现峰值, 随酸浓度增大也并非简单地增大, SA 为 0.10 mmol·L⁻¹ 时弛豫强度最大, 此后 SA 浓度再增大, 弛豫强度反而减小, 酸浓度为 0.20 mmol·L⁻¹ 时, 几乎观察不到明显的弛豫现象(见图 2).

2.3 介电弛豫机制的推断

2.3.1 可能的弛豫机制

Maxwell-Wagner理论 [20,21] 认为, 非均匀体系中各相的电导率和介电常数满足 $\varepsilon_1/\kappa_1 \neq \varepsilon_2/\kappa_2 \neq \dots \neq \varepsilon_n/\kappa_n$ 时, 可观测到 $\leq n-1$ 个介电弛豫. 根据这一理论, 本研究中溶液/膜/溶液体系的介电弛豫可能是由膜、液之间的电性质差异引起的, 即满足 $\varepsilon_m/\kappa_m \neq \varepsilon_w/\kappa_w$ (m和w分别代表膜和溶液). 据此推论, 体系介电谱随时间而变化则是由于吸附或释放的进行导致了膜和溶液电

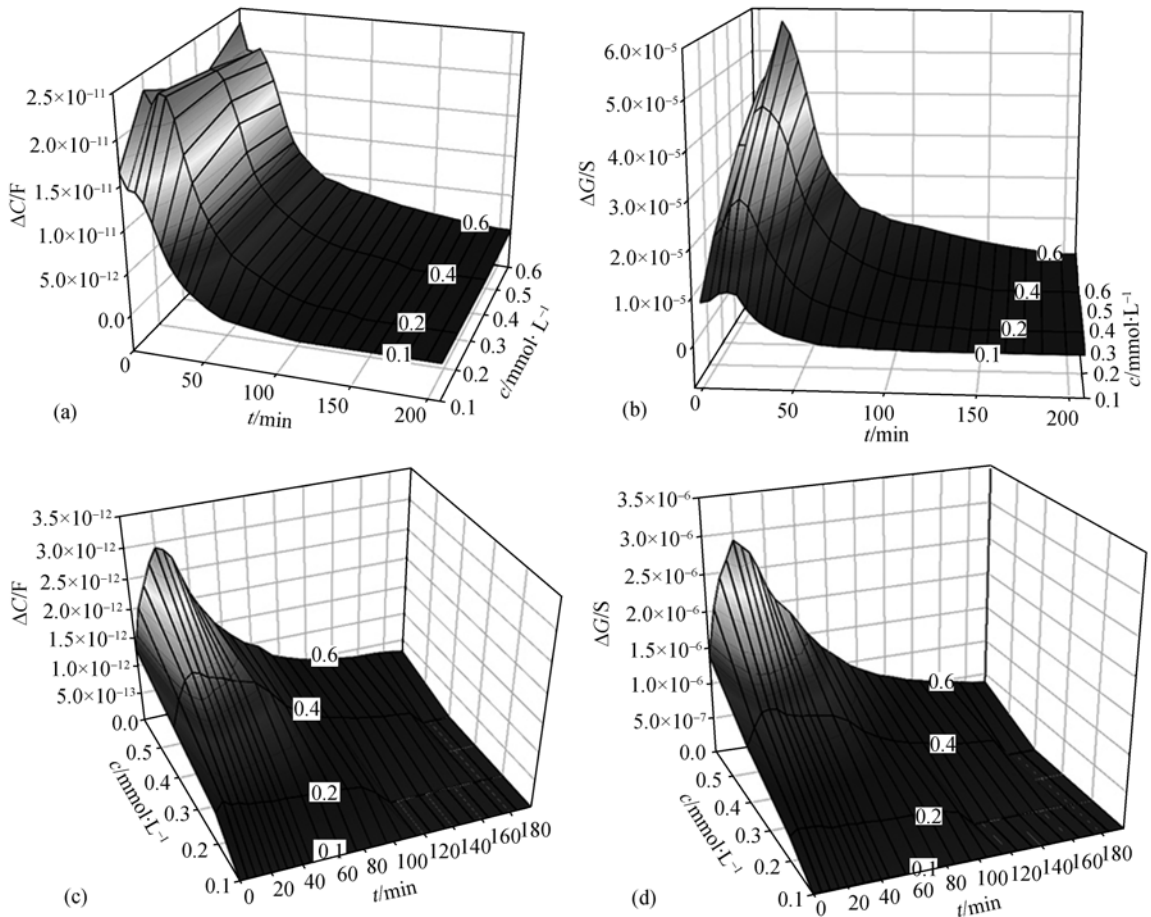


图4 厚膜对水杨酸吸附过程的弛豫强度 ΔC (a)和 ΔG (b), 以及释放过程的 ΔC (c)和 ΔG (d)的浓度及时间依存性

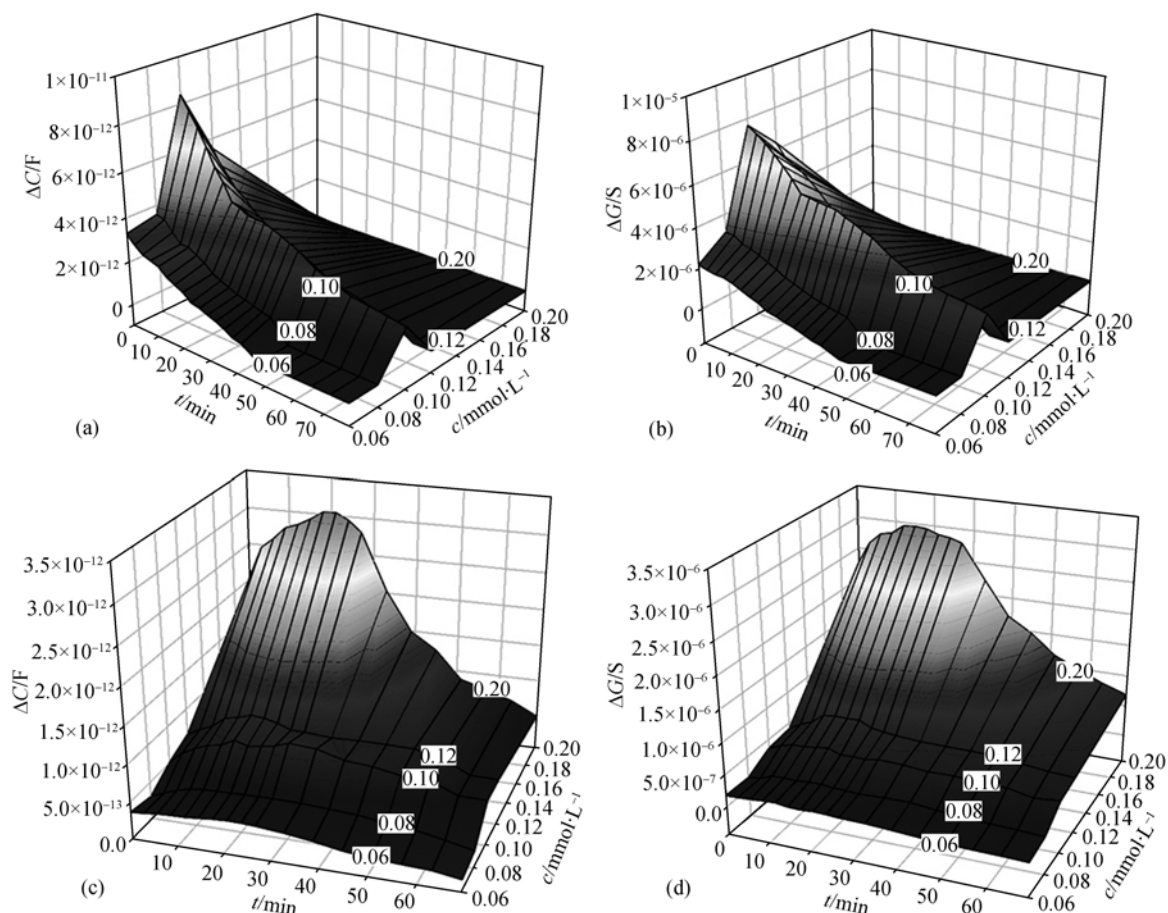


图 5 薄膜对水杨酸吸附过程的弛豫强度 ΔC (a)和 ΔG (b), 以及释放过程的 ΔC (c)和 ΔG (d)的浓度及时间依存性

导率 κ 、介电常数 ε 的变化。那么, 吸附或释放结束时, 应仍存在弛豫现象, 因为膜、液电性质差异仍然存在——即使因为巧合使得某一 SA 浓度的体系在吸附或释放结束时两相 ε/κ 值恰好相等, 但不可能所有体系都是如此。可见对目前体系, 尚不能简单判定弛豫是由膜、液两相本体电性质差异所致。

纵观膜/溶液体系的介电研究, 因膜、液电性质差异产生介电弛豫的多是一些致密、孔径小的材料, 如聚苯乙烯膜、纳滤膜、反渗透膜等, 而孔径稍大、透过性强的膜与溶液组成的体系则不会产生弛豫^[22,23]。本研究中壳聚糖膜未经交联反应, 分子中大量的亲水基团如 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 并未受破坏, 因而亲水性很强, 浸泡于水中时, 膜结构十分松散, 并且含有大量的水(凝胶状态), 使得膜和溶液本体的介电常数和电导率差异并不明显, 因而不可能因此产生弛豫。这一判断也可由图 6 中壳聚糖膜/蒸馏水体系和单独蒸馏水的

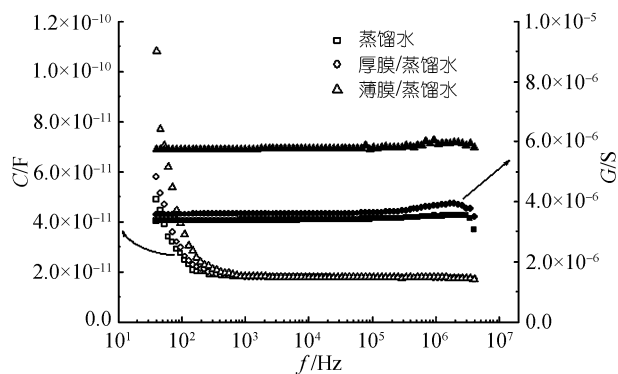


图 6 蒸馏水/壳聚糖膜(厚膜、薄膜)/蒸馏水体系和同测量池中蒸馏水的介电谱

介电谱比较得到证实: 加入壳聚糖膜, 除使总体电导率略有升高外(可能由于制备过程中未洗净的微量乙酸释出所致), 并未使介电谱特征发生明显变化。

既然不可能因膜、液本体电性质差异产生弛豫,

那么该体系弛豫产生的根本原因又是什么呢? 联想作者等关于离子交换膜的研究^[23,24]: 由于膜通透性较好, 溶液/离子交换膜/溶液体系也不存在介电弛豫, 只有施加直流偏压使膜两侧产生浓差极化层(CPL, Concentration Polarization Layer)后, 弛豫才出现, 本研究中, 壳聚糖膜对SA的吸附或释放, 同样会产生CPL, 因而出现在介电弛豫, 随吸附或释放的进行, CPL的厚度、CPL两端电导率必然变化, 从而使得介电谱也发生变化, 吸附或释放停止后, CPL慢慢消失, 因而弛豫也消失. 这些基本现象的吻合, 说明CPL的产生极有可能是壳聚糖膜吸附或释放SA过程介电弛豫出现的根本原因.

2.3.2 浓差极化的介电模拟

为进一步证实以上推断, 需了解CPL的相关参数与介电谱特征参数之间的具体关系. 根据作者之一曾对CPL产生介电弛豫的理论研究^[24], 推导可得到介电常数 ε 均一、电导率 κ 对位置 x 呈直线分布的CPL的弛豫强度为:

$$\Delta C = \left[\frac{1}{\xi} \left(\frac{\xi - 1}{\ln \xi} \right)^2 - 1 \right] \varepsilon_v \varepsilon A / L, \quad (1)$$

$$\Delta G = \left(\frac{\xi + 1}{2} + \frac{1 - \xi}{\ln \xi} \right) \kappa_\beta A / L, \quad (2)$$

其中 $\xi = \kappa_\alpha / \kappa_\beta$, κ_α 和 κ_β 分别是厚度为 L 的CPL两端的

电导率, ε_v 为真空介电常数, A 为极化层面积(等于电极和膜的面积).

为了清晰地了解 κ_α 和 κ_β 对弛豫强度的影响, 我们对公式(1), (2)进行了数值模拟, 见图7. 由图7可知, 当CPL介电常数 ε 、厚度 L 及面积 A 固定时, κ_α 与 κ_β 的差异越大, ΔC 和 ΔG 也越大, $\kappa_\alpha = \kappa_\beta$ 时不存在弛豫(见图中的“凹槽”). 另由公式(1), (2)知, 当 κ_α 和 κ_β 确定时, CPL厚度 L 越大, ΔC 和 ΔG 就越小.

2.3.3 浓差极化机制的确立和对弛豫现象的解释

为了更清楚地说明CPL变化对本研究中弛豫强度的影响, 即由二者关系解释图4, 5中弛豫强度随时间 t 及酸浓度 c 的变化规律, 我们给出了吸附和释放过程CPL变化的简单示意图, 分别见图8和9.

图8示意的是壳聚糖膜吸附SA过程溶液中CPL的变化. 由于壳聚糖分子上呈碱性的一 NH_2 可与溶液中的酸结合, 可达到吸附的作用^[4,5]. 吸附刚开始时, 膜两侧会各形成一CPL, 且靠近膜一侧的电导率 κ_α 小于远离膜一侧的电导率 κ_β , 由于刚开始吸附, κ_α 和 κ_β 的差异并不大, 但此时CPL厚度 L 极小, 根据公式(1), (2)知, 弛豫强度应该较大, 这与图4(a), (b)和图5(a), (b)中吸附刚开始时的弛豫强度值相符. 随着壳聚糖膜对附近酸的吸附, κ_α 在较短的时间内降至最小(可能接近蒸馏水的电导率^[25]), κ_β 不变或略有降低, 同时CPL厚度增大, 如图8中示意为①的阶段, 由于此时

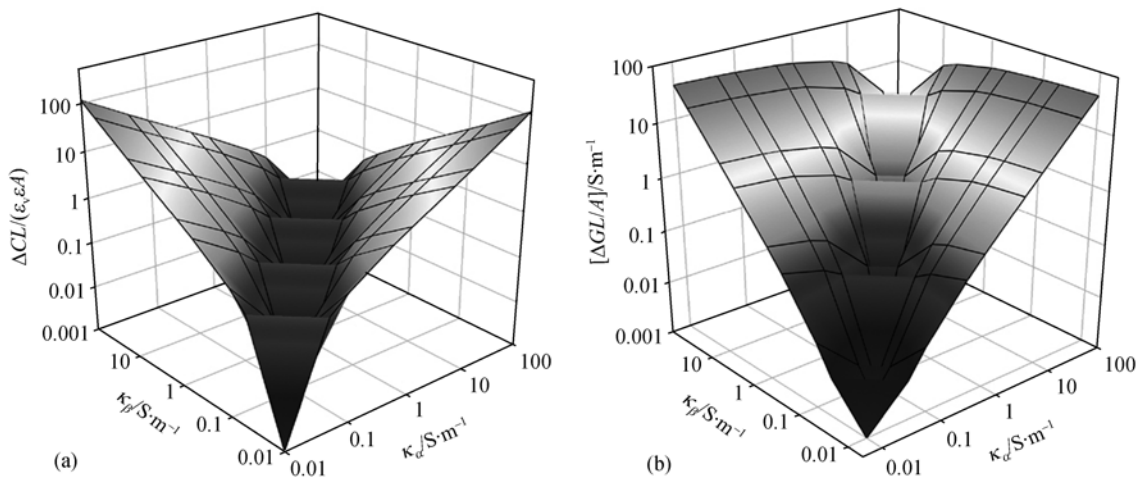


图7 模拟所得 $\Delta CL/(\varepsilon_v \varepsilon A)$ (a), $\Delta GL/A$ (b)与 κ_α 及 κ_β 的关系

其中 $\kappa_\alpha = \kappa_\beta$ 时的计算结果无意义(见公式(1), (2)), 为作图方便, 以0.001代替

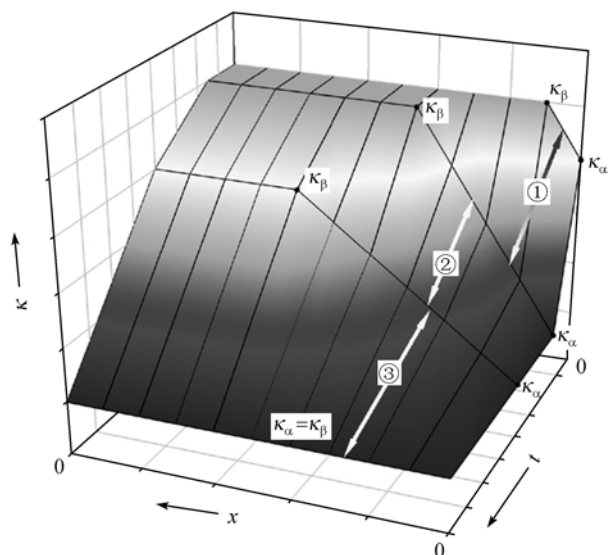


图 8 吸附过程膜两侧浓度极化层随时间变化示意图

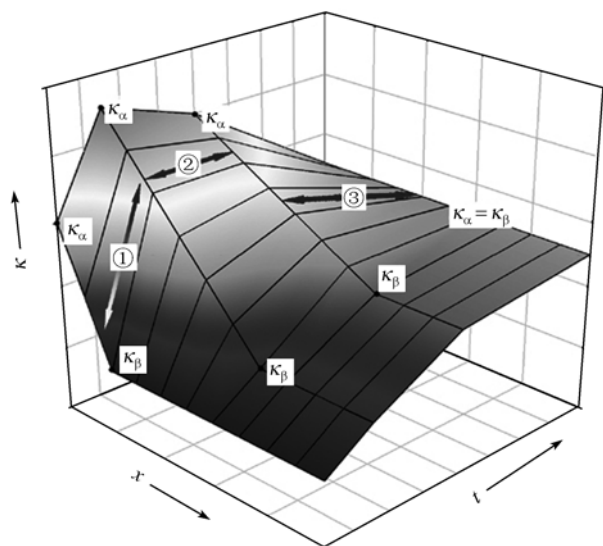


图 9 释放过程膜两侧浓度极化层随时间变化示意图

κ_α 和 κ_β 的差异达到最大, 由 2.3.2 节的模拟知, 弛豫强度也应上升至最大值, 而图 4(a), (b) 中吸附 20 min 内弛豫强度也出现了极大值, 这与 CPL 机制预计的相符. 至于图 5(a), (b) 中的薄膜吸附过程弛豫强度为何不出现极大值, 则可能是由于所选酸的浓度较小, κ_α 降至最小的时间很短, 而实验操作不可避免地存在滞后, 因而无法观测到所致. 此后, 吸附作用仍在进行, κ_β 继续降低, κ_α 不变或缓慢上升, 二者之间越来越接近, 同时 CPL 厚度继续增大, 直至最终 $\kappa_\alpha = \kappa_\beta$,

CPL 消失, 吸附作用停止, 如图 8 中示意 ② 和 ③ 的阶段. 相应地, 由于 κ_α 和 κ_β 差异的缩小以及 CPL 厚度增大, 即导致了弛豫强度的逐渐减小, 见图 4(a), (b) 和图 5(a), (b).

另需提及的是, 厚膜吸附过程中(图 4(a), (b)), 某时刻, SA 初始浓度越大, 弛豫强度也越大(尤其 ΔG), 这是因为吸附过程中 κ_α 值类似(接近蒸馏水的电导率 [25]), 而 κ_β 受初始浓度影响较大, 初始酸浓度越大, κ_β 也越大, 因而与 κ_α 差异就越大, 导致弛豫强度也较大. 相反, 薄膜吸附过程却不同, 酸浓度增大到 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 弛豫强度随酸浓度增大不升反降, 当达到 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 弛豫甚至已经非常不明显, 这是由于极薄的壳聚糖膜对酸的吸附既少且慢, 当酸的浓度相对较大时, 又可以由扩散作用很快补充膜附近由于吸附作用而导致酸浓度的下降, 即 κ_α 降低很小, 与 κ_β 相差不大, 因而弛豫现象非常不明显.

释放过程弛豫强度的变化规律(图 4(c), (d) 和图 5(c), (d)) 与厚膜吸附过程类似. 图 9 示意的是壳聚糖膜释放 SA 过程 CPL 的变化: 由于 CPL 浓度较高一侧(临近膜)的电导率 κ_α 先增大后变小(壳聚糖膜起始时释放总量较小, 但释放速度较快), κ_β 逐渐变大随后趋于稳定, 使得 κ_α 和 κ_β 的差异先增大后减小, 这就导致释放过程弛豫强度在较短时间内先增至最大而后逐渐降低. 另外, 图 4(c), (d) 和图 5(c), (d) 中还可看出, 膜吸附的酸的浓度越大, 释放过程弛豫强度也越大, 这很容易理解: 酸浓度较高时, 膜吸附的酸也较多, 在随后的释放实验中可以释出更多的酸, 形成的 CPL 两端电导率(κ_α 和 κ_β) 的差异也越大.

以上利用 CPL 参数与介电参数之间关系详尽地解释了壳聚糖膜吸附或释放 SA 过程介电谱弛豫强度随时间 t 及酸浓度 c 的变化规律, 进一步证实了 CPL 的形成是该体系介电弛豫产生的根本原因.

2.4 浓度极化机制与扩散动力学

从 2.3.2 节对 CPL 的介电模拟可知, CPL 电导率梯度越大, 介电谱弛豫强度也越大, 而电导率的大小反映了溶液中可导电物质的浓度, 因此, 若根据 CPL 模型为该类型吸附、释放体系的介电谱建立完整的数值解析方法, 可以获知溶液中吸附质的浓度梯度分布, 而连续的介电监测则可反映浓度梯度的动态变化.

对吸附、释放体系来说, 吸附质在溶液中的梯度分布包含两方面信息, 一是吸附质本身在溶液中的迁移速率, 二是膜与吸附质之间的相互作用, 前者又可由该物质的扩散系数反映, 因此可将其对 CPL 的影响扣除, 从而获得膜与吸附质之间相互作用的重要信息, 结合浓度梯度的动态变化, 可考察膜与吸附质在吸附或释放过程各阶段主要作用机制的更替情况. 这些信息可为用于药物缓释材料、环境处理剂等的吸附剂的设计和性质改造提供参考.

3 结论

本文用介电谱监测了两种厚度的壳聚糖膜对各浓度水杨酸溶液的吸附、缓释过程, 通过分析介电谱特征随时间变化的规律, 结合 Maxwell-Wagner 界面极化理论以及作者先前的研究, 证实该体系产生介电弛豫的原因是壳聚糖膜对水杨酸的吸附或释放使

膜两侧的溶液中产生浓差极化层. 该结论为建立获得膜体系(包括吸附、释放等动态过程)内部信息的定量方法提供了重要理论依据. 根据本研究, 可在已有的理论模型和解析公式的基础上, 根据具体吸附、释放体系的特点, 建立获取吸附或释放过程中膜相和溶液相的电参数(介电常数、电导率)以及 CPL 厚度、浓度梯度等界面构造参数的理论方法. 由于这些参数与被吸附物质含量有关, 而整个体系介电谱的测量是不干扰体系进程的计算机控制过程, 因此, 这一研究结果为介电谱方法在药物控释和环境监测等领域的实际应用提供了新途径. 另外, 基于 CPL 原理对相关吸附、释放体系的介电解析所获得的参数中, 动态变化的浓度梯度数据还可用于吸附剂与吸附质之间相互作用机制的研究. 对膜/液吸附、释放体系的模型程序化和数值计算的后续研究正在进行中.

参考文献

- Bernkop-Schnürch A. Chitosan and its derivatives: potential excipients for peroral peptide delivery systems. *Intern J Pharm*, 2000, 194: 1—13 [DOI](#)
- Bhattarai N, Ramay H R, Gunn J, Matsen F A, Zhang M. PEG-grafted chitosan as an injectable thermosensitive hydrogel for sustained protein release. *J Contr Rel*, 2005, 103: 609—624 [DOI](#)
- Chen X G, Zheng L, Wang Z, Lee C Y, Park H J. Molecular affinity and permeability of different molecular weight chitosan membranes. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(21): 5915—5918 [DOI](#)
- Mi F L, Sung H W, Shyu S S. Release of indomethacin from a novel chitosan microsphere prepared by a naturally occurring crosslinker: Examination of crosslinking and polycation-anionic drug interaction. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81: 1700—1711 [DOI](#)
- Calvo P, Remuñan-López C, Vila-Jato J L, Alonso M J. Chitosan and chitosan/ethylene oxide block copolymer nanoparticles as novel carriers for proteins and vaccines. *Pharmaceut Res*, 1997, 14: 1431—1436 [DOI](#)
- Gupta K C, Kumar M N V. pH dependent hydrolysis and drug release behavior of chitosan/poly(ethylene glycol) polymer network microspheres. *J Mat S M M*, 2001, 12: 753—759 [DOI](#)
- Zhao K S, Li Y H. Dielectric characterization of a nanofiltration membrane in electrolyte solutions: Its double-layer structure and ion permeation. *J Phys Chem B*, 2006, 110(6): 2755—2763 [DOI](#)
- Li Y H, Zhao K S. Dielectric analysis of nanofiltration membrane in electrolyte solutions: influences of electrolyte concentration and species on membrane permeation. *J Coll I Sc*, 2004, 276: 68—76 [DOI](#)
- 李玉红, 宋超, 赵孔双. 壳聚糖膜对水杨酸吸附及释放过程的实时介电谱法研究. *化学学报*, 2004, 62(16): 1495—1502
- Benavente J, Vázquez M I. Effect of age and chemical treatments on characteristic parameters for active and porous sublayers of polymeric composite membranes. *J Coll I Sc*, 2004, 273: 547—555 [DOI](#)
- Srikhirin T, Schuele D E, Mann J A, Lando J B. Application of dielectric relaxation spectroscopy to ultrathin Langmuir-Blodgett films. *Macromolecules*, 2000, 33(7): 2584—2594 [DOI](#)
- Hianik T, Fajkus M, Tarus B, Frangopol P T, Markin V S, Landers D F. The electrostriction, surface potential and capacitance relaxation of bilayer lipid membranes induced by tetracaine. *Bioelectrochem Bioenerg*, 1998, 46: 1—5 [DOI](#)
- Asami K, Takahashi K, Shirahige K. Progression of cell cycle monitored by dielectric spectroscopy and flow-cytometric analysis of DNA content. *Yeast*, 2000, 16: 1359—1363 [DOI](#)

- 14 Fournier J, Williams G, Duch C, Aldridge G A. Changes in molecular dynamics during bulk polymerization of an epoxide-amine system as studied by dielectric relaxation spectroscopy. *Macromolecules*, 1996, 29: 7097—7107 [\[DOI\]](#)
- 15 Fitz B D, Mijovic J. *In situ* monitoring of chemical reactions in and molecular dynamics of model compounds by dielectric relaxation spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 12215—12223 [\[DOI\]](#)
- 16 Pethrick R A, Hayward D. Real time dielectric relaxation studies of dynamic polymeric systems. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 1983—2017 [\[DOI\]](#)
- 17 Zhao K S, Asaka K, Sekine K, Hanai T. Dielectric relaxations due to the interfacial polarization in bilamellar structure. Theory derivation in terms of electrostatic laws and the consideration by experiments. *Bull Inst Chem Res, Kyoto Univ*, 1989, 66: 540—553
- 18 Asami K. Dielectric analysis of mitochondria isolated from rat liver II. Intact mitochondria as simulated by a double-shell model. *Biochim Biophys Acta*, 1984, 778: 570—578 [\[DOI\]](#)
- 19 Bordi F, Cametti C, Gili T. Dielectric spectroscopy of erythrocyte cell suspensions. A comparison between Looyenga and Maxwell-Wagner-Hanai effective medium theory formulations. *J Non-Crystalline Solids*, 2002, 305: 278—284 [\[DOI\]](#)
- 20 Maxwell J C. *Treatise on Electricity and Magnetism*. Oxford: Clarendon Press. 1891
- 21 Wagner K W. Erklärung der Dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxerllsher Vorstellungen. *Arch Electrotechnik (Berl)*, 1914, 2: 371—387
- 22 李玉红, 赵孔双, 疋田巧. 反渗透膜 UTC-70 在水溶液中的介电谱及其解析. *物理化学学报*, 2003, 19(6): 523—527
- 23 Zhao K S, Asaka K, Asami K, Hanai T. Dielectric analysis of concentration polarization structure at anion-exchange membrane/solution interface under dc bias voltage application. *J Coll I Sc*, 1992, 153: 562—571 [\[DOI\]](#)
- 24 Hanai T, Zhao K S, Asaka K, Asami K. Dielectric theory of concentration polarization. Relaxation of capacitance and conductance for electrolyte solutions with locally varying conductivity. *J Membrane Sci*, 1991, 64: 153—161 [\[DOI\]](#)
- 25 Zhao K S, Hanai T. D c bias effect on the dielectric behaviour of some disperse systems. *Bull Inst Chem Res, Kyoto Univ*, 1991, 69(4): 358—374