

2025年臺灣國際科學展覽會

優勝作品專輯

作品編號	200002
參展科別	環境工程
作品名稱	開發共聚凝膠應用於金屬離子之富集吸附與回收

就讀學校	臺北市立第一女子高級中學
指導教師	江慧玉 何明樺
作者姓名	黃丹榆

關鍵詞	<u>共聚水凝膠、吸附效能、溫敏性</u>
-----	-----------------------

作者簡介



大家好，我是黃丹榆，我的研究有關於離子廢水的淨化。研究過程中，我學到了很多新的知識，最終完成了這個作品。期待能和大家交流學習！

2025 年臺灣國際科學展覽會

研究報告

區別：北區

科別：環境工程科

作品名稱：開發共聚凝膠應用於金屬離子之富集吸附與回收

關鍵詞 3 個：共聚水凝膠、吸附效能、溫敏性

編號：

開發共聚凝膠應用於金屬離子之富集吸附與回收

摘 要

水凝膠被廣泛應用於生醫材料方面，其特性可用來吸收大量溶劑、生物流體，或是吸附水樣中的物質，其中應用於吸附金屬離子以淨水為最具發展潛力。本計畫將 N-異丙基丙烯醯胺與幾丁聚醣反應形成共聚物 NIPAAm-g-chitosan 水凝膠，此合成水凝膠具有生物可降解性、溫度敏感性，探討不同嫁接程度之共聚物對金屬離子之吸附效率。目前研究從 FTIR 確認已成功合成出 NIPAAm-g-chitosan 水凝膠，且膨潤率可高達約 900%。此 NC 水凝膠比幾丁聚醣更具廣泛的 pH 溶脹範圍，且在 150°C 高溫下不會熱裂解，顯示其穩定性佳。對於金屬離子的吸附，NC 水凝膠的吸附率皆較幾丁聚醣為佳，對於鈷離子的吸附率更可高達 75%，應用在工業廢水的檢測會是一大效益。

Abstract

Hydrogels are widely utilized in biomedical materials due to their ability to absorb large amounts of solvents and biological fluids, or to adsorb substances from aqueous solutions. Among these applications, using hydrogels for metal ion adsorption to purify water shows the most promising potential. In this project, N-isopropylacrylamide was copolymerized with chitosan to create an NIPAAm-g-chitosan hydrogel. This synthesized hydrogel is biodegradable and exhibits temperature sensitivity, and we investigated the effect of different grafting levels on the efficiency of metal ion adsorption. The current study confirmed the successful synthesis of NIPAAm-g-chitosan hydrogel through FTIR analysis, with a swelling ratio reaching up to approximately 900%. Compared to chitosan alone, this NC hydrogel demonstrates a broader pH range for swelling and shows thermal stability, remaining intact even at high temperatures of 150°C. In terms of metal ion adsorption, the NC hydrogel outperforms chitosan, with a particularly high adsorption rate of up to 75% for cobalt ions, making it highly beneficial for detecting industrial wastewater.

壹、前言

一、研究動機

工業重金屬污染已成為全球水資源管理中的重大挑戰。這些重金屬，如鉛、鎘、汞和銅等，若未經處理便進入水體，不僅會影響水生生物，還會通過食物鏈進一步累積，最終對人類健康造成嚴重威脅。因此，如何有效處理和減少重金屬污染物進入水源，已成為當前亟待解決的環境問題。

水凝膠的網狀結構和高吸水性，引起越來越多的研究關注。水凝膠能夠在吸收溶劑後膨潤，並透過其結構變化吸附金屬離子，這使得它在環境污染領域展現出巨大的應用潛力。依據高中化學課程提到，水凝膠的獨特的結構可與不同金屬離子間形成配位共價鍵結，或是以氫鍵相互吸引，從而能夠選擇性地吸附某些特定的重金屬。文獻[1]的研究展示水凝膠在藥物遞送領域的應用，特別是以 N-異丙基丙烯醯胺(NIPAAm)與幾丁聚醣(Chitosan)共聚形成的 NIPAAm-g-chitosan。這種水凝膠的溫度敏感性，能在不同溫度下改變其結構，使得藥物釋放具有控制性，還可促進其在重金屬吸附中的應用。根據現有的研究，共聚的 NIPAAm-g-chitosan 為一種兼具生物相容性和吸附性的水凝膠材料；幾丁聚醣作為天然多醣，擁有良好的生物相容性和強力的螯合作用，能與多種重金屬離子（如銅、鎘、鉛等）結合；當其與 NIPAAm 共聚結合時，形成的水凝膠還可具有水凝膠的溫度敏感特性，能在不同的溫度下實現重金屬吸附。

本研究將聚焦於探索最佳的 NIPAAm 與幾丁聚醣配比，以提升其吸附金屬離子的效率。在實驗中，將會針對不同濃度的重金屬離子進行吸附實驗，並分析吸附量、吸附速率與溫度變化的相關性。期望能通過實驗數據，找到該水凝膠在實際應用中的最佳吸附條件。

二、研究目的

- (一) 探討 NIPAAm 與 chitosan 共聚交聯之反應條件
- (二) 檢測不同交聯程度之 NIPAAm-g-chitosan 共聚物的性質
- (三) 瞭解共聚凝膠複合材料於不同金屬離子之吸附效能
- (四) 評估複合水凝膠可應用於環境廢水的檢測範疇

貳、研究方法或過程

一、 研究藥品與器材

(一) 實驗藥品

1. 乙酸(Acetic acid)
2. 過硫酸銨(Ammonium persulfate , APS)
3. 幾丁聚醣(chitosan)
4. 氮氣(Dinitrogen)
5. 正己烷(n-Hexane)
6. N-異丙基丙烯醯胺(N-isopropylacrylamide , NIPAAm)
7. 四甲基乙二胺(Tetramethylethylenediamine , TEMED)
8. 氯化錳(II)(Manganese(II) chloride)
9. 硫酸銅(II)(Copper(II) sulfate)
10. 氯化鐵(III)(Iron(III) chloride)
11. 氯化鎳(II)(Nickel(II) chloride)

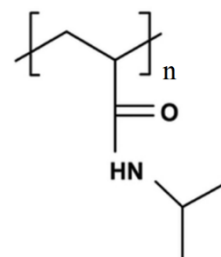
(二) 器材與儀器

1. 燒杯、錐形瓶
2. 三頸燒瓶
3. 加熱板
4. 重力過濾裝置(濾紙、漏斗)
5. 減壓過濾裝置(布氏漏斗、濾紙、幫浦)
6. 超音波震盪機
7. 傅立葉轉換紅外光譜儀(FTIR)
8. 分光光度計
9. 冷凍乾燥機
10. 透析膜(12,000-14,000 Da)
11. 電磁攪拌器
12. 電子顯微鏡(SEM)

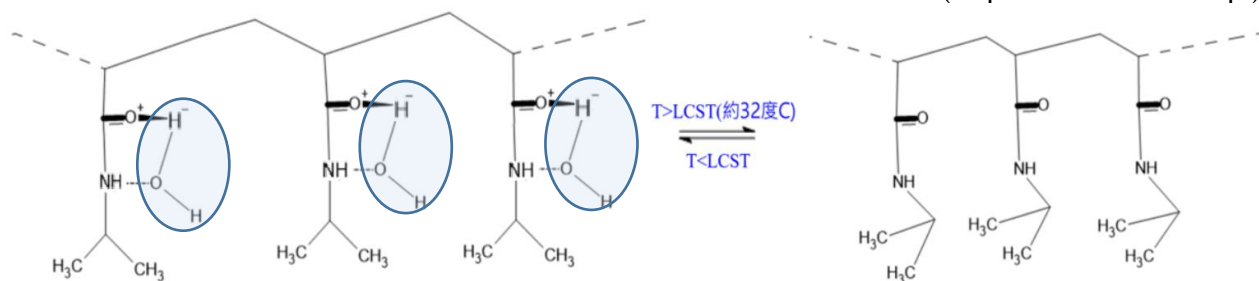
二、 研究原理與構想

(一) 水凝膠 (Hydrogel) 是一種親水性高分子，吸取大量水分後體積膨脹；由於分子鏈與鏈之間的交聯會形成三維網狀結構，其分子鏈上的極性基團與水分子間產生氫鍵作用力，因此網狀結構包住 H_2O 而形成膨潤現象。水凝膠的結構中若具有親水基團和疏水基團，當溫度改變時會影響其結構與膨潤性；當溫度小於低臨界溶解點 (Lower Critical Solution Temperature, LCST) 時，水凝膠呈現混溶狀態，此時 H_2O 分子易被凝膠之親水基吸引，且氫鍵作用力明顯；若溫度高於 LCST 時，凝膠結構振動幅度增加，使水分子被排出，此時溶液會逐漸分成兩相，因此系統從溶液態逐漸變成凝膠狀態。上述過程具有可逆性，稱為溫度敏感性。

(二) 聚(N-異丙基丙烯醯胺) (Poly(NIPAAm)，圖一) 是一種溫敏性材料，其 LCST 約為 $32^{\circ}C$ 。若將其注射進入人體($37^{\circ}C$)內，Poly(NIPAAm) 分子間的作用力改變而出現相變，成為流動性較差的凝膠狀，如圖二。



圖一 poly(NIPAAm)
(<https://reurl.cc/NIV9q5>)

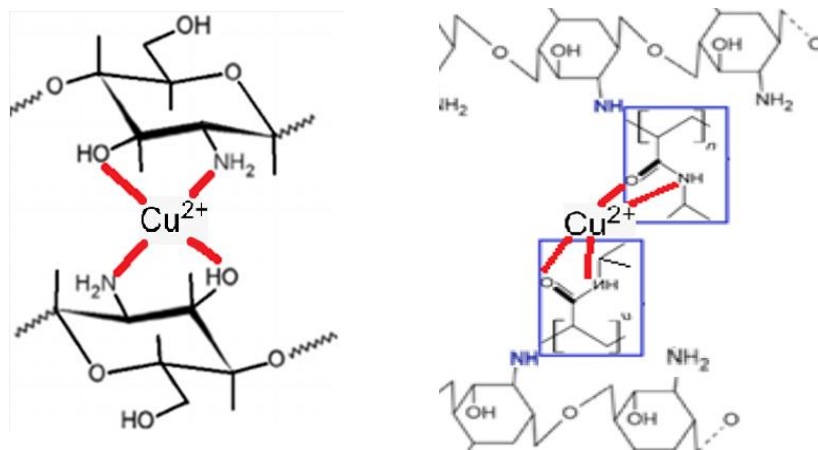


圖二 Poly(NIPAAm)結構與相變(自繪)

(三) 幾丁聚醣(chitosan) 是具有 pH 敏感性的高分子材料，其電荷狀態會隨環境 pH 的變化而改變，從而影響其結構和行為。當 pH 值較低時，幾丁聚醣上的胺基 ($-NH_2$) 會成為帶正電的形式 ($-NH_3^+$)，使得分子間相互排斥，而呈現更為溶脹的狀態。這種溶脹行為在含有幾丁聚醣的水凝膠中非常明顯，因正電荷使得水分子更容易滲入分子網絡中，增加其吸水性和體積。

(四) Chitosan 已被研究用來當作金屬離子吸附劑，而 NIPAAm 也與 chitosan 同樣具有配位基(如圖三)，可螯合金屬離子，因此希望藉由嫁接 NIPAAm 使

共聚物吸附效能優於純 chitosan。本研究想要將 NIPAAm 與幾丁聚醣進行共聚，探討共聚物在溫敏、pH 值等性質後，應用於水樣中金屬離子的吸附，進行環境廢水的檢測與淨化。



圖三 NIPAAm 及 chitosan 螯合銅離子(自繪)

(五) 實驗合成出的水凝膠，進一步計算水凝膠的嫁接度及膨潤率，如下：

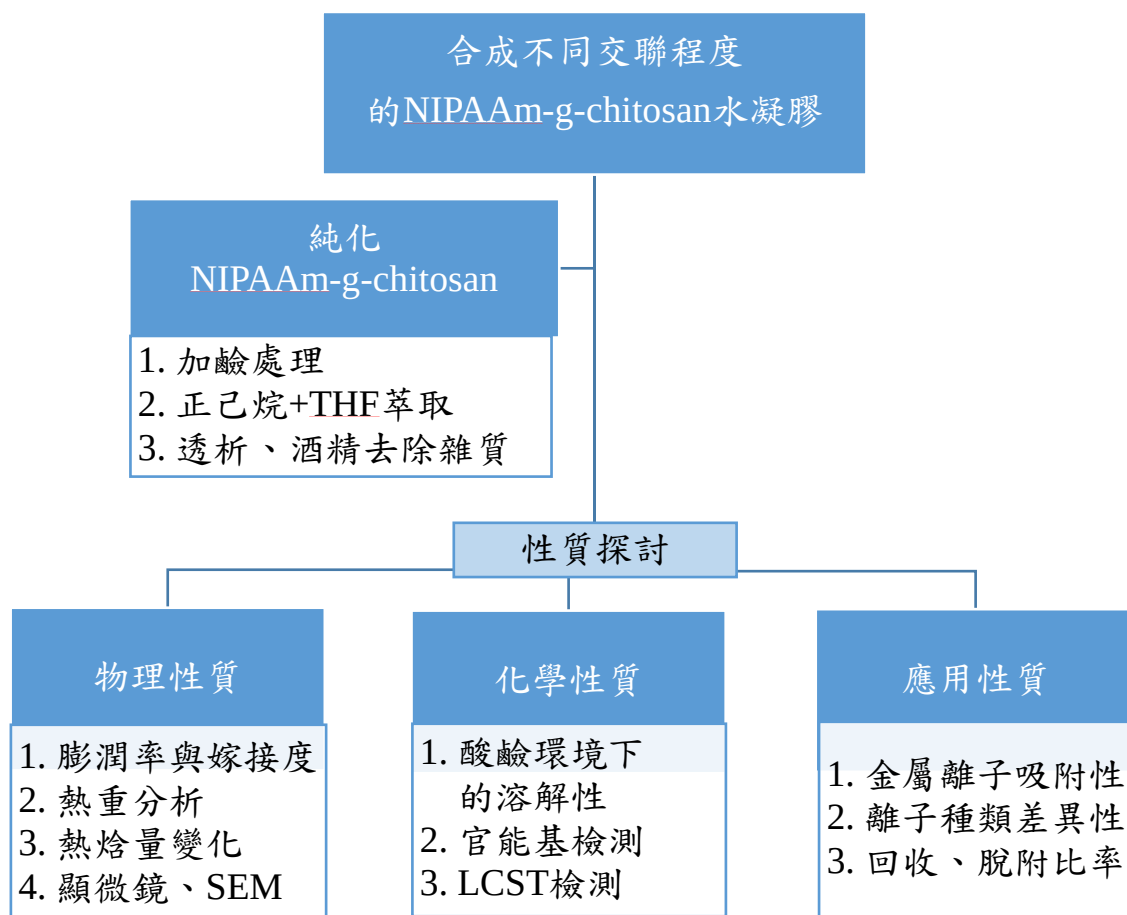
$$\text{嫁接度} = \frac{\text{水凝膠重} - \text{chitosan 重}}{\text{chitosan} + \text{NIPAAm 重}}$$

$$\text{膨潤率}(\%) = \frac{\text{浸潤於水中的總重} - \text{原本凝膠重}}{\text{原本凝膠重}} \times 100\%$$

(六) 實驗計畫在合成出複合材料後，進一步量測水凝膠的 FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy)圖譜。藉由不同官能基振動時的能量差異，來偵測不同能量的紅外光，再以樣品的紅外光頻譜減去背景紅外光頻譜後，即可得知從圖譜中對應出樣品含有的官能基種類。因此在本研究中，利用 FTIR 檢測來比對 chitosan、NIPAAm 及複合水凝膠，確認共聚、嫁接的效果。

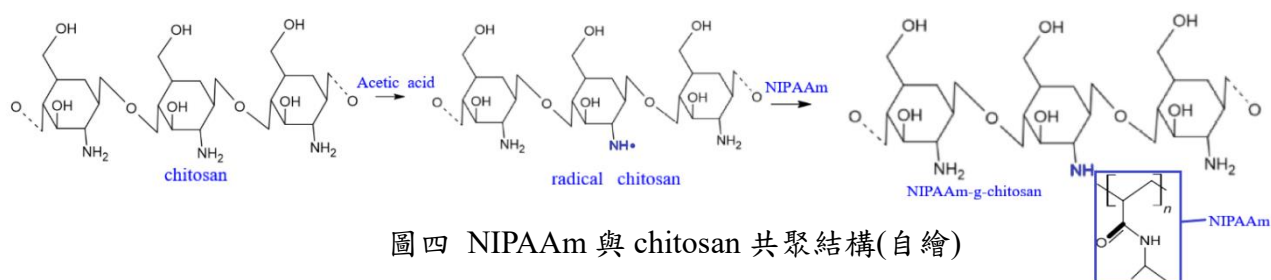
(七) 合成所得的水凝膠會應用於不同金屬離子，例如銅離子、鎳離子、鈷離子、鐵離子等吸收效能檢測。建立檢量線模式，確認水凝膠對於不同離子的富集效能，並了解吸附定量離子的回收率。

三、 研究設計流程圖



四、研究步驟與方法

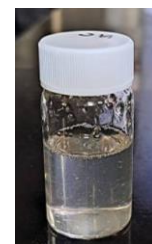
(一) NIPAAm 與 chitosan 共聚



1. 首先進行 NIPAAm 的純化：

- (1) 將 NIPAAm 加入正己烷中，使用水浴法加熱，使 NIPAAm 能完全溶解。完全溶解後，進行重力過濾，去除雜質。
- (2) 將濾液放置等待結晶，若無結晶析出可將溶液加熱，揮發部分溶劑。
- (3) NIPAAm 結晶析出後用減壓過濾法過濾出晶體，放置使溶劑揮發。

2. 將 1.0 克 chitosan 溶解於 1.0 M 乙酸溶液中，配置成 1% chitosan/乙酸溶液，並使用超音波震盪，去除氣泡。
3. 將 18 mL chitosan/乙酸溶液與純化後 0.1 g 的 NIPAAm 混和後，加入 200 μ L TEMED 以及 200 μ L、0.2% APS，並放入氮氣環境中密封，反應 40 小時。
4. 以同樣方法更改步驟 3.之 NIPAAm 如下。



圖五 合成水凝膠(自攝)

樣品編號	NC0.1	NC0.2	NC0.4	NC0.8	NC1.2	NC1.6	NC2.0	NC2.4
NIPAAm (g)	0.1	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4
溶 劑	18 mL 、1.0 % chitosan/乙酸溶液							
反應引發劑	200 μ L 、0.2 % APS 溶液							
反應催化劑	200 μ L TEMED							

(二) NIPAAm-g-chitosan(簡稱 NC)純化與保存

1. 將合成完畢的 NIPAAm-g-chitosan 放入透析膜中，使用 RO 水透析 4 天，並同時用磁石攪拌，去除未反應物。
2. 將透析完的水凝膠冷凍後泡入酒精，放入 -4°C 之冰箱 3 天去除 Poly(NIPAAm)。
3. 先用 50%酒精浸泡 NC 水凝膠 1 小時，再用 RO 水浸泡 1 小時，去除酒精後，冷凍乾燥 1 天。放置常溫備用。

(三) NIPAAm-g-chitosan 共聚物之性質

1. 取乾燥 0.005 g NC0.1 泡入純水中，待 3 天後取出，去除表面水分秤重。再計算其膨潤率。以同樣方法測試其餘水凝膠
2. 將分別 1.0 克的合成水凝膠樣品分別放入 1.0 M NaOH(aq)、1.0 M 乙酸(aq)、純水、正己烷及乙醇中，觀察樣品是否溶解。
3. 檢測 NIPAAm、chitosan 及合成之 NIPAAm-g-chitosan 共聚物的 FTIR
 - (1) 開啟檢測儀器；掃描背景光譜選用純水後，再掃描 NIPAAm 的紅外光譜圖。用酒精清洗樣品槽，並用橡膠球吹氣，確認酒精揮發，完成清洗。
 - (2) 將樣品改為 chitosan、NC，重複上述掃描步驟。

4. 使用 TGA 進行 NIPAAm-g-chitosan 共聚物的熱重分析。
 - (1) 開啟氣瓶、幫浦等開關。將白金天平使用酒精清洗後，並使用噴槍加熱到白金呈紅色並維持 3 秒後，完成清洗。
 - (2) 將白金天平放在 TGA 載台上，等待儀器歸零；再放入實驗 chitosan 樣品。
 - (3) 設定實驗參數
 - a. 選用氮氣且設定流速為 60 mL / min。
 - b. 溫度設定 100°C 時停留 10 分鐘，使樣品中的水份可完全除去。
 - c. 測量開始，設定溫度每分鐘上升 10 °C，從 100°C 直到 150°C。
 - (4) 重複量測步驟，將樣品改為 NIPAAm、NC。
5. 使用 DSC 測試 NIPAAm-g-chitosan 之 LCST
 - (1) 開啟氣瓶、幫浦等開關。取約 5.0 mg NIPAAm 放入樣品盤裡，紀錄樣品重量。
 - (2) 將裝有 NIPAAm 的樣品盤與另一個空的樣品盤，一起放入儀器加熱爐中有標示處的指定位置。
 - (3) 設定升溫速率與溫度範圍等參數，即開始量測，並紀錄之。
 - (4) 結束後，將樣品改為 NC0.8、NC1.2、NC1.6、NC2.0、NC2.4，重複量測步驟。
6. 使用複式顯微鏡觀察 NIPAAm-g-chitosan 結構。
 - (1) 取冷凍乾燥後的 NC 水凝膠，切割成薄片狀，當厚度越薄、越易觀察到其表面結構。
 - (2) 將水凝膠放上載玻片、蓋上蓋玻片；使用目鏡倍率 10 倍，先用 4 倍物鏡調整焦距，並尋找影像。
 - (3) 再使用 10 倍物鏡觀察，並儲存圖檔。
7. 使用電子顯微鏡(SEM)觀察 NIPAAm-g-chitosan 表面結構。
 - (1) 取冷凍乾燥後的 NC 水凝膠以及經過吸附完成的水凝膠乾燥後，放上顯微鏡之載物台。
 - (2) 利用氮氣吹除多餘樣品後，在樣品上鍍金屬。
 - (3) 放入儀器中，調整位置與焦距，並儲存圖像。

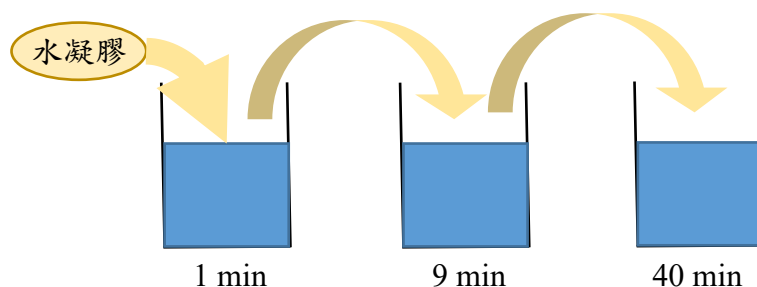


圖六 SEM 樣品盤
(自攝)

(四) NIPAAm-g-chitosan 之應用性

1. 水凝膠對於相同濃度金屬離子溶液之吸附度

- (1) 選擇銅離子進行實驗。
- (2) 配製 0.02 M 金屬離子溶液。使用電動吸量管吸取溶液，並放入一定重量的水凝膠，計時 1 分鐘後取出。
- (3) 接續上述操作，再將此一定量水凝膠放入另一同濃度離子溶液，計時 9 分鐘後再取出。繼續重複步驟，再將其放入另一相同離子濃度溶液，計時至 40 分鐘後取出。由上述做法可知水凝膠在 0 分鐘、1 分鐘、10 分鐘、50 分鐘之吸附量，再進行比較觀察。
- (4) 將實驗後的溶液過濾、去除雜質，再以分光光度計測量離子的濃度。
- (5) 改用其他重量的水凝膠，重複上述實驗。



圖七 吸附金屬離子的操作示意圖(自繪)

2. 水凝膠對於不同濃度之金屬離子溶液的吸附性

- (1) 配製 0.02M 金屬離子溶液，並序列稀釋成 0.01、0.005 及 0.0025 M。
- (2) 量取四塊相同重量的水凝膠，分別放入不同濃度的離子溶液中。計時相同時間。過濾實驗後的離子溶液，去除雜質；以分光光度計測量離子的濃度。

3. 水凝膠對於不同金屬離子溶液的吸附性

- (1) 選擇鎳離子、鈷離子以及錳離子等有色金屬離子進行實驗。三種離子分別從母液加水逐步稀釋，配製成 0.0025 M 溶液。
- (2) 量取三塊相同重量的水凝膠，分別放入不同離子溶液中。計時相同時間；過濾實驗後的溶液，去除雜質；以分光光度計測量離子的濃度。

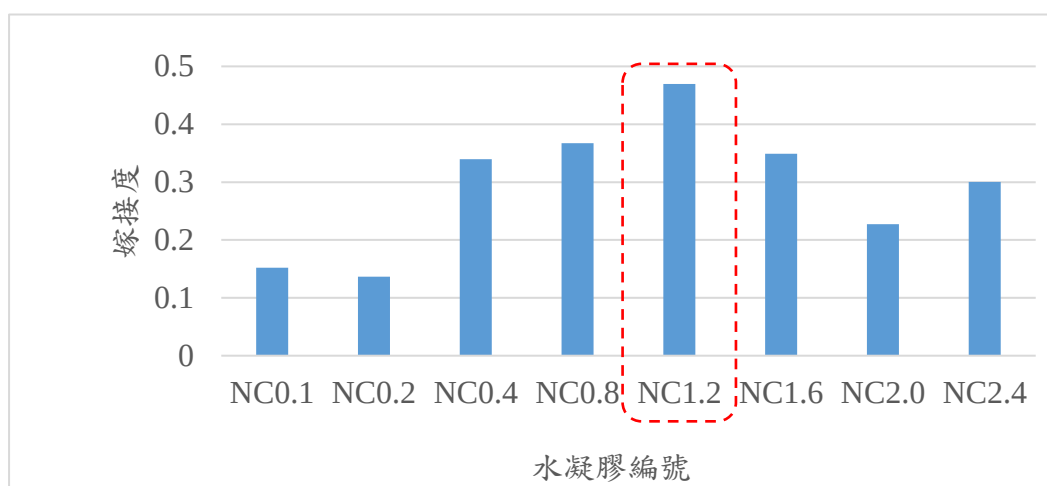
參、研究結果與討論

一、NIPAAm 與 chitosan 共聚物的物理性質

實驗採用 NIPAAm 與 chitosan 進行共聚反應以形成嫁接聚合物，又稱水凝膠(NIPAAm-g-chitosan，以 NC 簡稱)。實驗設計八種不同反應物比例的條件，先評估反應製得的 NC 水凝膠之物理性質。

(一) NC 水凝膠的嫁接度

$$\text{嫁接度} = \frac{\text{NC 重} - \text{chitosan 重}}{\text{chitosan} + \text{NIPAAm 重}}$$



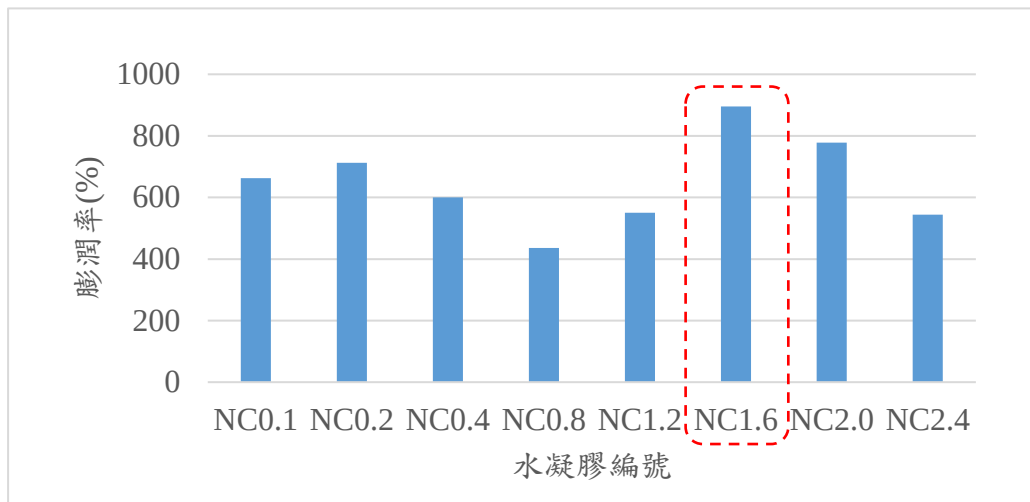
圖八 各比例水凝膠的嫁接度(自繪)

嫁接度是指 NC 水凝膠中，嫁接上的 NIPAAm 與反應物(chitosan 與 NIPAAm) 總重之比率，其中以 NC1.2 樣品的嫁接度最高，後續將著重此比例之合成水凝膠進行探討。

(二) NC 水凝膠之膨潤率

$$\text{膨潤率}(\%) = \frac{\text{水凝膠吸水後總重} - \text{水凝膠乾重}}{\text{水凝膠乾重}} \times 100\%$$

	NC0.1	NC0.2	NC0.4	NC0.8	NC1.2	NC1.6	NC2.0	NC2.4
乾燥水凝膠重量(g)	0.005							
吸水後總重(g)	0.0378	0.0408	0.0351	0.0268	0.0281	0.0498	0.0439	0.0322
膨潤率	653%	715%	602%	436 %	462 %	896 %	778 %	544 %



圖九 各比例水凝膠的膨潤率(自繪)

如圖七，其中以 NC1.6 膨潤率最高，與水分子間形成氫鍵，以及螯合金屬離子的基團為水凝膠上的羥基和胺基，因此預期 NC1.6 對金屬離子的吸附效能會最佳。

(三)NC、NIPAAm、chitosan 之溶解性質

	1M NaOH	1M 乙酸	正己烷	乙醇	純水
Chitosan	X	O	X	X	X
NC	X	O	X	X	X
NIPAAm	O	O	O	O	O
Poly(NIPAAm)	---	—	—	O (文獻)	—

(O：可溶解；X：無法溶解)

由實驗結果觀察可知：NIPAAm 可溶於酸、鹼、純水以及有機溶劑中；chitosan 只溶於酸性溶液中；合成出的 NC 水凝膠溶解性質與 chitosan 較為相似，此結果可運用在未進行共聚之 NIPAAm 和 poly(NIPAAm)的萃取，藉此性質可用來純化合成製得的 NC 水凝膠產物。

(四)NC、NIPAAm、chitosan 溶脹之 pH 值

水凝膠的溶脹或收縮行為會受 pH 變化所影響。在不同 pH 值下，NC 水凝膠會發生體積變化，從而影響其吸水性或釋放特性，這種特性在吸附物質的過程或應用時尤其重要。

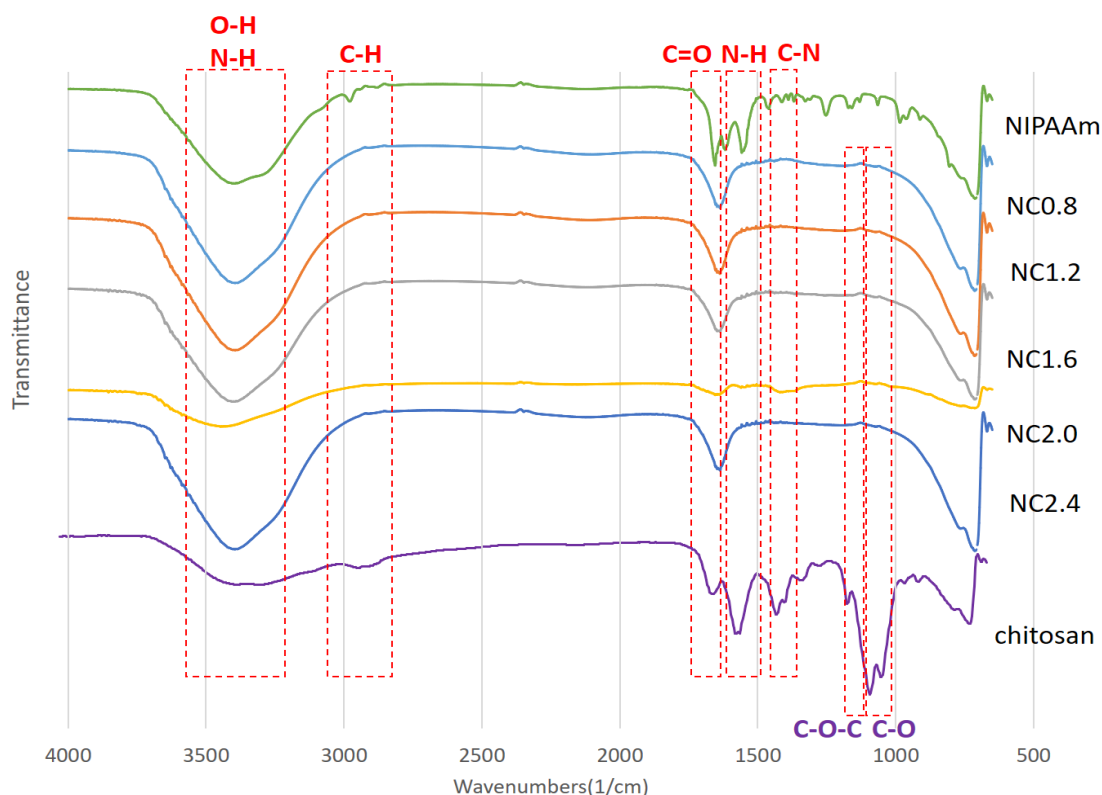
下表為各材料樣品溶脹或溶解之臨界 pH 值：

樣品名稱	chitosan	NC0.8	NC1.2	NC1.6	NC2.0	NC2.4	NIPAAm
臨界值	pH 3.2	pH 4.7	pH 4.8	pH 4.5	pH 4.3	pH 4.7	pH 12.0

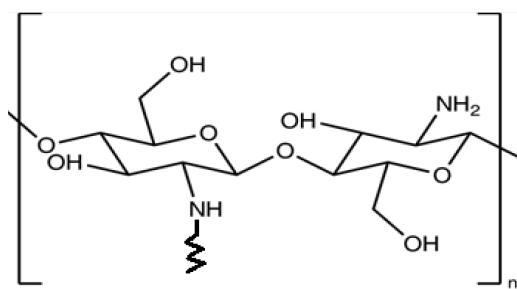
1. 由實驗結果可知：chitosan 在低 pH 值環境下溶脹，且合成製得的 NC 水凝膠之溶脹性質與 chitosan 較為相似，但其 pH 值較高些，顯示受到嫁接 NIPAAm 的影響。依據目前結果可預期：NC 水凝膠與 chitosan 同樣具有 pH 敏感性，可藉由 pH 值來控制水凝膠的析出與溶解。
2. 由於 NIPAAm 分子具有溫度敏感性，但是 pH 值的變動卻沒有太大影響。嫁接在 chitosan 長鏈上的 NIPAAm 使得聚合長鏈撐開，使得 chitosan 不需在太低的 pH 值環境下使結構中的胺基(-NH₂)質子化而溶脹，因此 NC 水凝膠的臨界 pH 值皆較 chitosan 為高。
3. Chitosan 的 pH 臨界值約為 3.2、NC 水凝膠的溶解性質較接近 Chitosan，但 pH 值較高，顯示 Chitosan 與 NIPAAm 的接枝效應改變了材料的溶脹 pH 值範圍，這應與 NIPAAm 較具溶解度有關，即 NIPAAm 的水解過程可提高 NC 水凝膠的膨潤而促使溶解發生。然而，在一般 pH 為中性的操作範圍中，NC 水凝膠的溶解度較低，具有良好的穩定性，這有利於後續應用。

二、NC、NIPAAm、chitosan 之 FTIR 圖譜

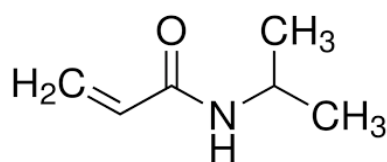
目前初步合成得到的 NC 水凝膠已經過純化，藉由透析方法純化去除掉剩餘的 NIPAAm 與 poly(NIPAAm)，以方便進行 FTIR 的檢測。圖譜如圖八。



圖十 各物質材料的 FTIR 圖(自繪)



圖十一 Chitosan 結構(<https://reurl.cc/zDxE1k>)



圖十二 NIPAAm 結構(<https://is.gd/bE5PfD>)

(一)觀察官能基：chitosan 結構中具有羥基 (-OH)、胺基 (-NH₂) 以及烷氧基 (-O-)；NIPAAm 中則具有醯胺基團 (-CONH₂)。

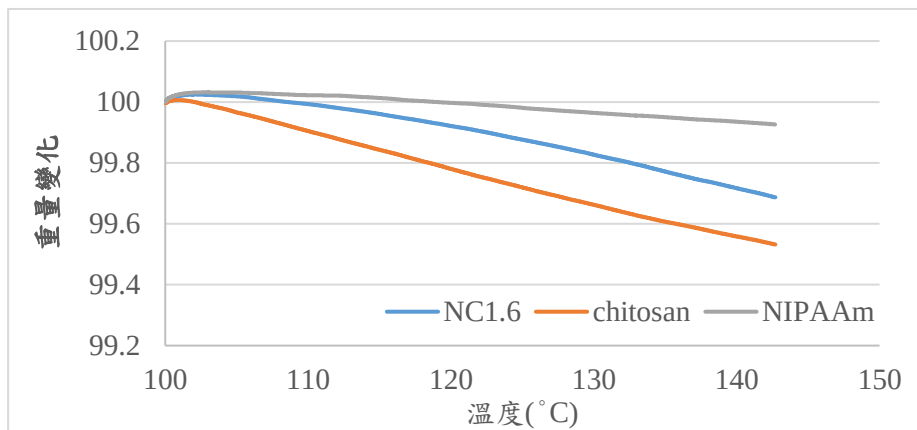
(二)在圖八中比對 chitosan、NIPAAm 以及 NC 水凝膠的 FTIR 圖譜，可發現 NC 水凝膠位於 1100 cm⁻¹ 至 1200 cm⁻¹ 之間及 1650 cm⁻¹ 的位置出現波峰，此應為 chitosan 的烷氧基以及 NIPAAm 分子上的醯胺基團之吸收峰。

因此 FTIR 圖譜的官能基比對，可確認 NIPAAm 在 chitosan 上成功嫁接。

三、熱重分析(TGA)與差示掃描量熱法(DSC)

(一) 熱重分析法確認 NC 水凝膠的熱穩定性

1. 設定 100°C 、10 分鐘以去除樣品中的水分後，再開始量測。以 100°C 時樣品重量設為基準值 100，再進行其他溫度下物質重量的比較。

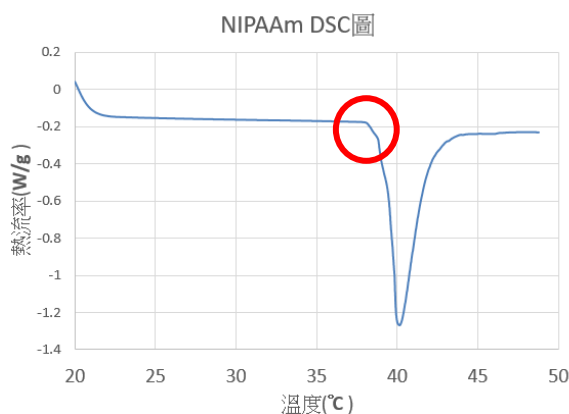


圖十三 NC 水凝膠的 TGA 結果(自繪)

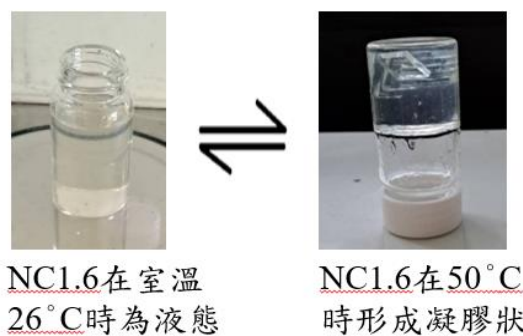
2. 使用 TGA 測試 NC 水凝膠、chitosan、NIPAAm，實驗結果得知樣品重量變化皆在 0.4%之內，皆幾乎無變化，表示各材料在 150°C 下穩定。

(二) 差示掃描量熱法確認 NC 水凝膠的 LCST

1. 由上述 TGA 檢測後，進行使用 DSC 儀器測試水凝膠之 LCST。



圖十四 NIPAAm 之 LCST 溫度(自繪)

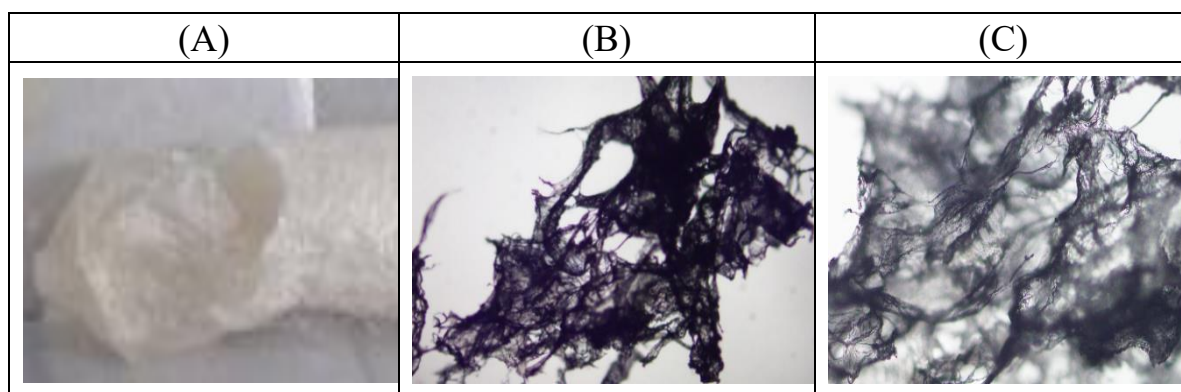


圖十五 NC 水膠相變(自攝)

2. 圖十為純 NIPAAm 的 DSC 圖，紅色圓圈處即為其 LCST，約為 37.92°C ，較文獻的 30°C ~ 32°C 高，可能是因為溶劑種類的差異，因此有所變動。
3. 圖十一為 NC1.6 水凝膠溶於酒精中，加熱至 50°C 時形成凝膠狀的照片；將容器倒置，此凝膠也不會塌陷。此即為水凝膠的溫度敏感性，NC1.6 水凝膠的 LCST 約在 26°C ~ 50°C 此範圍。

四、複式顯微鏡及掃描電子顯微鏡(SEM)

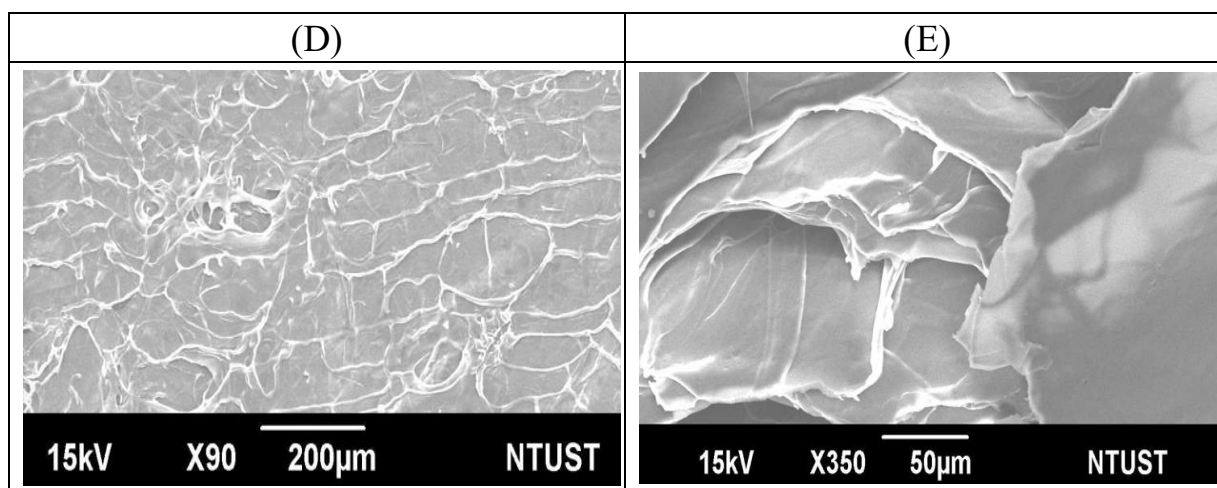
(一) 使用學校生物實驗室的複式顯微鏡，了解 NC 共聚物的表面形貌。



圖十六 水凝膠之複式顯微圖 (A)乾燥；(B) 放大 40 倍；(C) 放大 100 倍(自攝)

1. 圖(A)為 NC1.6 冷凍乾燥完之一般樣貌，其結構如同海綿狀有空隙。
2. 將 NC1.6 放大 40 倍率後，如圖(B)。結構表面的孔洞結構更為明確，預期此構造有利於增加吸附效率。
3. 將 NC1.6 再放大，如圖(C)為放大 100 倍後的照片。此 NC 水凝膠的厚度非常薄，圖像中顯示有許多孔洞及大表面積，可預期吸附效能佳。

(二) 利用 SEM 顯微鏡觀察 NC 水凝膠的表面形貌

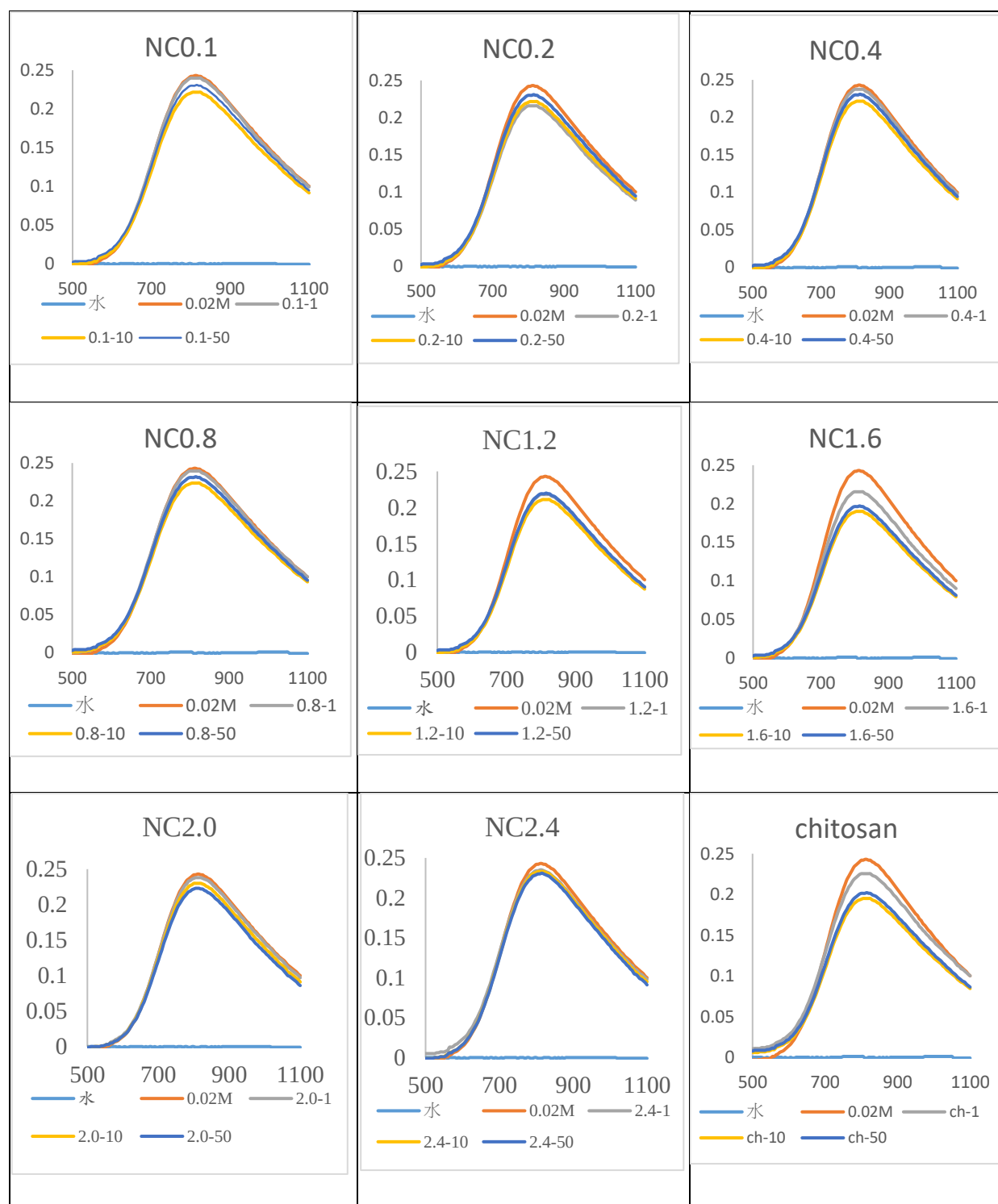


圖十七 水凝膠之 SEM 圖 (A) 放大 90 倍；(B) 放大 350 倍(自攝)

1. 圖(D)為 NC1.6 冷凍乾燥後，取其薄片置入 SEM 顯微鏡觀察之樣貌，可以看出有許多紋理及孔洞。
2. 圖(E)再增大倍率後，可以看到材料表面的片狀結構，顯示 NIPAAm 在合成過程中經歷了交聯反應，並與幾丁聚醣相結合形成了網絡狀結構。

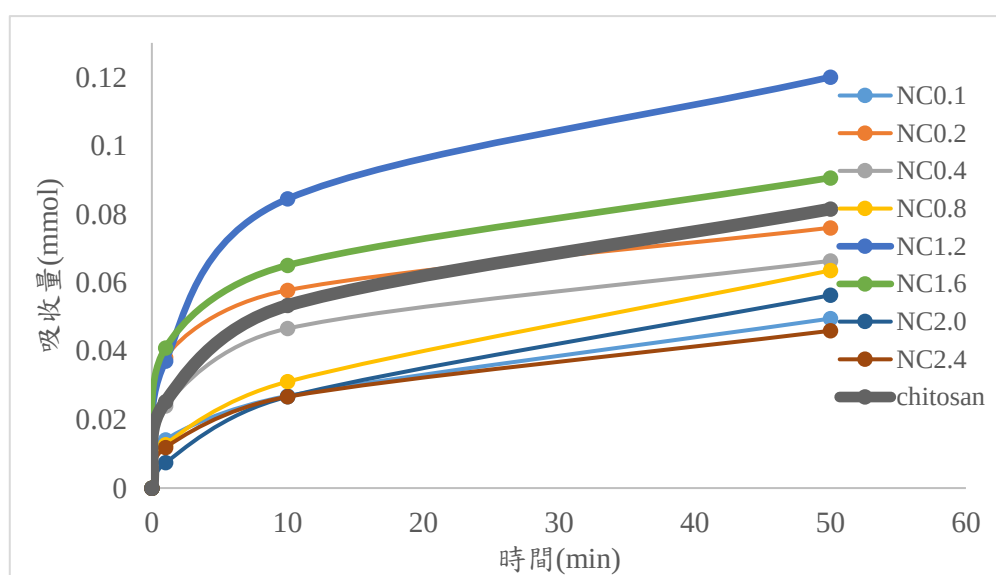
五、不同水凝膠吸附銅離子效能

將 0.05 g 水凝膠放入 0.02 M $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 中，經過 1 分鐘後取出；再放入另一個 0.02 M $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 中，再經 9 分鐘取出並放入第三個同濃度 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 中，放置 40 分鐘。檢測 NC 水凝膠在 0 分鐘、1 分鐘、10 分鐘、50 分鐘之吸附量，其結果下表。



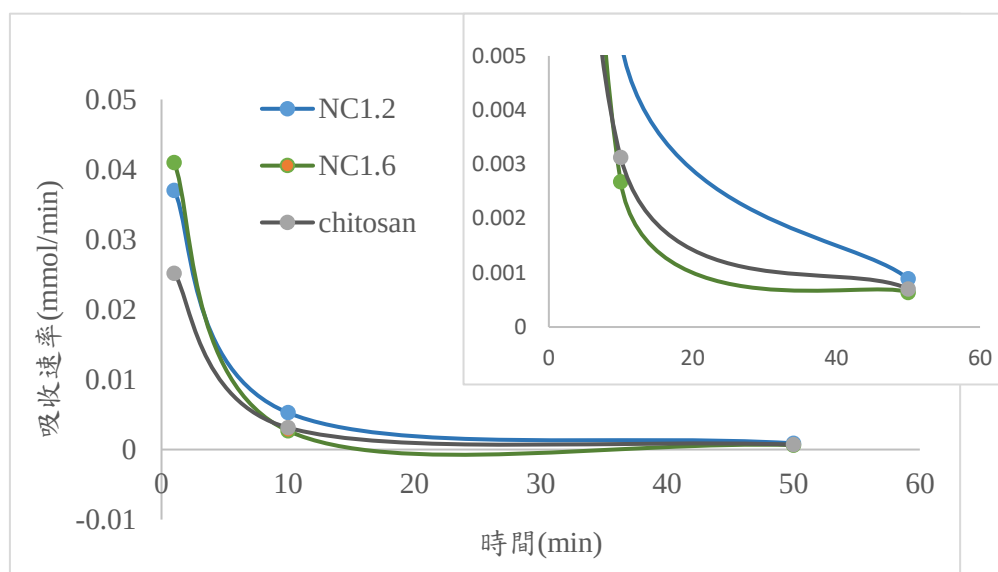
表中橫座標為波長(nm)，縱座標為溶液吸收度

- (一) 隨著水凝膠置入溶液的時間越長，溶液的吸光度越低。同上表中觀察，八種 NC 水凝膠中以 NC0.2、NC1.2 及 NC1.6 對於銅離子的吸附作用較為顯著。在此實驗中，累計時間的效果以吸收度來表示，似乎效果不彰，因此改以累加吸收量來呈現。
- (二) 將同一水凝膠吸收離子的累加總吸收量以 mmol 計數，例如 10 分鐘時的吸附量為 0~1 分鐘與 1~10 分鐘吸附量相加，依此類推來進行比較，如下曲線圖十四。
1. 比較 NIPAAm 在共聚物中的比例：NC0.1~ NC0.8 的吸附量沒有太大的差別，然而比例來到 NC1.2 與 NC1.6 時，其吸附量明顯大幅增加；NC2.0、NC2.4 時吸附量又明顯降低。顯示以嫁接聚合物這種複合材料而言，NC1.2 與 NC1.6 是較佳的比例。
 2. 圖十四中，黑色曲線為純 chitosan 的吸附，相比較下，嫁接水凝膠 NC1.2 及 NC1.6 的吸附效果比 chitosan 更佳，更加附和此比例枝嫁接調皆可得到吸附力較好的水凝膠。



圖十八 水凝膠吸附銅離子之吸附量(以毫莫耳計)(自繪)

3. 進一步比較 NC1.2、NC1.6 以及 chitosan 這三種材料吸附銅離子的平均速率，如下圖十五。由圖形曲率可知：三種水凝膠以 NC1.2 的最初吸附效率最快，而且在前 10 分鐘已吸附離子總量的 70%，顯示此比例合成的水凝膠，結構最為穩定且可螯合或抓附到最多的銅離子。



圖十九 三種材料的吸附速率關係圖(自繪)

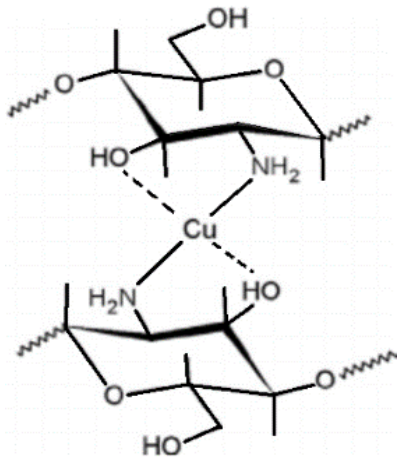
(三) 此過程的實驗如下照片：左圖為吸附過程中的 NC 水凝膠，右圖為吸附完成後的水凝膠，觀察可以發現吸附完成的水凝膠從外圍到內部都呈藍色，明顯具有吸附作用。



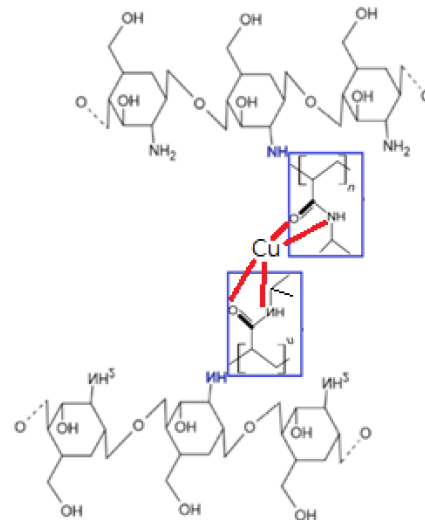
圖二十 吸附實驗圖(自攝)

(四) 由組成材料來分析吸附能力。此系統內的 Chitosan 與 NIPAAm 皆可以螯合方式來吸附銅離子。

1. 兩種皆具有吸附能力的材料複合在一起，嫁接共聚後的吸附金屬效率應該更加提升。然而，必須考量共聚後，在 chitosan 長鏈上所嫁接的 NIPAAm 具有一定立障效應，使得兩者原本可進行螯合的吸附點形成障蔽，因此材料的吸附效能與嫁接程度有關。
2. 由於 NIPAAm 具有膨潤效果，即嫁接上的 NIPAAm 分子更容易將水溶液帶入 chitosan 主架構中，這可使得 chitosan 可吸附銅離子的機會增加，也因此使得 NC 水凝膠具有更高的吸附速率，如圖十七。



圖二十一 Chitosan 吸附 Cu^{2+} 示意圖(自繪)

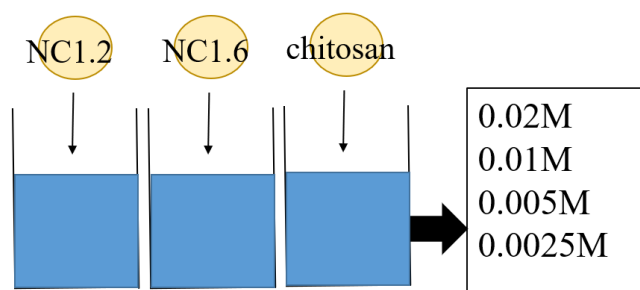


圖二十二 NC 水凝膠吸附 Cu^{2+} 示意圖(自繪)

3. 當嫁接聚合物中 NIPPAm 含量較低時，膨潤速度不足；當 NIPPAm 含量較高時，立障效應使得可吸附或螯合的位置減少，因此本研究中的實驗樣品，以 NIPPAm 含量居中的 NC1.2 及 NC1.6 表現出最佳的吸附效果

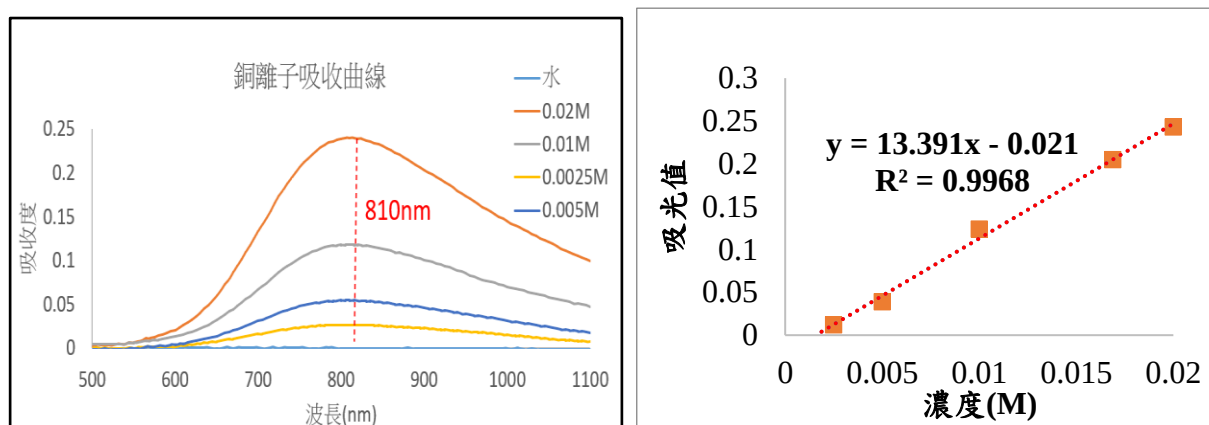
六、吸附不同濃度之銅離子溶液

選擇上述實驗中，表現最好的 NC1.2、NC1.6 及 chitosan 進一步探討吸附極限的實驗。將 0.05g 之水膠分別放入 0.02 M、0.01 M、0.005 M、0.0025 M $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 中，再以分光光度計測量溶液的吸光度，比較吸收前後的差異。



圖二十三 實驗示意圖(自繪)

(一) 配製不同濃度的 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ ，以建立檢量線規準，如下圖十九。

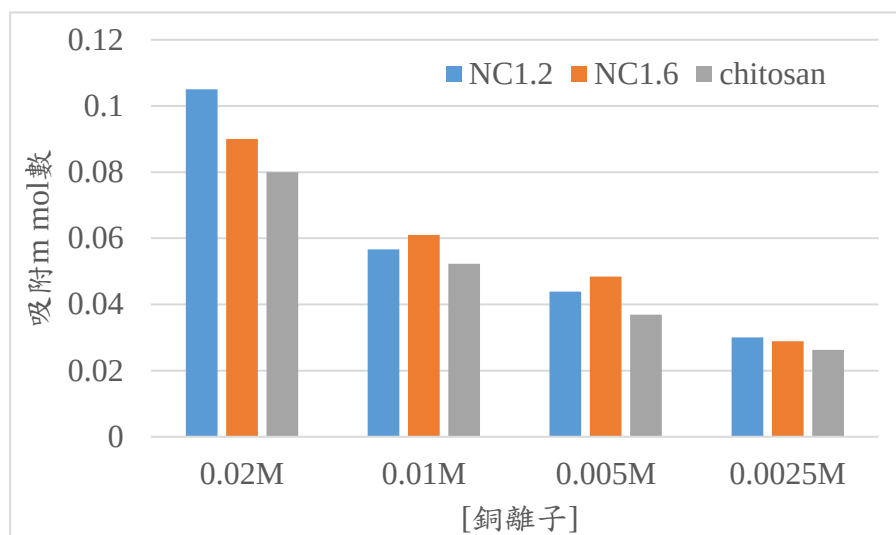


圖二十四 銅離子濃度吸收曲線及其檢量(自繪)

說明：使用分光光度計量測不同濃度之銅離子的吸收光譜。隨著銅離子濃度越低，其吸光值逐漸降低；檢量線線性佳，其 R^2 值可達 0.9968。

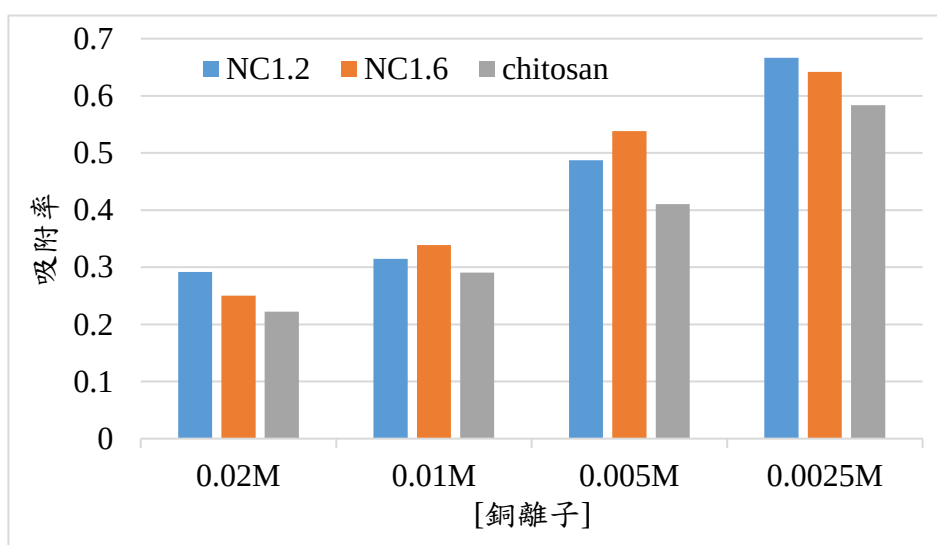
(二) 將 NC1.2、NC1.6 及 chitosan 吸附實驗後的溶液，測量其之吸光度，再運用檢量線，可得到溶液濃度，再經由換算得到吸附結果。

1. 將實驗測得的吸收峰值換算後，可得到水凝膠吸附銅離子的莫耳數，如下圖二十。由圖中可看出，銅離子濃度越低，NC 水凝膠與 chitosan 吸附的銅離子量越少；進一步換成其吸收率來了解。



圖二十五 不同水凝膠與不同濃度之銅離子之吸附量關係圖(自繪)

2. 與原溶液中的銅離子含量相比較，圖二十一為 NC1.2、NC1.6 及 chitosan 吸附銅離子的吸附率。由實驗明顯得知：隨著銅離子的越稀薄，NC 水凝膠的吸附效率越加顯著，且 NC 水凝膠的吸附率皆較 chitosan 為高，顯示本研究合成的水凝膠對於稀薄金屬離子溶液的吸附作用效果更佳，可應用於工業廢水處理。

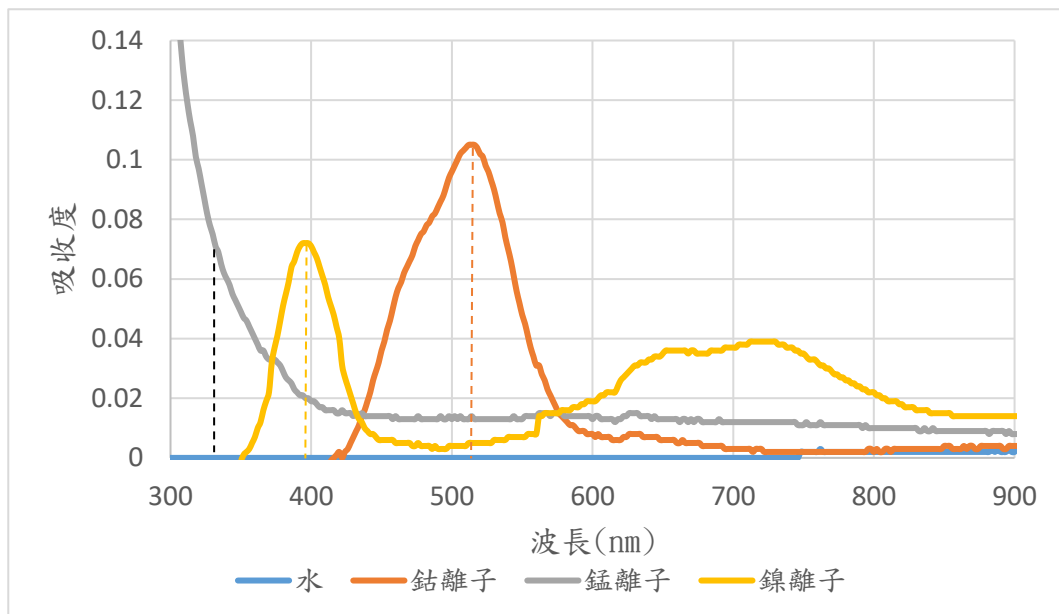


圖二十六 不同水凝膠與不同濃度之銅離子之吸附率關係圖(自繪)

七、應用於不同種類的金屬離子

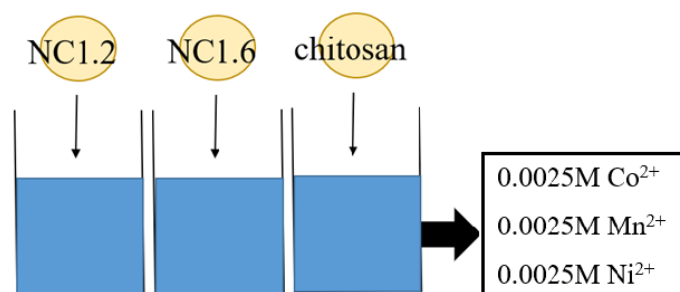
將 NC1.2、NC1.6 兩種吸附金屬離子效能最佳的水凝膠，用於其他金屬離子。同時也選擇 chitosan 同樣實驗操作，以進行比較。

(一) 量測不同金屬離子的吸收光譜，如下圖二十二。各金屬離子的最大吸收波長分別為： Co^{2+} (510 nm)、 Mn^{2+} (320 nm)、 Ni^{2+} (400 nm)，作為後續吸附實驗比對濃度的標準。



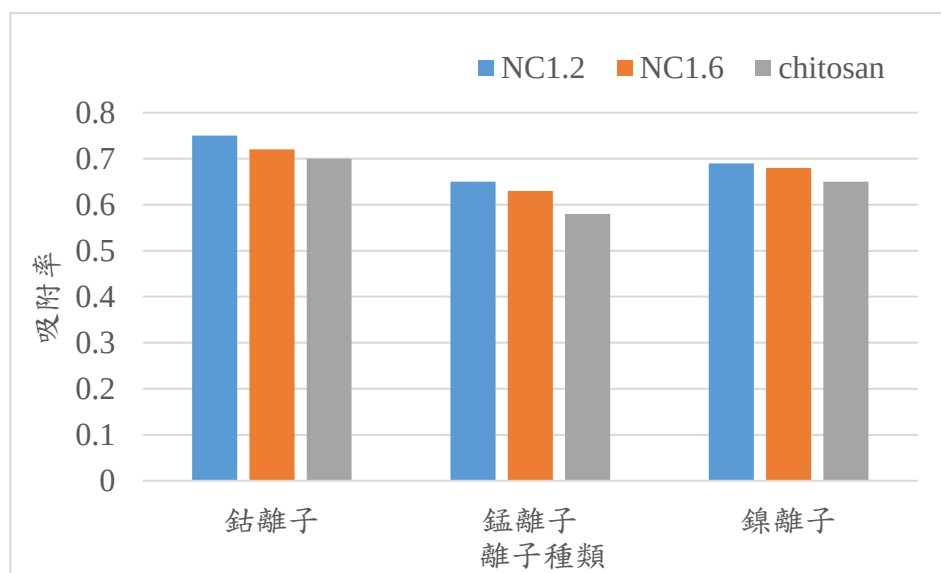
圖二十七 不同金屬離子的吸收光譜(自繪)

(二) 實驗方法如同上一點(六)所述，將欲吸附的各種類金屬離子濃度，皆設定為 0.0025 M，如下圖示意。接著進行 NC1.2、NC1.6 以及 Chitosan 的吸附效能比較。



圖二十八 吸附組別(自繪)

1. 實驗設定不同種類之金屬離子的濃度皆為 0.0025 M，目的是為了能符應水凝膠在稀薄溶液或廢水中對於金屬離子的吸附應用。實驗結果如圖二十三，可以發現 NC 水凝膠的吸附率皆較 chitosan 為高，此外，NC1.2、NC1.6 及 chitosan 對於鈷離子的吸附率較佳。



圖二十九 不同水凝膠與不同金屬離子之吸附率(自繪)

2. 比較四種金屬離子溶液：銅離子(Cu^{2+})、鈷離子(Co^{2+})、錳離子(Mn^{2+})、鎳離子(Ni^{2+})，在濃度皆為 0.0025 M 時，NC1.2 的吸附效能最佳，比較其吸附率與大小如下：

$$\text{Co}^{2+} (75.1\%) > \text{Ni}^{2+} (69.8\%) > \text{Cu}^{2+} (68.3\%) > \text{Mn}^{2+} (64.8\%)$$

顯示對於 NC 水凝膠對金屬離子的吸附率皆可達六成以上。

肆、結論與應用

本研究已成功合成 NIPAAm-g-chitosan 水凝膠，透過傅里葉變換紅外光譜（FTIR）掃描檢測結果，確認嫁接共聚物的結構合成是成功的。FTIR 圖譜清晰地顯示了 NIPAAm 與 Chitosan 之間形成的官能基特徵，進一步證實了兩者的有效嫁接的結合。

探討 NIPAAm-g-chitosan 水凝膠的嫁接度與膨潤率，以優化合成條件，確定了 NC1.2 與 NC1.6 具有最佳的嫁接度與膨潤率，這兩者展現出的高膨潤性能，使其在溶劑中的吸水溶脹能力更強。經過實驗結果顯示，這兩種比例的水凝膠對於銅離子的吸附效能確實較佳，且吸附效能也高於 chitosan。此外，NC 水凝膠同樣可應用吸附其他金屬離子，例如吸附金屬鈷離子可高達 75.1%，對於其他金屬離子的吸附率也皆可達六成以上。

實驗過程中曾嘗試以超音波震盪方法將以吸附離子的水凝膠進行脫附，希望能藉此回收材料，但脫附效果不彰。而本研究探討得知：NC1.6 水凝膠的低臨界溶解溫度（LCST）約在 26°C~50°C 範圍，由於 LCST 是水凝膠由親水性轉變為疏水性的關鍵，因此為了能更精確地控制水凝膠的離子吸附性，以及後續可用於離子脫附的水凝膠再生，目前研究仍持續進行著 NIPAAm-g-chitosan 水凝膠的溫敏控制，希望能利用溫度改變水凝膠結構將金屬脫附、回收，便可以用來清除水中重金屬與分子汙染物，進一步若可重複使用，就可以用低成本達到淨水功能，希冀能充份應用於工業廢水處理或環境修復。

伍、參考資料

- 一、 wu, shu-wei., liu, xifeng., miller, a lee., cheng, yu-shiuan., yeh, ming-long., & lu, lichun. (n.d.). *Strengthening Injectable Thermo-Sensitive NIPAAm-g-Chitosan Hydrogels Using Chemical Cross-Linking of Disulfide Bonds as Scaffolds for Tissue Engineering. Carbohydrate Polymers.*
- 二、 賴怡伶(97 年 7 月)。含纖維素之生物吸附劑對重金屬吸附之研究。國立中央大學。
- 三、 Monika Ziminska 1, Jordan J. Wilson 1,2, Emma McErlean 1, Nicholas Dunne 1,3,4,5,6,7,8,9, * and Helen O. McCarthy 1,10, *. Synthesis and Evaluation of a Thermoresponsive Degradable Chitosan-Grafted PNIPAAm Hydrogel as a “Smart” Gene Delivery System
- 四、 廖世揚(110 年 6 月)。應用再生活性碳吸附特性去除有機污染物之研究。國立中山大學。
- 五、 Archana S. Patil¹ · Anand P. Gadad¹ · Ravindra D. Hiremath² · Panchakshari M. Dandagi¹. Exploration of the Effect of Chitosan and Crosslinking Agent Concentration on the Properties of Dual Responsive Chitosan-g-Poly (N-Isopropylacrylamide) Co-polymeric Particles.
- 六、 SO YEON KIM,¹ SUNG MIN CHO,¹ YOUNG MOO LEE,¹ SEON JEONG KIM² 1. Thermo- and pH-Responsive Behaviors of Graft Copolymer and Blend Based on Chitosan and N-Isopropylacrylamide.
- 七、 Fujishige, S., Kubota, K., & Ando, I. (1989). Phase-Transition of Aqueous-Solutions of Poly(N-Isopropylacrylamide) and Poly(N-Isopropylmethacrylamide).
- 八、 Mellati, A., Kiamahalleh, M. V., Madani, S. H., Dai, S., Bi, J., Jin, B., & Zhang, H. (2016). Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel/chitosan scaffold hybrid for three-dimensional stem cell culture and cartilage tissue engineering.
- 九、 Spizzirri, U. G., Iemma, F., Cirillo, G., Altimari, I., Puoci, F., & Picci, N. (2013). Temperature-sensitive hydrogels by graft polymerization of chitosan and N-isopropylacrylamide for drug release.

【評語】 200002

本作品製備共聚物 NIPAAm-g-chitosan 水凝膠，討論不同嫁接程度之共聚物對金屬離子之富集吸附與回收。研究構想具創新性，實驗設計合理，且文章寫作清晰流暢。針對研究內容，以下提供一些建議：在進行金屬離子吸附實驗時，應確保水中金屬濃度的量測值位於檢量線的線性範圍內，且高於儀器的偵測極限，以確保數據的準確性與可靠性。建議使用一階或二階動力學模型來描述吸附動力行為，這將有助於更準確地了解吸附過程的機制。可透過等溫吸附實驗來推估共聚物的飽和吸附能力。針對題目提到的回收部分，建議進一步提供更多實驗數據與結果，例如回收效率、再利用次數對吸附能力的影響等，以全面展現材料的實用性。以上建議可作為後續研究的參考，期待能看到更完整的實驗成果。