

蜂蜡-水凝胶复合型荔枝材料的 3D 打印工艺

田韩¹, 李欣¹, 冯佩琪¹, 蔡昕琦¹, 林芷君¹, 王凯^{1,2}, 胡卓炎^{1,2}, 赵雷^{1,2}

(1. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642) (2. 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广东广州 510642)

摘要: 以荔枝干、食品胶(κ -卡拉胶和黄原胶)、蜂蜡和火龙果皮为原料, 利用 3D 打印机、流变仪和扫描电镜探讨不同配比对复合型荔枝材料流变学性质与打印成型的影响, 并对其微观结构进行了研究。当添加卡拉胶:黄原胶比例为 1:1, 蜂蜡添加量 8.0 g, 火龙果皮粉添加量 2.0 g 时, 复合型荔枝油墨材料的稳定化时间为 143.5 s, 屈服应力为 187.55 Pa, K 值为 $1.72 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$, n 值为 0.22, 制备的材料具备较好的剪切稀化性能、热可逆性和机械性能。打印出的产品精度较高, 线条细腻, 可叠放 60 层。材料的微观结构以 κ -卡拉胶为骨架的网络状, 黄原胶、荔枝果肉和果胶等依附在骨架上, 蜂蜡以颗粒(直径 10 μm)附着在骨架的表层, 在打印过程中与食品胶共同作用以影响材料的打印成型性。

关键词: 荔枝; 3D 打印; 食品胶; 蜂蜡; 流变特性

文章编号: 1673-9078(2020)08-202-210

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.8.0165

3D Printing of a Composite Beeswax-Hydrogel Lychee Ink

TIAN Han¹, LI Xin¹, FENG Pei-qi¹, CAI Xin-qi¹, LIN Zhi-jun¹, WANG Kai^{1,2}, HU Zhuo-yan^{1,2}, ZHAO Lei^{1,2}

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(2. Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agricultural, Guangzhou 510642, China)

Abstract: 3D printer, rheometer, and scanning electron microscope (SEM) were used to investigate the effects of different ratios of ingredients on the rheological properties and printing performance of composite lychee ink, which was made of dried lychees, food hydrocolloids (κ -carrageenan and xanthan gum), beeswax, and pitaya peel, and to study its microstructure. With the addition of κ -carrageenan and xanthan gum in the ratio of 1:1, 8.0 g of beeswax, and 2.0 g of pitaya peel powder, the stabilization time, yield stress, K value, and n value of the composite lychee ink were 143.5 s, 187.55 Pa, $1.72 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$, and 0.22, respectively. This ink formulation exhibited good shear thinning properties, high thermal reversibility, and good mechanical properties. The printed products consisting of fine lines were formed with high precision and could be stacked up to 60 layers. The microstructure of the ink was a network made of a skeleton of κ -carrageenan, onto which xanthan gum, lychee pulp, and pectin were attached. Beeswax was attached to the surface of the skeleton in the form of particles (diameter of 10 μm). During the printing process, beeswax and food hydrocolloids influenced the printability of the composite lychee ink.

Key words: lychee; 3D printing; food hydrocolloids; beeswax; rheological properties

田韩, 李欣, 冯佩琪, 等. 蜂蜡-水凝胶复合型荔枝材料的 3D 打印工艺[J]. 现代食品科技, 2020, 36(8): 202-210

TIAN Han, LI Xin, FENG Pei-qi, et al. 3D printing of a composite beeswax-hydrogel lychee ink [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(8): 202-210

3D 打印技术(Three-dimensional printing), 也称为增材制造(additive manufacturing)和自由实体制造(solid freeform fabrication), 是一个新兴的数字化技术, 用于构造三维形状结构分层技术方式。近年来, 由于其独特的特征, 如定制食物结构、改变食物的质地、个性化的食品营养及融合不同种类的食品进行加

投稿日期: 2020-02-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31771980); 国家荔枝龙眼产业技术体系项目(CRAS-33); 广州市科技计划项目(201807010113)

作者简介: 田韩(1993-), 男, 硕士, 研究方向: 食品工程

通讯作者: 赵雷(1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 天然产物绿色修饰

工, 3D 打印技术已经被成功地应用于食品行业。挤压型 3D 打印技术最主要的优点可以同时利用多种食品材料完成打印成型, 因此最早被应用于食品行业^[1]。

适用于挤压型 3D 打印的“食品油墨”材料主要分成以下三类: (1) 软物质材料, 如面团、肉酱和奶酪等材料通过混合和沉积后能够形成自支撑层^[2]; (2) 低熔点材料, 如可可脂, 作为巧克力和糖果的主要组成, 由于其复杂的结晶行为, 可以形成较好的片层结构^[1,3]; (3) 凝胶型高分子溶液材料, 取决于聚合物的流变性能和凝胶的形成机理^[4,5]。关于 3D 打印的“食品油墨”材料的研究进展较快, 但大多数这些研究都集中在较为简单的或单一的油墨材料上, 对于复杂体系油

墨材料的研究鲜见报道。

荔枝作为“岭南佳果”，也是名贵的补品，有食疗两用之功。目前制约荔枝产业的主要因素是其成熟期过于集中，且果肉中多糖等营养物质含量较高不利于保藏。在荔枝加工行业中，荔枝果干具有快速、大量处理鲜果的特点，符合荔枝成熟期集中需短时间内大量处理鲜果的需要，是我国现阶段主要的荔枝加工产品，约占荔枝产量的 8~10% 左右^[6]。如何针对荔枝干产品的二次加工也逐渐受到越来越多的关注。荔枝干果肉中含有多糖、维生素和 γ -氨基丁酸等多种营养元素^[7,8]，将荔枝干与 3D 打印相结合，基于荔枝干作为 3D 打印油墨材料主要原料，充分利用其营养和功能成分的潜力，同时选择食品胶及特种油脂为配料，制备适合 3D 挤出打印的特色复合型油墨材料。

1 材料与方法

1.1 实验材料

荔枝干（井冈红糯，水分含量 24.00%），火龙果皮（广东秘宝果皮，果胶含量 14.82%）；脱色蜂蜡（含

量 $\geq 99.80\%$ ）、 κ -卡拉胶（含量 $\geq 99.00\%$ ）、黄原胶（含量 $\geq 99.00\%$ ）均购自江苏宿芊；柠檬酸、氯化钙购自山东潍坊；纯净水。

1.2 仪器与设备

SHINNOVE-E1 食品 3D 打印机，浙江长兴时印科技有限公司；Anton-paar MCR520 流变仪，奥地利 Anton-paar 股份有限公司；胶体磨，浙江昊星机械设备有限公司；冷冻干燥机，北京博医康实验仪器有限公司；打粉机，浙江林大机械有限公司；ZEISS Gemini SEM 扫描电子显微镜，德国 ZEISS 集团。

1.3 实验方法

1.3.1 荔枝果浆的制备

荔枝干去皮去核，取果肉，添加等量（ m/m ）的水分浸泡 30 min，采用胶体磨研磨两次，每次 20 min，研磨后的浆体置于 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱速冻 24 h，冷冻浓缩至水分含量为 9% 左右，备用。

1.3.2 荔枝基复合型油墨材料的制备

表 1 配料表

Table 1 List of ingredients

物料	比例/%	可溶性固形物含量 (SS) /%
荔枝果浆（水分含量 9.03%）	58.80	44.07
食品胶（卡拉胶，黄原胶）	1.50	1.50
蜂蜡	8.00	
火龙果皮粉（果胶含量 14.82%）	2.00	0.30
30%柠檬酸溶液	1.60	0.48
5%氯化钙溶液	0.40	0.02
水	27.70	
总量	100.00	
水分含量	35.00	
总 SS%		46.37

注：单因素实验食品胶添加总量不变，卡拉胶黄原胶比例分别为 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3；蜂蜡添加量（1.0、4.5、8.0、11.5、15.0 g），相对应改变荔枝浆的含量保证油墨材料的总量为 100.0 g；火龙果皮粉添加量（0.4、1.2、2.0、2.8、3.6 g），相对应改变荔枝浆的含量保证油墨材料的总量为 100.0 g。

将不同比例的卡拉胶黄原胶混合物分散溶解于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水中，配置食品胶溶液，备用；将蜂蜡在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴条件下融化，备用；红火龙果皮清洗，速冻，冷冻干燥后打粉，过 100 目筛网，取筛下物，备用。

取一定量制备好的荔枝果浆、食品胶溶液、蜂蜡火龙果皮粉在转速为 3000 r/min 的条件下分散混合 30 min，加入浓度 30% 柠檬酸溶液 1.6 g 和浓度 5% 氯化钙溶液 0.4 g，继续分散 10 min，制得油墨材料 100.0 g。具体配料表如表 1 所示。

1.3.3 流变学特性的测定

使用安东帕 MCR520 流变仪表征油墨材料的流变行为，平板测量模式（直径 25 mm，板间距 1 mm）。仪器温度设为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，样品平衡 1 min。升温-粘度测试^[5]：从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的温度变化进行，剪切速率为 2 1/s；振幅扫描测试^[9]：测试温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，角频率为 1 rad/s，应变范围为 0.01%~100%；剪切粘度测试^[5]：测试温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，剪切速率从 0.01~100 1/s 变化；温度恢复测试^[5]：用复数弹性模量 G^* ， $G^* =$

$(G^2+G'^2)^{0.5}$ 对温度 (从打印温度 45 °C 变更为室温 25 °C 时) 的依赖性进行表征。

1.3.4 微观结构的测定

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观结构^[9-12]。将冻干的油墨材料剪开, 断面用于观察。将样品置于 SEM 室中并在 5.0 kV 加速电压和 100、400× 放大倍数下观察。

1.3.5 3D 打印流程及评价

基于挤出型的 3D 打印机评估油墨材料的印刷性。用 3DS MAX 软件分别建立需要打印的一维、二维、三维五角星和松鼠模型, 用 Cura 软件切片, 模型底层厚度设定为 1.0 mm、层厚为 0.8 mm、壁厚为打印喷头孔径的 2 倍、填充密度为 100%, 将填充有油墨材料的注射器在 45 °C 的条件下温育 30 min, 打印速度为 30 mm/s, 温度为 45 °C, 喷头直径 0.8 mm, 打印室温为 25 °C。

1.3.6 统计分析

用 SPSS 统计软件分析数据, Origin 9.0 用于绘制图形和曲线拟合。

2 结果与讨论

2.1 挤出型 3D 打印复合型油墨材料的选择

挤出型 3D 打印机对食品级油墨材料的要求比较严格, 首先必须能够易于通过喷嘴的挤出, 且能达到垂挂不断丝, 同时在沉积的过程中不易发生变形, 这就要求油墨材料既要具备一定的粘度能够在沉积的过程中发生融合, 又需要具备一定的机械强度来抵抗形变。研究者们针对油墨材料的流变学特性进行了大量的研究, 也开发了一定的食品油墨材料使其具备足够的屈服应力, 使打印后的结构能够具备一定的硬度, 但是这种机械性能高的油墨材料往往伴随着高粘度和高屈服应力的现象, 这样容易导致喷嘴处堵塞的问题^[13]。因此, 为了解决这个问题, 油墨材料需要具有很强的剪切稀化性能和快速的剪切恢复性能。对于食品油墨材料, 为了适应挤出 3D 打印的要求, 仍需满足热恢复性能, 大多数油墨材料在挤出过程中会进行加热处理, 造成了喷嘴与成型平台之间的温度差, 油墨材料需要在高温挤出后, 具备良好的机械性能来抵抗温度下降造成的形变^[14]。综上所述, 挤出型 3D 打印油墨材料在打印过程中分为两个阶段, 挤出阶段和恢复阶段, 分别需要油墨材料具备强剪切稀化性能和热可逆性能^[15]。

卡拉胶是一种天然的水胶体, 是一种从赤藻属海藻中提取的硫酸阴离子多糖, 在钾离子的条件下, κ -

卡拉胶很容易形成比较坚硬的胶体, 但是脆性较大会影响其应用^[11]。黄原胶作为一种非凝胶多糖, 黄原胶的添加可以减少 κ -卡拉胶凝胶形成的浓度, 提高凝胶柔软性和味道, 同时黄原胶还会影响多糖多组分凝胶体系的保形性能^[12], 卡拉胶和黄原胶经常作为果酱的凝胶剂, 单一型水凝胶的油墨材料难以达到即具备剪切稀化又具备快速的热可逆性能。蜂蜡是由工蜂蜡腺分泌的用于建巢的复杂有机混合物, 在油脂中可作为凝胶剂制备凝胶油, 其熔点比较低且具备热可逆性, 属于低熔点 3D 打印材料。而火龙果果皮中含有大量的天然色素及果胶, 有助于改善油墨材料的品质和色泽。有基于此, 本实验拟采用荔枝、食品胶和蜂蜡等物质, 探讨适合挤出型 3D 打印的复合型油墨材料的设计。

2.2 食品胶添加比例对复合型油墨材料流变学性质及打印成型性的影响

图 1 为不同食品胶比例对 3D 打印油墨材料流变特性的影响, 其中蜂蜡和火龙果皮粉的添加量分别为 15.0 g 和 2.0 g。图 1a 反映了添加不同比例食品胶的油墨材料粘度对温度的响应, 温度从 25 °C 升至 65 °C 的过程中, 在同一温度下, 当卡拉胶:黄原胶比例是 1:3 时, 油墨材料的粘度最大, 而卡拉胶:黄原胶比例是 1:1 时, 油墨材料的粘度最小。所有油墨材料都随着温度的升高粘度降低, 主要由于加热会影响多糖凝胶的空间结构的转变及其降解。研究表明, 卡拉胶和黄原胶的粘度都具有明显的温度依赖性^[16], κ -卡拉胶的分子经充分加热后转化为随机螺旋结构, 黄原胶分子构象从有序螺旋到无序线圈变化, 同时多糖胶在高温加热过程中会发生长时间的降解, 都会导致油墨材料粘度下降。一个有趣的现象出现在当卡拉胶:黄原胶比例是 1:1 时, 在加热的过程中油墨材料的粘度最小。黄原胶本身的螺旋结构及分子间的作用力决定了其在体系中增稠的重要作用。因此, 在添加的食品胶中黄原胶的比例超过 50% 以上时 (卡拉胶:黄原胶: 1:2 和 1:3), 随着其含量的增加, 体系的粘度也上升。但是当黄原胶的比例低于 50% 时 (卡拉胶:黄原胶: 3:1 和 2:1), 随着卡拉胶的含量的增加, 体系的粘度也在上升, 由于油墨材料体系中不仅含有食品胶, 还具有蜂蜡、荔枝多糖、蛋白等物质, κ -卡拉胶中的活性位点较多, 随着其含量的提高, 与其它物质间的相互作用会增强, 也会导致体系的粘度增大。结合 3D 打印的特性, 为了避免在喷嘴处堵塞, 需要油墨材料的粘度较低, 从图 1a 中明显发现当卡拉胶:黄原胶比例是 1:1

时, 温度超过 45 °C 后, 体系的粘度低于 10^5 mPa·s, 因此可考虑选取卡拉胶:黄原胶比例是 1:1 作为主要配方, 喷嘴温度超过 45 °C。

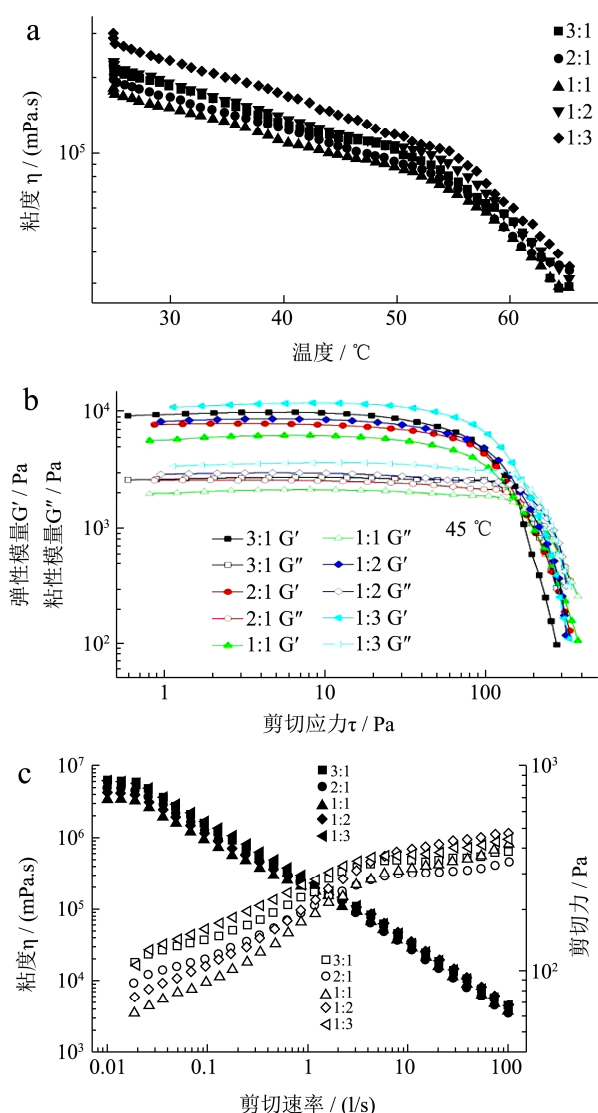


图 1 不同食品胶比例对油墨材料流变学特性的影响

Fig.1 Dynamic rheological behavior of ink by the different of hydrocolloid ratio

注: a: 温度与粘度的关联; b: 剪切应力与粘弹模量的关联; c: 剪切速率与粘度的关联。

图 1b 为不同食品胶比例下油墨材料粘弹模量与剪切应力的关联。油墨材料屈服应力定义为弹性模量 (G') 和粘性模量 (G'') 的交叉点^[17]。屈服应力可以反映了油墨材料的机械强度, 因为它对于打印后期叠层过程也会具有一定的影响, 同时屈服应力对油墨材料的挤出性能至关重要, 它可以理解为使油墨材料流动所需施加的最小力^[18]。不同食品胶比例下油墨材料的屈服应力如表 2 所示, 在环境温度为 45 °C 时, 随着黄原胶比例的增加, 屈服应力随之增大, 当卡拉胶和黄原胶的比例为 1:3 时, 屈服应力达到最大值 266.96

Pa, 说明促使油墨材料流动需要施加较大的挤出力。屈服力的增加与黄原胶含量的增加密切相关, 增加黄原胶的浓度提高了其聚集速率, 从而增加了屈服应力和粘度^[5]。当然屈服应力也不是越小越好, 过低不利于油墨材料的保存和运输, 屈服应力过大则不利于油墨材料的挤出。因此, 在 45 °C 卡拉胶和黄原胶的比例为 1:1 时, 屈服应力为 206.99 Pa。

图 1c 为不同食品胶比例对油墨材料粘度与剪切速度的关联。油墨材料在打印过程中, 当克服了屈服应力之后, 保持油墨材料连续流动所需的压力取决于油墨材料体系的粘度和剪切稀化的性能。常用于流体剪切稀化的幂律模型 $\eta = K\dot{\gamma}^{(n-1)}$ 。其中 η 为粘度, K 为粘稠指数, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, n 为流动指数可以用来描述流体的剪切稀化、增稠或者保持牛顿流体^[19]。当 $n < 1$ 时, 说明流体剪切稀化, 且 n 越小, 表明流体的剪切稀化的程度越高。

油墨材料剪切稀化的行为可以通过幂律模型将图 1c 中的数据进行拟合, 得到 K 和 n (表 2), 可以更加清晰的描述油墨材料的流动特性。从表中可以看出, 当卡拉胶的比例偏高和黄原胶比例偏高时 (卡拉胶:黄原胶: 3:1 和 1:3), K 值都比较大, 分别达到 2.11 和 2.31×10^5 Pa·sⁿ, 而当卡拉胶:黄原胶为 1:1, K 值最小为 1.91×10^5 Pa·sⁿ, 这与图 1a 的粘度的结论一致。所有油墨材料的 n 值都小于 1, 说明所有的油墨材料都表现出剪切变稀的特性, 随着剪切速率的增加, 粘度降低, 剪切应力增加。而当卡拉胶:黄原胶为 1:1, n 值最大, 说明与其它食品胶比例相比其剪切稀化的能力较弱, κ -卡拉胶和黄原胶溶液都呈现较好的假塑性行为^[20], 因此改变两者的比例, 都会提升油墨材料的剪切稀化的性能。

表 2 不同食品胶比例下油墨材料的屈服应力、粘稠指数 (K)、流动指数 (n)

Table 2 Yield stress, viscosity index (K), flow index (n) of different ink

卡拉胶:黄原胶	屈服应力/Pa	$K/(\times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n)$	n	R^2
3:1	239.99	2.11	0.17	0.991
2:1	212.02	1.97	0.20	0.991
1:1	206.99	1.91	0.29	0.992
1:2	243.76	1.91	0.28	0.991
1:3	266.96	2.31	0.20	0.988

对不同比例食品胶的打印效果进行评价, 图 2 为不同食品胶比例下打印出来的一维、二维和三维的图形。一维图形中, I 和 V 的线条相对比较粗糙, 而 IV 则是有断裂的现象产生, II 则是部分位置的线条出现粗糙的现象, III 的打印效果最好, 线条粗细均匀, 且

没有断裂现象。二维图形中, I、II、IV和V中均出现未打印覆盖的地方, 而III的效果较好, 覆盖均匀。三维图形中, III的打印效果最好, 连续多层(16层)的负载下也能保持良好的形状, 这一般水凝胶油墨材料难以达到的, 相比之下, I和V在打印过程中发生了明显的变形, 五角形的边角都发生位移。不同的打印效果与复合型油墨材料本身的特性有关, 尤其是屈服应力和 K 值, 与表2相结合, I和V具有较大的 K 值, 屈服应力也较高, 屈服应力对于使油墨材料能够从狭窄的开口挤出非常重要, 因为它反映了启动油墨材料流动所需的最小压力, 低于这个压力, 油墨材料就会表现出更多的固态而不是液态的行为。除非驱动压力大于屈服应力, 否则油墨材料无法挤出, 而高 K 值也会对保持油墨材料的流动产生不利影响, 导致其挤压性较差。

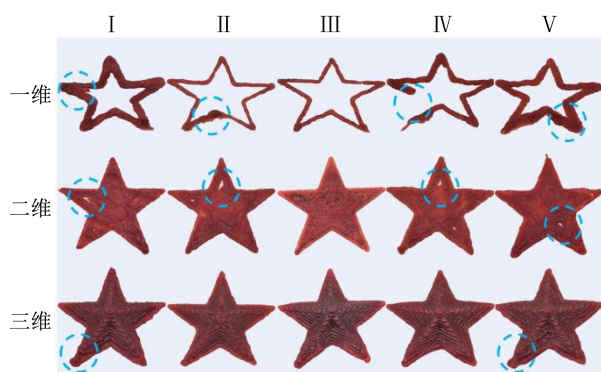


图2 不同食品胶比例对打印效果的影响

Fig.2 The printing performance of different ink

注: I, 卡拉胶:黄原胶: 3:1; II, 卡拉胶:黄原胶: 2:1; III, 卡拉胶:黄原胶: 1:1; IV, 卡拉胶:黄原胶: 1:2; V, 卡拉胶:黄原胶: 1:3。

2.3 蜂蜡对复合型油墨材料流变学性质及打印成型性的影响

单一的水凝胶型油墨材料很难达到食品中复杂体系下3D打印的效果, 因此, 选取蜂蜡这种低熔点的材料作为添加剂, 讨论对油墨材料特性的影响。图3为不同蜂蜡的添加量对油墨材料流变学特性的影响, 油墨材料中食品胶添加量1.5g(卡拉胶:黄原胶, 1:1), 火龙果皮粉添加量2.0g。

图3a为不同蜂蜡添加量对油墨材料粘度的响应, 当温度低于60℃时, 随着蜂蜡添加量的增加, 油墨材料的粘度也随之增加, 但当温度高于60℃后, 正好相反, 蜂蜡添加越多, 粘度反而越低。这与蜂蜡自身的特性有关, 蜂蜡是一种复杂有机混合物, 其主要成分有游离脂肪酸、游离脂肪醇和碳水化合物等^[21],

常温下为固态, 其熔点较低, 通常在62~67℃, 蜂蜡的低熔点可以降低油相的粘度。因此, 在低于蜂蜡熔点的温度下, 添加蜂蜡增加油墨材料的粘度, 而当温度高于60℃后, 融化后的蜂蜡其粘度降低, 从而影响油墨材料的粘度。这与朱小勇等研究不同凝胶油的物化性质结果类似, 当温度升高后蜡质颗粒融化油分子布朗运动增加, 分子流动阻力减小, 使得粘度迅速减小^[22]。

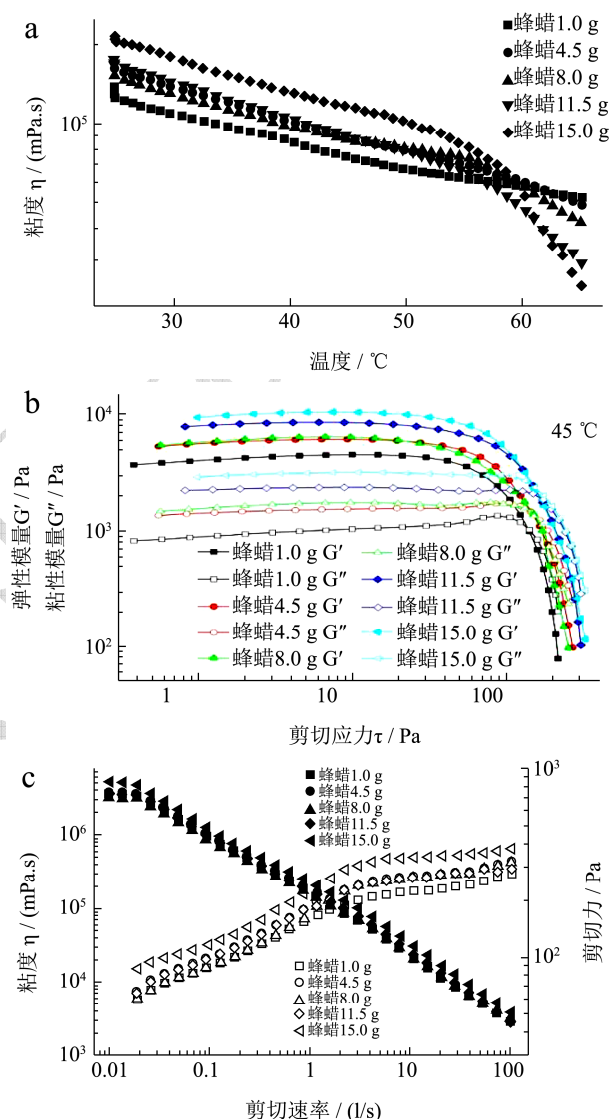


图3 不同蜂蜡的添加量对油墨材料流变学特性的影响

Fig.3 Dynamic rheological behavior of ink by the different amount of beeswax

注: a: 温度与粘度的关联; b: 剪切应力与粘弹模量的关联; c: 剪切速率与粘度的关联。

图3b为不同蜂蜡添加量下油墨材料粘弹模量与剪切应力的关联, 明确其不同油墨材料的屈服应力如表3, 在45℃条件下, 屈服应力也随着蜂蜡的添加量的增加而增大, 说明该温度下没有达到蜂蜡的融化温度, 蜂蜡仍以固态存在, 因此屈服力的大小与蜂蜡的

添加量呈正相关。刘怡真等发现增加蜂蜡的含量同样会增加芝麻酱复合材料的稳定性^[23]。图 3c 为不同蜂蜡的添加量对油墨材料粘度与剪切速度的关联,采用幂律模型计算 K 值与 n 值,如表 3 所示,随着蜂蜡添加量的增大,油墨材料的 K 值也在增大,当蜂蜡添加量达到 15.0 g 时, K 值最大为 $1.91 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$,这与油墨材料在低于 60 °C 的粘度的结论相一致。同时所有的 n 值都小于 1,也说明所有的油墨材料都表现出剪切变稀的特性。从油墨材料的流变学特性来看,蜂蜡的添加量在 4.5 g 到 11.5 g 之间,油墨材料的屈服应力都不太大,同时考虑蜂蜡作为一种固态油脂,其在常温下与水不能互溶,因此过多的添加会影响油墨材料的口感。

表 3 不同蜂蜡添加量油墨材料的屈服应力、粘稠指数 (K)、流动指数 (n)

Table 3 Yield stress, viscosity index (K), flow index (n) of different ink

蜂蜡/g	屈服应力/Pa	$K/(\times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n)$	n	R^2
1.0	166.7	1.35	0.20	0.995
4.5	179.93	1.67	0.21	0.993
8.0	187.55	1.74	0.22	0.988
11.5	199.62	1.80	0.21	0.988
15.0	206.99	1.91	0.29	0.992

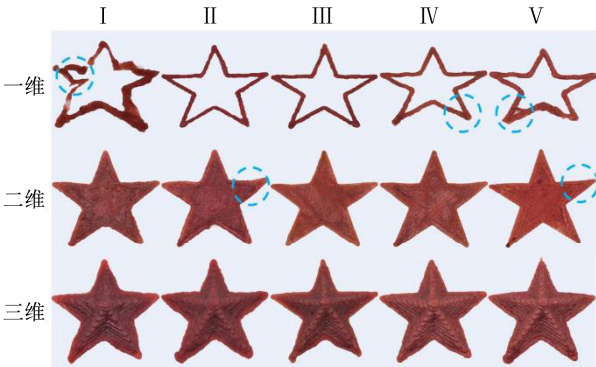


图 4 不同蜂蜡添加量对打印效果的影响

Fig.4 The printing performance of the different ink

注: I, 蜂蜡 1.0 g; II, 蜂蜡 4.5 g; III, 蜂蜡 8.0 g; IV, 蜂蜡 11.5 g; V, 蜂蜡 15.0 g。

对添加不同蜂蜡油墨材料的打印效果进行评价,图 4 为不同蜂蜡添加量下打印出来的一维、二维和三维的图形。一维图形中, I 中出现断裂的线条, IV 和 V 的边缘部分比较粗糙;二维图形中, II 和 V 中五角星的边沿位置出现了弯曲现象;三维图形中, I、II 和 V 都出现了一定的塌陷的部分,而相对来说 III 的效果较好,连续打印 16 层后形貌保持的较好。因此蜂蜡的添加量选取 8.0 g。

2.4 火龙果皮粉添加量对复合型油墨材料流变学性质的影响

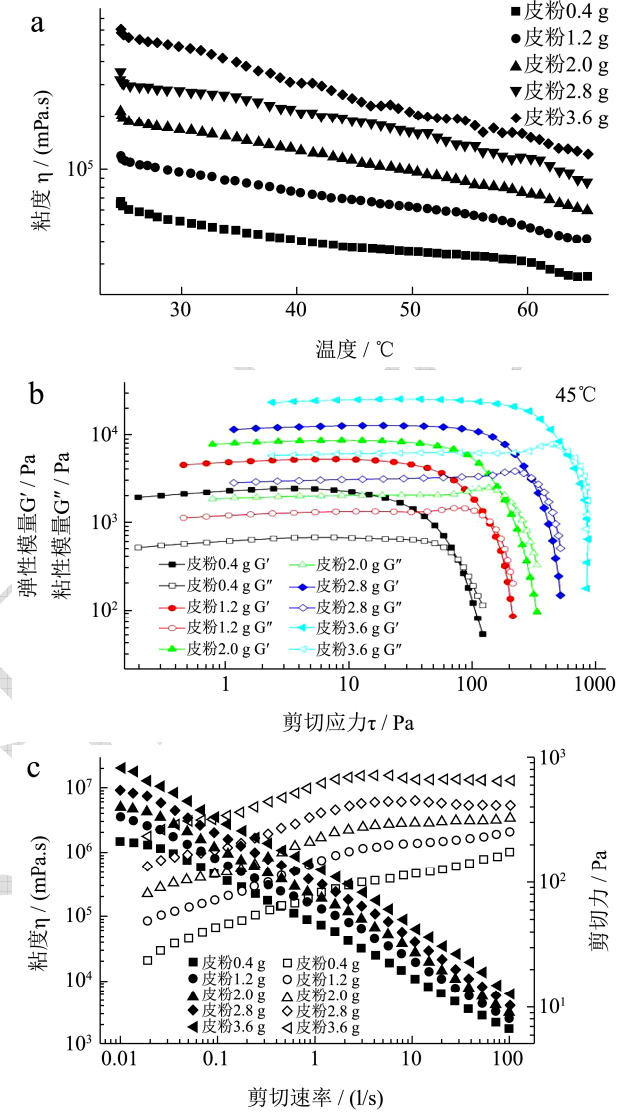


图 5 不同火龙果皮粉的添加量对油墨材料流变学特性的影响
Fig.5 Effect of different amount of Hylocereus undatus powder on the rheological properties of ink

注: a: 温度与粘度的关联, b: 剪切应力与粘弹模量的关联, c: 剪切速率与粘度的关联。

火龙果果皮中含有大量的天然色素及果胶,有助于改善油墨材料的品质和色泽。图 5 是不同火龙果皮粉添加量对油墨材料流变学特性的影响,油墨材料中食品胶添加量 1.5 g (卡拉胶:黄原胶, 1:1),蜂蜡添加量 8.0 g。图 5a 不同火龙果皮粉添加量对油墨材料粘度的响应,油墨材料的粘度与火龙果皮粉的添加量呈正相关,这主要和火龙果皮粉中果胶有关,作为一种亲水胶,主要成分半乳糖醛酸具有凝胶和增稠效果,

因此随着果胶含量的增加,油墨材料的粘度呈现增加的趋势,这与刘英等报道的火龙果皮果胶在食品中应用的性质一致^[24]。图 5b 为不同火龙果皮粉添加量下油墨材料的粘弹模量与剪切应力的关联。计算其屈服应力如表 4 所示,油墨材料的屈服应力随着火龙果皮粉添加量的增加而增大,当火龙果皮粉添加 3.6 g 时,屈服应力达到最大 514.03 Pa,说明促使油墨材料流动需要相对较大的挤出力。图 5c 为油墨材料粘度和剪切速率的关联,结合表 4 可以明确其 K 值和 n 值, K 值随着火龙果皮粉添加量的增加而增大,这和粘度的结论相一致,所有油墨材料的 n 值均小于 1,说明油墨材料具有剪切稀化的性能。结合不同油墨材料的屈服应力值,当火龙果皮粉的含量在 1.2 到 2.8 g 之间屈服应力不大且 K 值较小,在允许的范围之内。

表 4 不同火龙果皮粉油墨材料的屈服应力、粘稠指数 (K)、流动指数 (n)

Table 4 Yield stress, viscosity index (K), flow index (n) of

different ink

火龙果皮粉/g	屈服应力/Pa	$K/(\times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n)$	n	R^2
0.4	81.33	0.67	0.24	0.991
1.2	139.94	1.15	0.24	0.981
2.0	187.55	1.74	0.22	0.988
2.8	306.15	2.71	0.19	0.982
3.6	514.03	4.66	0.16	0.990

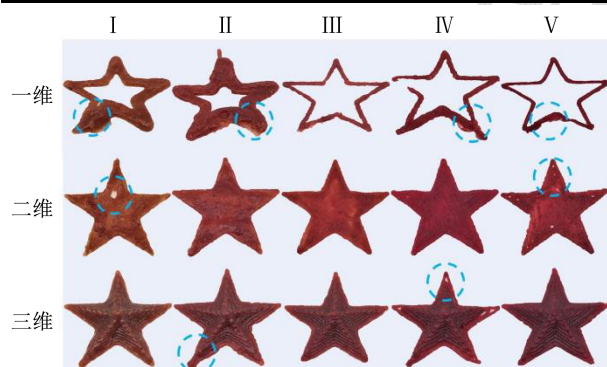


图 6 不同火龙果皮粉添加量对打印效果的影响

Fig.6 The effect of different amount of Hylocereus undatus powder on Printing

注: I, 皮粉 0.4 g; II, 皮粉 1.2 g; III, 皮粉 2.0 g; IV, 皮粉 2.8 g; V, 皮粉 3.6 g。

图 6 为不同火龙果皮粉添加下打印出来的一维、二维和三维的图形。火龙果皮中除了含有大量的果胶以外,还有丰富的天然色素,尤其是甜菜红素,有助于改善产品的色泽,作为添加剂在油墨材料中有一定的作用。一维图形中, I 和 II 中的线条粗细程度无法均匀控制,线条比较粗糙, IV 中出现了断裂的现象, V 的部分线条不能准确的打印, III 的效果相对较好;

二维图形中, I 和 V 中都出现了未能打印均匀的现象;三维图形中, II 出现了一定的塌陷的部分, IV 出现了未能完全覆盖的现象,而相对来说 III 的效果较好,连续打印 16 层后形貌保持的较好,且颜色偏红。因此火龙果皮粉的添加量选择 2.0 g。

2.5 复合型油墨材料打印成形性的探讨

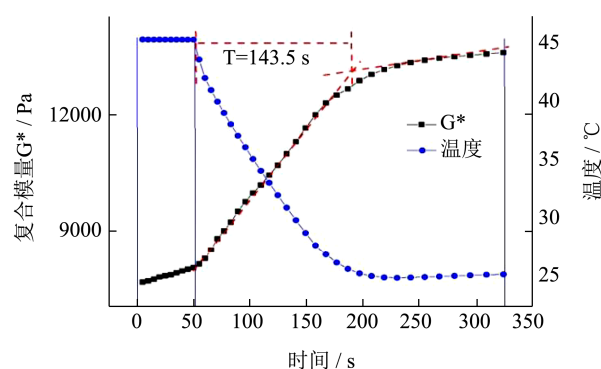


图 7 降温过程中 G^* 的变化

Fig.7 Changes in G^* During Cooling

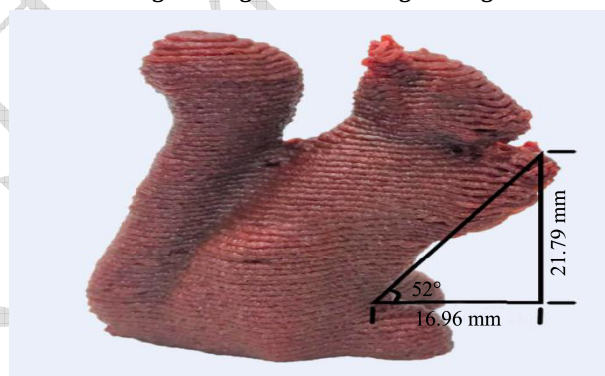


图 8 荔枝基复合型油墨材料的打印产品图

Fig.8 Composite lychee ink print product diagram

在确立了最佳的油墨材料配方的基础之上(卡拉胶:黄原胶: 1:1, 蜂蜡添加量: 8.0 g, 火龙果皮粉添加量 2.0 g),模拟 3D 打印过程中,油墨材料从喷嘴腔温度(45 °C)到室温(25 °C)的过程中,温度对油墨材料的胶凝动力学的影响。将油墨材料在打印温度(45 °C)的条件下放置 50 s,模拟喷嘴温度,然后降温至室温记录油墨材料的凝胶行为。复合模量 (G^*) 提供了一个油墨材料整体的抗变形阻力^[5]。油墨材料在 45 °C 条件下稳定 50 s 后,随着温度的降低, G^* 发生了显著的增大,说明油墨材料产生了一定的变形从而抗变形阻力才会增大。在 3D 打印过程中,希望从喷嘴挤出后的油墨材料迅速凝胶化以达到平衡状态,从图 7 中可以看出油墨材料随温度的下降达到平衡所需的时间,首先分别对油墨材料在室温下 G^* 的上升曲线和稳定曲线取切线,两条切线的交汇点,从降温开始到交汇点的时间记为油墨材料稳定化时间 (T)。

稳定化时间的长短对挤出长丝和最终打印产品的品质非常重要,如果 T 太大,则说明油墨材料在短时间内无法达到足够的机械强度,必然会造成打印丝的断裂及成型过程中的变形问题。因此,在最佳的打印条件下, T 为 143.5 s。

采用最佳条件制备的油墨材料来打印较为复杂三维产品,如图8所示,打印动物松鼠,可以发现打印的产品色泽均匀、层次分明、精度较高。在打印这种高立体结构的产品时,能够与较早的印刷层熔合,保持印刷形状的稳定,无坍塌现象出现,机械强度高。打印松鼠的层高可达到60层,尤其是松鼠上半身手部悬空,未加支撑,测量手部伸出高度为21.79 mm,手部伸出长度为16.96 mm,在未加支撑的条件下,产品基本能承接倾斜角度约为 52° 的重量,说明复合型油墨材料具备很好的机械强度和热可逆性,打印的产品自立承受性能好。

2.6 复合型油墨材料微观结构的探讨

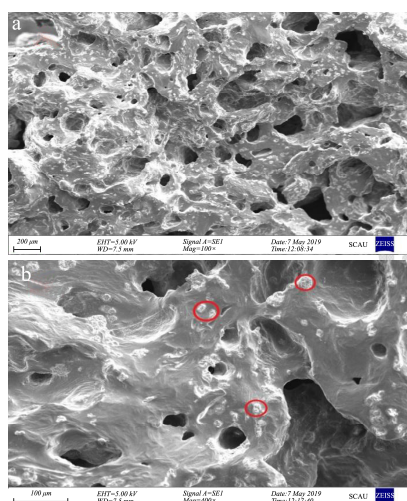


图9 荔枝基复合型油墨材料的扫描电镜图

Fig.9 SEM image of compound Litchi Ink

注:(a: 100倍; b: 400倍)。

图9为复合型油墨材料的扫描电镜图谱,a为放大100倍的横断面扫描电镜图,从图中明显看出油墨材料内部以网络状呈现,网孔大小相对较为均一,孔径较小,大部分在 $100\mu\text{m}$ 以下,但是表面不太光滑,有部分白色点状物存在,且主要依附在网络的骨架之上。将其进一步放大至400倍(b),可以看到骨架上依附一定量的球状颗粒,颗粒之间约在 $10\mu\text{m}$ 左右,相对比较分散。构成网络状骨架主要是 κ -卡拉胶,作为一种水凝胶在低温下形成凝胶,该油墨材料体系中其到骨架支撑的作用,而黄原胶和荔枝果肉中的其他物质则依附在卡拉胶的骨架之上,黄原胶与卡拉胶的相互作用对凝胶网络结构则有加固作用,形成混合型

凝胶。白色的颗粒主要是加入的蜂蜡,在低于 60°C 的温度下,蜂蜡以固态存在,且不溶于水,因此以颗粒状附着在凝胶的骨架之上^[25]。在3D打印过程中,随着温度的升高,蜂蜡逐渐融化后,会对油墨材料的流变学产生影响。

3 结论

本实验以荔枝干、食品胶(κ -卡拉胶和黄原胶)、蜂蜡和火龙果皮为原料,制备适合3D打印的复合型油墨材料。研究结果表明以食品胶(κ -卡拉胶、黄原胶和果胶)的凝胶型材料复合蜂蜡的低熔点性材料,与荔枝果浆制备的油墨材料具备较好的剪切稀化性能、热可逆性和机械性能。在打印一维、二维、三维产品时,打印的丝线均匀、精度高、色泽均一,打印复杂形状的产品,能承接倾斜角度约为 52° 的重量,稳定性好。其微观结构呈现网络状结构,以水凝胶为主的 κ -卡拉胶提供了主要的网络骨架,黄原胶和其他物质会附着在此骨架上形成凝胶体系,蜂蜡在常温下以颗粒状附着在表面,在打印过程中与胶体共同作用于油墨材料,促使其达到较好的热可逆性和机械性能。

参考文献

- [1] Lanaro M, Forrestal D P, Scheurer S, et al. 3D printing complex chocolate objects: Platform design, optimization and evaluation [J]. Journal of Food Engineering, 2017, 215: 13-22
- [2] Godoi F C, Prakash S, Bhandari B R. 3D printing technologies applied for food design: status and prospects [J]. Journal of Food Engineering, 2016, 179: 44-54
- [3] Mantihal S, Prakash S, Godoi F C, et al. Optimization of chocolate 3D printing by correlating thermal and flow properties with 3D structure modeling [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2017, 44: 21-29
- [4] Vancauwenberghe V, Delele M A, Vanbiervliet J, et al. Model-based design and validation of food texture of 3D printed pectin-based food simulants [J]. Journal of Food Engineering, 2018, 231: 72-82
- [5] Liu Z, Bhandari B, Prakash S, et al. Linking rheology and printability of a multicomponent gel system of carrageenan-xanthan-starch in extrusion based additive manufacturing [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 413-424
- [6] 陈厚彬,欧良喜,李建国,等.新中国果树科学研究70年-荔枝[J].果树学报,2019,36(10):1399-1413
- CHEN Hou-bin, OU Liang-xi, LI Jian-guo, et al. 70 years of scientific research on fruit trees in New China [J]. Journal of Fruit Trees, 2019, 36(10): 1399-1413

- [7] Zhou M, Ndeurumio K H, Zhao L, et al. Impact of precooling and controlled-atmosphere storage on γ -aminobutyric acid (GABA) accumulation in longan (*Dimocarpus longan* Lour.) fruit [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(33): 6443-6450
- [8] Kessy H N, Wang K, Zhao L, et al. Enrichment and biotransformation of phenolic compounds from litchi pericarps with angiotensin I-converting enzyme (ACE) inhibition activity [J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 87: 301-309
- [9] Yang F, Zhang M, Bhandari B, et al. Investigation on lemon juice gel as food material for 3D printing and optimization of printing parameters [J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 87: 67-76
- [10] Liu Z, Bhandari B, Prakash S, et al. Creation of internal structure of mashed potato construct by 3D printing and its textural properties [J]. Food Research International, 2018, 111: 534-543
- [11] 王婷,王凯,胡卓炎,等.冻融冻藏过程中 κ -卡拉胶对面筋蛋白流变学特性及微观结构的影响[J].现代食品科技,2017, 33(11):31-37
WANG Ting, WANG Kai, HU Zhuo-yan, et al. Influence of rheological properties and microstructure of fascioproten on the opposite side of κ -carrageenan during freeze-thaw storage [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(11): 31-37
- [12] Li J, Yang Y, Su Y, et al. Phase separation in ternary composite cold-set gel of egg yolk/ κ -carrageenan/xanthan: Study on rheological and proton mobility properties [J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 116: 108497
- [13] Liu Z, Zhang M, Bhandari B, et al. 3D printing: printing precision and application in food sector [J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 69: 83-94
- [14] Dankar I, Haddarah A, Omar F E, et al. 3D printing technology: the new era for food customization and elaboration [J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 75: 231-242
- [15] Pérez B, Nykvist H, Brøgger A F, et al. Impact of macronutrients printability and 3D-printer parameters on 3D-food printing: a review [J]. Food Chemistry, 2019, 287: 249-257
- [16] Russ N, Zielbauer B I, Ghebremedhin M, et al. Pre-gelatinized tapioca starch and its mixtures with xanthan gum and ι -carrageenan [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 56: 180-188
- [17] Wilson S A, Cross L M, Peak C W, et al. Shear-thinning and thermo-reversible nanoengineered inks for 3D bioprinting [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(50): 43449-43458
- [18] Paxton N, Smolan W, Böck T, et al. Proposal to assess printability of bioinks for extrusion-based bioprinting and evaluation of rheological properties governing bioprintability [J]. Biofabrication, 2017, 9(4): 044107
- [19] Sweeney M, Campbell L L, Hanson J, et al. Characterizing the feasibility of processing wet granular materials to improve rheology for 3D printing [J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(22): 13040-13053
- [20] Yang Z, Yang H, Yang H. Effects of sucrose addition on the rheology and microstructure of κ -carrageenan gel [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 75: 164-173
- [21] 张琳,肖建辉,涂瑾,等.利用蜂蜡制备菜籽油基凝胶油的研究[J].中国油脂,2019,44(2):123-126
ZHANG Lin, XIAO Jian-hui, TU Jin, et al. Preparation of rapeseed oil-based gel oil with beeswax [J]. China Oils and Fats, 2019, 44(2): 123-126
- [22] 朱小勇,孟宗,李进伟,等.凝胶剂种类对凝胶油物性及结晶形态的影响[J].中国粮油学报,2013,28(10):37-43
ZHU Xiao-yong, MENG Zong, LI Jin-wei, et al. Effect of GEL agent types on physical properties and crystalline morphology of gel oil [J]. Chinese Journal of Grain and Oil, 2013, 28(10): 37-43
- [23] 刘怡真,马传国,李婕妤.不同凝胶剂对芝麻酱稳定性的影响[J].食品科学,2019,40(12):70-77
LIU Yi-zhen, MA Chuan-guo, LI Jie-yu. Effect of different gelators on the stability of sesame paste [J]. Food Science, 2019, 40(12): 70-77
- [24] 刘英,邱逸凡,许希贤.果胶研究和应用进展[J].现代食品, 2019,24:17-20
LIU Ying, QIU Yi-fan, XU Xi-xian. Progress in research and application of pectin [J]. Modern Food, 2019, 24: 17-20
- [25] Jana S, Martini S. Physical characterization of crystalline networks formed by binary blends of waxes in soybean oil [J]. Food Research International, 2016, 89: 245-253