

钟启明, 张佳雨, 郭城, 等. 海藻酸钠水凝胶 3D 打印效果和流变特征及其相关性分析 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(23): 21–28.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030162

ZHONG Qiming, ZHANG Jiayu, GUO Cheng, et al. Correlation Analysis of 3D Printability and Rheological Properties of Sodium Alginate Hydrogels[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(23): 21–28. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030162

· 未来食品 ·

海藻酸钠水凝胶 3D 打印效果和流变特征及其相关性分析

钟启明¹, 张佳雨¹, 郭城¹, 杨国燕¹, 贾喜午¹, 刘玉彪², 金伟平^{1,*}

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 湖北武汉 430000;

2. 武汉中粮科技食品有限公司, 湖北武汉 431400)

摘要: 本研究以钙离子诱导海藻酸钠水凝胶为模型, 通过稳态剪切、形变扫描、屈服应力等流变学测试, 辅以水合分布特征分析海藻酸钠水凝胶网络结构, 综合 3D 打印产品的形态与 Micro-CT 微结构, 经 Spearman 相关性系数分析, 建立流变参数与 3D 打印效果之间的关联性。结果表明, 当固定海藻酸钠与 Ca^{2+} 质量分数比为 24:1, 海藻酸钠浓度为 4.5% 时, 凝胶 3D 打印产品形态评分最佳, 层纹结构清晰, 孔隙率为 12.21%。此时凝胶的流变特征参数 K 、 η_1 、 G' 、 G'' 、 τ_0 和 τ_y 分别为 255.1 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$, 2740 $\text{Pa}\cdot\text{s}$, 3509 Pa, 673.2 Pa, 261.4 Pa 和 51.62 Pa; 凝胶网络内部以毛细管水 (约 99.20%) 为主, 表现出强持水力。相关性分析结果表明, 凝胶打印挤出流畅性与粘度特性 (K , η_1 和 G'') 呈负相关, 相关系数为 -0.577, 而产品的自支撑能力与弹性模量和应力特征值 (G' 、 τ_0 和 τ_y) 呈显著正相关 ($P < 0.05$)。

关键词: 3D 打印, 海藻酸钠, 水凝胶, 流变学, 相关性分析

中图分类号: TS207.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)23-0021-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030162



本文网刊:

Correlation Analysis of 3D Printability and Rheological Properties of Sodium Alginate Hydrogels

ZHONG Qiming¹, ZHANG Jiayu¹, GUO Cheng¹, YANG Guoyan¹, JIA Xiwu¹, LIU Yubiao², JIN Weiping^{1,*}

(1. College of Food Science and Technology, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430000, China;

2. Wuhan COFCO Co., Ltd., Wuhan 431400, China)

Abstract: In this study, Ca^{2+} -induced sodium alginate hydrogel was used as a model. The rheological properties were measured via steady-state shear, oscillation strain sweep, and yield stress. The network of sodium alginate hydrogels was analyzed using water distribution and rheological parameters. After a comprehensive analysis of the morphology and Micro-CT structure of 3D printing products, the mathematical relationship between rheological parameters and 3D printing effect was established using the Spearman's correlation analysis. The results showed that the highest score of 3D printing product was prepared at the mass ratio of SA to Ca^{2+} at 24:1 and the concentration of SA at 4.5%. At the same time, the filament structure of 3D printing product was fine and the porosity was 12.21%. Rheological parameters of K , η_1 , G' , G'' , τ_0 and τ_y were 255.1 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$, 2740 $\text{Pa}\cdot\text{s}$, 3509 Pa, 673.2 Pa, 261.4 Pa, and 51.62 Pa, respectively. The capillary water (about 99.20%) was dominant in the gel network, showing strong water holding capacity of hydrogel. Results of correlation analysis showed that the viscosity properties (K , η_1 , and G'') were negatively correlated with the extrudability, and the correlation coefficient was -0.577. The self-supporting capacity of the 3D printing product was positively correlated with the elastic modulus and stress (G' , τ_0 , and τ_y) ($P < 0.05$).

收稿日期: 2023-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (32072152)。

作者简介: 钟启明 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 3D 打印食品, E-mail: kalimba984228@foxmail.com。

* 通信作者: 金伟平 (1988-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品生物大分子, E-mail: jwpacademic@outlook.com。

Key words: 3D printing; sodium alginate; hydrogel; rheology; correlation analysis

自 2006 年康奈尔大学研究人员首次报道 3D 打印巧克力之后, 3D 打印技术逐步成为食品制造新热点。3D 打印无需模具就能实现个性化造型, 并针对不同人群精准定制营养成分, 提升食品附加值^[1]。目前, 大多数桌面级食品打印机都是在 RepRap prototype 基础上演变而来的挤出式打印机, 根据食品原料的特点, 挤出工艺主要分为常温挤出型和热熔挤出再冷却成型^[2-3]。对于常温挤出式 3D 打印, 可印材料需要具备流畅的挤出流畅度与成型后充足的自支撑能力, 这些特征与样品凝胶微观网络结构的解离与重组密切相关。理论上, 流畅的挤出性要求流体在受到外力时, 凝胶网络结构被暂时破坏, 体系粘度下降且能顺利通过针孔; 而稳定的自支撑性则需要流体在外力撤销后, 凝胶网络能快速重建, 恢复一定的弹性和强度^[4-5]。这两点在凝胶网络强度上要求虽存在矛盾, 但都与食品材料的流变学特性密切相关。例如 Azarmidokht 等^[6]研究发现当动态应变扫描的相位角为 3~15°, 松弛指数为 0.03~0.13 的亲水胶体凝胶在理论上可获得良好的打印效果。Chen 等^[7]研究发现随着含水量的增加, 鱼糜凝胶的复合模量和自支撑能力持续增加, 而 Ostwald Power Law 拟合的流动指数 n 和挤出流畅度随之下降。Ji 等^[8]研究了六种谷物淀粉凝胶的 3D 打印效果, 结果发现淀粉分子的流体动力学半径与打印产品外壁的高度呈显著($P<0.05$)负相关, 淀粉分子聚合度为 100~1000 支链的含量与成品填充区高度呈显著($P<0.05$)正相关, 聚合度为 5000~20000 支链的含量与成品的质构回复性呈显著正相关($P<0.05$)。综上所述, 诸多研究在尝试建立流变学参数与 3D 打印效果之间的关联, 但由于体系成分复杂, 很难得到精确的数学关系, 无法充分支撑食品凝胶材料的快速筛选。

海藻酸钠(sodium alginate, SA)是一种从海洋褐藻中提取的高分子糖醛酸盐, 主链由 1,4- β -D-甘露糖(mannuronic, M)和 α -L-古洛糖醛酸(guluronic acid, G)连续或交替排列组成。海藻酸钠在遇到二价阳离子, 尤其是 Ca^{2+} 时会迅速凝胶, 在 3D 打印食品和生物材料方面多有应用^[9-10]。Liu 等^[11]将海藻酸钠加入米粉中, 制成的米糊具有良好的室温挤出式 3D 打印效果, 且在蒸煮后基本能够保持原状。Timilehin 等^[12]制备了海藻酸钠凝胶和豌豆蛋白糊, 两者按质量比 8:2 混合制得的凝胶也能取得较好的挤出式打印效果, 为 3D 打印多糖蛋白混合凝胶提供技术支撑。Kuo 等^[13]通过调节明胶和 SA 的比例以及混合物总浓度来改善打印效果, 结果发现当明胶/SA=2:1 且总浓度为 3% 时, 制成的共混凝胶具有良好的挤出性、成型性和最高的孔隙率, 能包埋更多生物活性物质。Park 等^[14]将胡萝卜愈伤组织和 4% 的海藻酸钠按质量比 1:2~1:1 混合, 将植物组织再生和食品 3D

打印技术结合, 制造了具有独特层纹的植物性食品。由此可见, 海藻酸钠凝胶速度快、成胶体系成分简单、凝胶参数易调节是其成为良好 3D 打印可印油墨的潜在优势, 也利于建立明确的流变学参数与 3D 打印效果之间的数学关系。

本论文将固定海藻酸钠/钙离子比例, 改变海藻酸钠浓度制备系列水凝胶, 依次考察凝胶的流变学参数, 如稳态剪切、形变扫描、屈服应力等, 结合水合特征分析打印海藻酸钠分子网络结构变化, 通过外观形态评分、模型尺寸匹配度及 Micro-CT 微结构观察评估打印效果, 然后用 Spearman's 模型分析相关性系数, 对海藻酸钠凝胶流变学特性和打印效果之间进行数学关联, 为今后食品工业中依据流变学结果快速筛选可印食材提供一定的理论支撑, 提升加工效率。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

海藻酸钠 试剂纯, 上海麦克林(Macklin)生化科技有限公司, 重均分子量 6.25×10^5 Da, 其中钙元素含量为 4.42%。

Milli-Q Advantage A10 超纯水系统(超纯水电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 美国密理博(Millipore)公司; Foodbot D2 食品双喷头挤出式 3D 打印机 杭州时印科技(Shinnove)有限公司; Kinexus Pro+多功能旋转剪切流变仪(配有 Rspace v2.0 控制软件) 英国马尔文(Malvern)公司; NMI20-040V LF-NMR 分析仪(永磁体主频率 20 MHz) 上海纽迈(Niumag)电子科技有限公司; NAOMI SMART-3D-CT-L 扫描仪(配有 RF-viewer 控制软件) 天津三英仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 海藻酸钠凝胶样品的制备 称取 2.0~5.0 g 含钙海藻酸钠粉末, 缓慢连续加入至 100 mL 超纯水中, 室温下采用 300 r/min 机械搅拌 10 min, 得到均匀且透明的水凝胶, 根据海藻酸钠添加量计算浓度依次为 2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5% 和 5.0%。

1.2.2 挤出式 3D 打印 打印流程分为三步: 建模、切片和打印。首先, 使用 Rhinoero v5.0 创建实体功能, 设计一个内径 24 mm、外径 40 mm、高度为 25 mm 的圆管模型, 导出 STL 文件。然后载入切片管理软件 Repetier-Host v1.3.5(内置 Slic3r 切片软件), 切片层高为 1 mm、打印移速为 15 mm/s、夹层填充为同心圆圈, 挤出线宽自适应, 其余参数均为默认值, 切片分析后, 预览打印轨迹, 即每层挤出 11 个同心圆圈, 共计 25 层, 打印耗时 25 min; 导出为 gcode 文件。最后选择 Foodbot 打印机配套的 0.84 mm 内径喷嘴, 考虑到凝胶丝的挤出胀大和卷绳效应, 在打印平台上方 1 mm 处(定义为 $Z=0$ 平面)开始打印^[15]。打

印全程在室温条件进行。

1.2.3 流变学性能测试

1.2.3.1 稳态剪切测试 参考 Gaynor 等^[16]的方法, 选择 40 mm 直径, 底角 4° 的椎板探头进行稳态剪切测试, 间隙设置为 149 μm 。上样后加盖保护套, 避免水分蒸发。测试在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下均匀预热 5 min, 剪切速率扫描范围为 0.1~100 s^{-1} , 记录剪切粘度和应力随剪切速率的变化曲线, 按对数坐标轴均匀采集数据点, 每一数量级取点个数为 10, 累计 31 个点。流动曲线采用 Herschel-Bulkley 方程 $\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$ 拟合。式中, 自变量 $\dot{\gamma}(\text{s}^{-1})$ 为剪切速率, 因变量 $\tau(\text{Pa})$ 为剪切应力, 拟合参数 $\tau_0(\text{Pa})$ 表示零剪切状态应力理论值, $K(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$ 为稠度系数, n 为流动指数。

1.2.3.2 触变粘度测试 为模拟挤出过程中粘度变化情况, 本实验参考 Liu 等^[17]的方法稍作修改, 采用三段式剪切速率扫描法表征触变粘度, 即第一阶段模拟静置状态, 剪切速率恒定为 0.1 s^{-1} , 匀速剪切 30 s; 第二阶段模拟挤出过程, 剪切速率恒定为 300 s^{-1} , 持续剪切 30 s; 第三阶段模拟恢复过程, 剪切速率降回 0.1 s^{-1} , 持续 1200 s。记录该过程中粘度随时间变化的粘度回复曲线, 并根据第一、三阶段粘度平均值 η_1 和 η_3 , 计算粘度恢复系数 $\text{RI} = \eta_3 / \eta_1$ 。

1.2.3.3 屈服应力测试 采用应力爬坡法^[18]测试样品的屈服应力, 即在 500 s 内施加一个变化的剪切应力, 从 0 匀速增大至 500 Pa, 测定剪切粘度随应力的变化曲线, 通过仪器 Rspace 软件的分析模块, 记录粘度峰值对应的剪切应力为屈服应力理论值 τ_y 。

1.2.3.4 小幅应变振荡测试 采用 40 mm 直径的平板探头测定海藻酸钠凝胶的动态应变扫描曲线。间隙为 1000 μm , 应变扫描范围在 0.1%~100%, 记录粘弹性模量随应变的变化曲线。通过仪器 Rspace 软件的分析模块, 参考 Mu 等^[18]的方法, 以复合模量波动不超过 5% 为标准分析线性粘弹区(LVR)的长度 L_0 , 以及 LVR 内的弹性模量(G')和粘性模量(G'')。

1.2.4 凝胶水合特征分析 使用纽迈低场核磁分析仪分析海藻酸钠水凝胶的水合分布特性, 间接反映凝胶网络结构。称取约 3.0 g 凝胶样品至于 40 mm 直径的玻璃管探头内, 记录信号强度随横向弛豫时间(T_2)的变化曲线。测试使用的脉冲序列名称为 Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG), 参考周琪^[19]的方法设置如下参数: 接收机带宽频率 200 kHz, 模拟增益 20 db, 数字增益 4, 前置放大档位 1, 恢复平衡等待时间 4000 ms, 回波时间 0.2 ms, 回波次数 18000, 扫描次数 8。用超纯水作对照组, 标记自由水的特征弛豫峰。

1.2.5 3D 打印效果评估

1.2.5.1 形态尺寸评估 对打印成品拍照记录和测量实际尺寸, 圆管内径、外径和高度分别记作 D_1 、 D_2 和 $H(\text{mm})$, 参考 Liu 等^[11]的评估方法, 根据层纹外观、挤出流畅性和自支撑能力, 采用五星评分制和

文字描述来评估打印效果。打印效果评分 0~2 星视为不可接受, 3 星良好, 4 星优秀, 5 星完美。

1.2.5.2 微结构断层扫描(Micro-CT)观察 新鲜制备的打印样品(6 h 内)通过三英 CT 扫描仪观察并分析。参考叶翔凌等^[20]的方法设置仪器条件参数: partial 扫描模式, X 光功率为 50 kV(10 mA), 每个样品曝光时间为 5 min。扫描完毕后通过 Avizo 2019.1 软件的交互阈值切割和体积渲染功能, 重建样品的 3D 结构, 再根据灰度差异将其分为实体和孔隙两部分, 借助软件内置函数计算孔隙率 Φ 。

1.3 数据处理

所有实验样品平行测试 3 次, 表格中的数据展示为“平均值 $\pm$ 标准偏差”。使用 Origin 2019b 软件绘制曲线和散点图; 使用 IBM SPSS 26 软件作 Duncan's 显著性分析和 Spearman's 相关性系数计算($P < 0.05$ 和 $P < 0.01$ 分别代表差异显著和极显著, 分别标记为*和**)。

2 结果与分析

2.1 3D 打印和效果评估

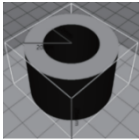
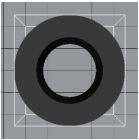
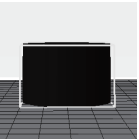
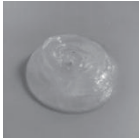
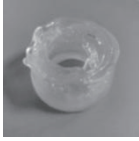
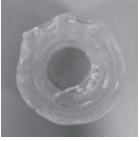
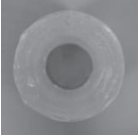
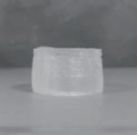
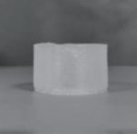
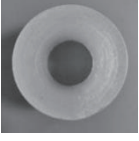
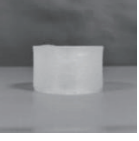
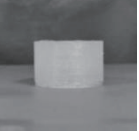
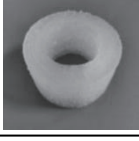
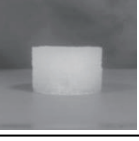
如表 1 总览图和俯视图所示, 2.0%~4.5% 浓度海藻酸钠(SA)水凝胶打印细丝光滑平整, 表明其均能比较流畅地挤出。随着 SA 浓度的增加, 打印凝胶不透明度增加, 挤出流畅度有下降趋势。实际尺寸测量结果显示, 内外径 D_1 和 D_2 的变化趋势较小, 而高度 H 有较显著($P < 0.05$)上升趋势。高度 H 为自支撑能力的直接体现, H 与模型数据约接近表明打印凝胶自支撑能力越强。当 SA 浓度为 2.0% 和 2.5% 时, 打印凝胶出现坍塌, 自支撑能力差; 当浓度增加到 3.0% 时, H 值在 $23.3 \pm 0.6 \text{ mm}$, 自支撑能力显著增强($P < 0.05$); 浓度 3.5%~4.5% 的样品打印效果(4~4.5 星)均在可接受范围内, 其中 4.5% 的打印效果最佳, 模型外壁基本垂直, 外观上几乎没有缺陷。当 SA 浓度升至 5.0% 时, 由于凝胶强度过高, 在打印过程中会堵塞喷嘴, 导致凝胶细丝断续、成品圆管的外壁出现毛刺和缺陷。随着浓度的增加, 挤出流畅度呈下降趋势而自支撑能力呈增强趋势, 但浓度过低不利于自支撑性, 浓度过高不利于挤出性, 这与文献[7, 21~22]的发现类似。考虑到挤出性和自支撑之间的矛盾性, 当 SA 浓度适中(3.5%~4.5%)时, 水凝胶才能保持流畅地挤出而非堵塞喷嘴, 也能在打印后自我支撑并保持一定高度结构。

2.2 不同浓度 SA 凝胶的流变学特性

图 1 数据显示, SA 凝胶粘度随剪切速率增大呈现指数级下降, 而应力呈指数级上升, 表现出剪切稀化行为^[15]。逐渐增大的剪切速率会破坏 SA 凝胶网络结构, 导致凝胶体系粘度下降而流动性增强, 剪切稀化能有效保障较高的挤出流畅度^[23~24]。固定剪切速率时, 样品的粘度和应力均随 SA 浓度的增大而增大。当 SA 浓度为 3.5%~4.5% 时, 初始粘度($\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ 时)的范围在 2161~2999 $\text{Pa} \cdot \text{s}$, 最终粘度($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$

表 1 不同浓度海藻酸钠凝胶的打印效果图片、评分和尺寸

Table 1 Printability evaluation, scores, and actual sizes of hydrogels with different SA concentrations

样品	总览图	俯视图	正视图	效果描述和评分	实际尺寸(mm)		
					D ₁	D ₂	H
模型				理想模型 ★★★★★	24.0	40.0	25.0
2.0% SA				挤出十分流畅,但完全塌陷、无法成型,实际尺寸无法测量 ☆	—	—	—
2.5% SA				挤出流畅,但不易维持形状、成型性较差 ★★	19.3±0.2 ^a	40.8±0.2 ^a	18.3±0.6 ^a
3.0% SA				挤出较流畅,成型性一般、能保持稳定,总体效果良好 ★★★	23.1±0.2 ^b	39.6±0.3 ^a	23.3±0.6 ^b
3.5% SA				挤出较流畅,成型性较好,总体效果优秀 ★★★★	24.1±0.4 ^b	39.6±0.1 ^a	24.2±0.5 ^{bc}
4.0% SA				挤出较流畅,成型性较好,总体效果优秀 ★★★★	23.8±0.2 ^b	40.0±0.4 ^a	24.6±0.1 ^c
4.5% SA				挤出较流畅,且成型性和自支撑能力极好,效果接近理想模型 ★★★★☆	23.9±0.3 ^b	39.4±0.3 ^a	24.8±0.2 ^c
5.0% SA				挤出性一般,成型性极好,总体效果优秀 ★★★★	24.0±0.4 ^b	39.6±0.5 ^a	24.5±0.4 ^c

注: ☆=0.5×★; 同列实际尺寸数值右上角不同小写字母代表样品之间差异显著($P<0.05$)。

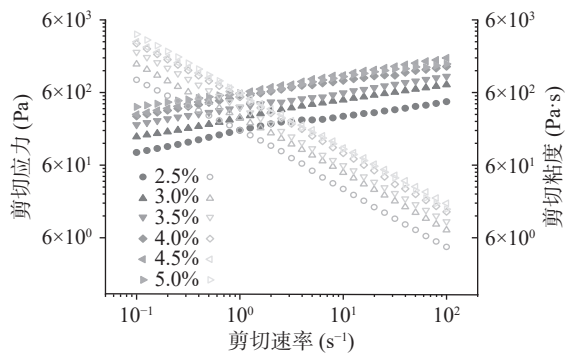


图 1 不同浓度海藻酸钠凝胶的流动曲线

Fig.1 Flow curves of hydrogels with different SA concentrations

注: 实心 and 空心散点分别代表剪切应力和剪切粘度。

时)在 10.01~14.85 Pa·s。所有样品的流动曲线经 H-B model 拟合后的参数如表 2 所示,结合表 1 打印评估结果,打印效果较好的 SA 水凝胶样品的零剪切状态应力 τ_0 的范围是 191.9~261.4 Pa,稠度系数 K 的范围是 172.3~255.1 Pa·sⁿ,流动指数 n 的范围是 0.35~0.37。而当 SA 浓度高达 5.0% 时, τ_0 和 K 的值分别为 368.8 Pa 和 420.5 Pa·sⁿ,过强的粘度将堵塞喷嘴,导致挤出凝胶细丝断续。类似地,Liu 等^[25] 研究发现当流变特征参数 $\tau_0=312.16$ Pa, K=118.44 Pa·sⁿ 及 n=0.33,马铃薯淀粉凝胶能保持良好的挤出流畅性,在室温挤出式打印的精准度最高,能取得较佳的打印效果。

本研究采用三段式剪切速率扫描法来模拟打印

表 2 不同浓度海藻酸钠水凝胶的流变特性参数
Table 2 Rheological characteristic parameters different SA concentrations

样品	流动特性			触变特性		屈服特性		线性粘弹区特性		
	τ_0 (Pa)	K(Pa·s ⁿ)	n	η_1 (Pa·s)	RI(%)	τ_y (Pa)	L ₀ (%)	G'(Pa)	G''(Pa)	tan δ
2.5% SA	79.47±8.92 ^a	94.37±9.18 ^a	0.30±0.02 ^a	803.4±49.0 ^a	91.11±4.76 ^d	22.80±0.48 ^a	2.03±0.38 ^c	747.5±101.3 ^a	162.6±7.1 ^a	0.22±0.02 ^c
3.0% SA	131.7±16.0 ^b	137.5±11.7 ^b	0.32±0.03 ^a	1224±165 ^b	87.37±6.53 ^c	24.31±0.74 ^b	1.95±0.29 ^b	1247±210.4 ^b	244.3±16.9 ^b	0.20±0.04 ^{bc}
3.5% SA	191.9±21.9 ^c	172.3±14.5 ^c	0.37±0.01 ^c	1810±96 ^c	87.07±6.26 ^c	30.61±4.61 ^c	1.92±0.11 ^b	2271±121 ^c	433.9±24.8 ^c	0.19±0.01 ^b
4.0% SA	242.8±14.7 ^d	230.7±5.0 ^d	0.35±0.02 ^b	2161±118 ^d	93.56±3.52 ^d	46.11±3.82 ^d	1.70±0.62 ^a	3107±544 ^d	538.4±65.9 ^d	0.17±0.01 ^a
4.5% SA	261.4±33.3 ^e	255.1±42.9 ^e	0.35±0.01 ^b	2740±116 ^e	78.82±6.26 ^a	51.62±6.26 ^e	2.00±0.35 ^c	3509±421 ^e	673.2±99.6 ^e	0.19±0.01 ^b
5.0% SA	368.8±13.2 ^f	420.5±103.8 ^f	0.32±0.03 ^a	3844±141 ^f	84.26±5.18 ^b	58.84±10.98 ^f	2.19±0.24 ^d	5160±1101 ^f	876.2±193.6 ^f	0.17±0.01 ^a

注: 同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$); 表3同。

过程中 SA 凝胶粘度变化。第一阶段模拟挤出前在物料筒内静置时的状态; 第二阶段模拟挤出过程中, 外力挤压突增; 第三阶段是挤出后静置于打印平台上的状态^[18]。根据图 2 曲线和表 2 数据, 第一阶段所有样品的粘度均为最高值, η_1 在 827~3844 Pa·s 范围内, 此时凝胶网络结构完好。第二阶段由于剪切速率从 0.1 快速增至 100 s⁻¹, 所有样品的粘度均急剧下降 ($\eta_2<10$ Pa·s), 此时凝胶网络被外力暂时破坏, 低粘度有助于凝胶从打印筒里流畅挤出。第三阶段, 去掉外力后, 凝胶网络逐步恢复, 但均不可能完全恢复。不同浓度 SA 凝胶恢复程度差异较大。所有样品经触变循环后恢复率都大于 78%, 其中 SA 浓度为 4.0% 的样品触变恢复率 RI 值最大为 93.56%。Mu 等^[18]总结发现蛋白质基凝胶的室温可印判定标准为 RI>90%, 参考该标准, 浓度为 4.0% 的 SA 水凝胶基本满足粘弹性凝胶材料在室温下可印的条件。Xu 等^[26]对凝胶触变行为和打印效果的研究结论显示, 触变恢复率 RI 越高则说明凝胶网络韧性越好, 更有利于挤出后的自支撑保持与成型稳定。

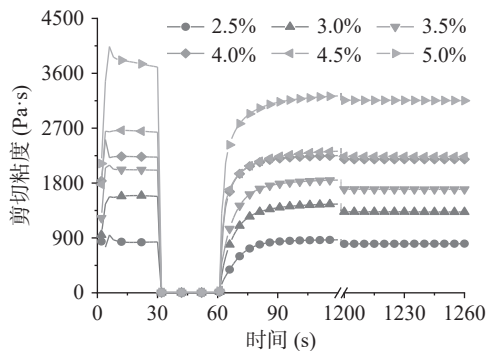


图 2 不同浓度海藻酸钠水凝胶的粘度回复曲线

Fig.2 Thixotropic viscosity curves of hydrogels with different SA concentrations

当施加一个向下的挤压, 桶内物料会受到压迫和内壁发生剪切作用, 产生剪切应力, 应力爬坡法即通过监测该剪切粘度随剪切应力变化曲线来分析屈服点的一种方法; 理论上, 非牛顿流体都具有屈服应力, 当应力增大到屈服点(粘度达到峰值)时流体才开始流动, 当撤去应力后则会恢复为不流动的状态, 在对 3D 打印效果的研究中, 屈服应力和挤出性以及自支撑性都有关联^[18,27]。根据图 3 曲线和表 2 数据, 随

着应力的增加, 样品剪切粘度呈现先增后减的趋势; 随着 SA 浓度从 2.5% 增至 5.0%, 样品的剪切粘度峰值向高剪切应力偏移, 即屈服应力 τ_y 在 22.8~58.8 Pa 范围内逐渐增大。对于打印效果较好(4~4.5 星)的样品 3.5%~4.5%, τ_y 在适中范围 30.61~51.62 Pa 内, 说明此时不需要施加太高的外力就可挤出, 在打印平台上也能保持足够稳定, 即兼备良好的挤出性和自支撑能力。此外, 虽然在本实验中 τ_y 和 τ_0 在数值上有较大差异, 但随着浓度的增加, 两者保持着基本一致的变化趋势, 这是因为有研究^[11]表明 Herschel-Bulkley 模型拟合的 τ_0 与应力爬坡测得的 τ_y 正相关。

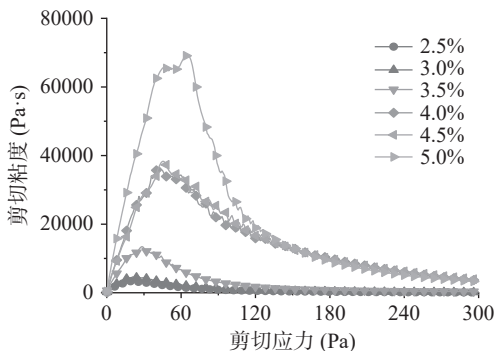


图 3 不同浓度海藻酸钠水凝胶的应力爬坡曲线

Fig.3 Shear stress ramp curves of hydrogels with different SA concentrations

通过小幅振荡扫描可以快速确定线性粘弹区相关参数, 分析得到的弹性和粘性模量(G' 和 G'')主要和打印效果的自支撑性有关。从图 4 可以看出, 所有样品在较小振幅应变(0.1%~20%)下 $G'>G''$, 表现为弹性为主导的半固态; 随着应变的增大, G' 快速下降, 而 G'' 先增大后减小, 两条曲线在较大应变下相交, 说明凝胶网络在受到大幅应变振荡后被破坏, 流体的状态从弹性主导转变为粘性主导^[28]。结合表 2 数据, 随着 SA 浓度从 2.5% 增加至 5.0%, G' 和 G'' 分别在 747~5160 Pa 和 163~876 Pa 的范围内逐渐增大, 且不同浓度样品之间差异显著($P<0.05$); 但 $\tan\delta$ 基本维持在 0.20 左右, 无显著性差异($P>0.05$)。对于打印效果较好的样品 3.5%~4.5%, G' 和 G'' 的范围分别为 2271~3509 和 433.9~673.2 Pa。根据 Liu 等^[25]的研究, 室温打印效果较好的马铃薯淀

粉凝胶的弹性模量 G' 的参考值为 4000 Pa 左右, 其凝胶强度相当于浓度为 4.5%~5.0% 的 SA 水凝胶。

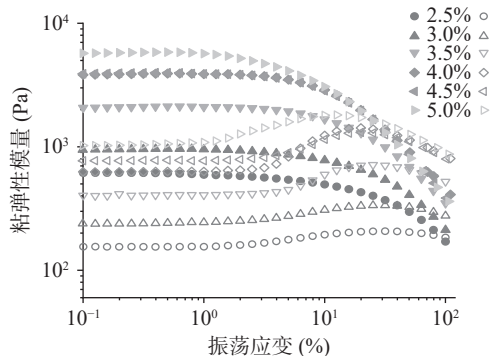


图4 不同浓度海藻酸钠水凝胶的小幅振荡应变扫描曲线
Fig.4 Oscillation strain sweeps of hydrogels with different SA concentrations

注: 实心 and 空心散点分别代表弹性模量和粘性模量。

综上, 随着 SA 浓度的增加, 凝胶的屈服应力和弹性模量(τ_y 和 G')显著增强($P<0.05$), 这有助于提高凝胶网络的聚集度, 从而改善自支撑能力。当浓度为 3.5%~4.5% 时, SA 水凝胶在室温下表现出适中的粘弹性和较好的可印性, 此时 $K(172\sim 255 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n)$ 、 $n(0.35\sim 0.37)$ 、 $G'(2271\sim 3509 \text{ Pa})$ 和 $\tan\delta(0.17\sim 0.19)$ 都在合适的范围内, 既具有良好的挤出流畅性, 连续挤出均匀的凝胶细丝且不堵塞喷嘴, 同时也能稳定维持一定的高度和形状, 表现出良好的自支撑能力。

2.3 不同浓度 SA 凝胶的水合分布特性

水合分布特性是间接表征凝胶网络结构的手段之一, 根据特征峰所在位置横向弛豫时间 T_2 的差异, T_{21} 、 T_{22} 和 T_{23} 分别能反映出结合水、毛细管水和自由水状态, A_{21} 、 A_{22} 和 A_{23} 为相应的峰面积分数^[29]。图 5 中超纯水组的弛豫时间为 2616 ms, 峰面积占比 99.23%, 认为内部水分基本为自由水。SA 水凝胶的主要出峰位置在 158.6 至 381.7 ms 范围内, 且特征峰面积比值(A_{22})都在 98% 以上, 说明水凝胶内部以毛细管水为主。随着 SA 浓度的增加, 水凝胶的特征峰有左移趋势, 即意味着有一部分毛细管水向结合水转化的趋势。该变化与 Azarmidokht 等^[6] 和周

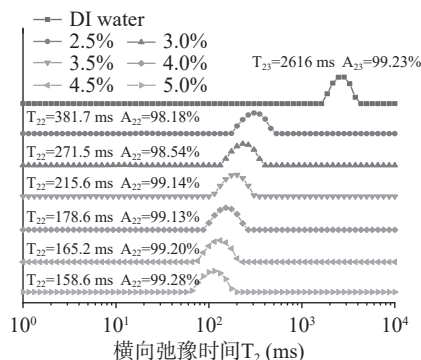


图5 不同浓度海藻酸钠水凝胶的横向弛豫时间

Fig.5 Transverse relaxation time profiles of hydrogels with different SA concentrations

琪^[19] 的研究结果相似, 表明凝胶网络与水分子之间的结合更紧密, 增大凝胶的机械强度, 从而有利于提高打印成品在平台上的自支撑能力。

2.4 3D 打印产品的 Micro-CT 扫描和形态学分析

Micro-CT 扫描技术常用于无损检测材料的表面纹理和内部缺陷, 可以通过 CT 扫描细节和计算孔隙反映挤出性和自支撑性, 评估 3D 打印效果^[21,30]。Micro-CT 孔隙率参数主要用于反映 3D 打印挤出细丝的连续性, 细丝挤出连续性越强, 则边界处越柔和, 填充度高, 孔隙率低。如表 3 所示, 样品浓度 2.5% 的层纹消融, 尽管孔隙率 Φ 值最低, 但由于每层孔隙分布不均导致打印产品自支撑能力较差、出现坍塌。当 SA 浓度在 3.0%~5.0%, 打印层纹清晰可见, 挤出细丝的微观连续性降低, 边界处刚性结构越明显, 有微观瑕疵, 孔隙率升高。然而考虑到凝胶细丝的挤出连续性和整体自支撑能力之间的矛盾, 孔隙率并非越低越好, 即当孔隙率在 11%~15% 范围内, 均能取得较好的打印效果。

表3 不同浓度海藻酸钠水凝胶的 Micro-CT 扫描分析结果
Table 3 Micro-CT scanned analysis results of hydrogels with different SA concentrations

样品	表面层纹结构	孔隙扫描结果	孔隙率 Φ (%)
2.5% SA			4.90±1.11 ^a
3.0% SA			11.49±0.56 ^b
3.5% SA			11.41±1.50 ^b
4.0% SA			14.72±2.38 ^{bc}
4.5% SA			12.21±0.20 ^b
5.0% SA			16.78±2.77 ^c

2.5 相关性分析结果

利用 Spearman 相关性系数对 SA 水凝胶流变特征参数与 3D 打印效果之间的关联性进行分析(表 4), 当相关系数 R 为正值时, 表示两者关系呈现

表 4 凝胶流变特性和打印效果之间的相关性系数

Table 4 Spearman's correlation coefficient of rheological properties and printability sizes

τ_0	K	n	η_1	RI	τ_y	L_0	G'	G''	$\tan\delta$	T_{22}	A_{22}	D_1	D_2	H	Φ	
1.000	1.000**	0.353	1.000**	-0.600	1.000**	0.273	1.000**	1.000**	-0.853*	-0.899*	0.943**	0.657	-0.577	0.829*	0.886*	τ_0
	1.000	0.353	1.000**	-0.600	1.000**	0.273	1.000**	1.000**	-0.853*	-0.899*	0.943**	0.657	-0.577	0.829*	0.886*	K
		1.000	0.353	-0.235	0.353	-0.625	0.353	0.353	-0.470	-0.537	0.441	0.736	-0.469	0.588	0.147	n
			1.000	-0.600	1.000**	0.273	1.000**	1.000**	-0.853*	-0.899*	0.943**	0.657	-0.577	0.829*	0.886*	η_1
				1.000	-0.600	-0.577	-0.600	-0.600	0.147	0.551	-0.771	-0.600	.880*	-0.429	-0.257	RI
					1.000	0.273	1.000**	1.000**	-0.853*	-0.899*	0.943**	0.657	-0.577	0.829*	0.886*	τ_y
						1.000	0.273	0.273	0.125	0.000	0.334	-0.030	-0.290	-0.152	0.210	L_0
							1.000	1.000**	-0.853*	-0.899*	0.943**	0.657	-0.577	0.829*	0.886*	G'
								1.000	-0.853*	-0.899*	0.943**	0.657	-0.577	0.829*	0.886*	G''
									1.000	0.746	-0.736	-0.618	0.219	-0.736	-0.883*	$\tan\delta$
										1.000	-.812*	-0.551	0.647	-0.986**	-0.754	T_{22}
											1.000	0.829*	-0.698	0.714	0.714	A_{22}
												1.000	-0.334	0.714	0.371	D_1
													1.000	0.486	-0.334	D_2
														1.000	0.714	H
															1.000	Φ

注: 相关性系数右上角的*和**分别表示相关性在0.05和0.01的水平显著; 流动曲线拟合H-B model所得参数K代表稠度常数, n代表流动指数; 触变测试分析结果 η_1 (Pa·s)为第一阶段的剪切粘度; RI(%)为触变恢复率; τ_y (Pa)为屈服应力; L_0 (%)为线性粘弹区的长度; G' (Pa)、G'' (Pa)和 $\tan\delta$ 分别为线性粘弹区内弹性模量、粘性模量和损耗正切值; T_{22} (ms)和 A_{22} (%)分别表示毛细水的弛豫时间和峰面积占比; D_1 、 D_2 和H为3D打印产品的内径、外径和高度, mm; Φ (%)为孔隙率。

正相关, 当相关系数 R 为负值时则为负相关, R 的绝对值的大小反映相关性的强弱。其中 τ_0 、 K 、 η_1 、 τ_y 、 G' 和 G'' 都与打印产品的高度 H 显著正相关($R \geq 0.829, P < 0.05$), 自支撑能力正相关于打印成品的高度, 则说明应力、粘弹性模量和屈服特征参数值越高, 产品的自支撑能力越强; 其次, n 、 K 和 η_1 都与 3D 打印圆管的内径 D_1 呈正相关($R = 0.657 \sim 0.736, P > 0.05$)而与外径 D_2 呈负相关($R = 0.469 \sim 0.577, P > 0.05$), 结合 Ji 等^[8]的研究结果, 可以推断出粘度系列参数与挤出流畅性呈负相关。此外, τ_0 、 τ_y 、 K 、 η_1 、 G' 和 G'' 之间都存在极显著的正相关性($R = 1.000, P < 0.01$), 以上参数都与毛细水弛豫时间 T_{22} 表现出显著的($R \geq 0.829, P < 0.05$)负相关性, 这说明随着水凝胶内部水分向结合水转移, 水分与凝胶网络的结合更紧密, 将导致粘度和模量特性增强。

3 结论

海藻酸钠水凝胶是一种常用的 3D 打印食品材料, 由于具备易成胶、凝胶成分简单、流变性质易调控等优势, 本论文以海藻酸钠水凝胶为模型, 分析了凝胶流变学参数与 3D 打印效果之间的数学相关性。结果显示, 当固定海藻酸钠与 Ca^{2+} 质量比 24:1, 海藻酸钠浓度为 4.5% 时, 制备的水凝胶能取得最佳打印效果。此时流变特征参数 K 为 255.1 Pa·sⁿ, η_1 为 2740 Pa·s, G' 为 3509 Pa, G'' 为 673.2 Pa, τ_0 和 τ_y 分别为 261.4 和 51.62 Pa; 水合特性参数 T_{22} 为 165.2 ms, A_{22} 为 99.20%, 间接反映出海藻酸钠凝胶网络致密时的持水力强, 凝胶内部水分以毛细管水状态存在; Micro-CT 扫描结果说明孔隙率在 11%~15% 范围内, 3D 打印细丝的挤出流畅度和自支撑能力均能得到保障。相关性分析表明, 自支撑能力与流

变学中的模量和应力特性(G' 、 τ_0 和 τ_y)呈不同程度正相关, 而挤出流畅性与粘度特性(K 、 η_1 和 G'')在一定程度上存在负相关关系; 此外, τ_0 、 τ_y 、 K 、 η_1 、 G' 和 G'' 都与水合特性参数 T_{22} 表现出显著的($R \geq 0.899, P < 0.05$)负相关性, 而与孔隙率 Φ 呈显著的($R \geq 0.889, P < 0.05$)正相关性。本研究揭示了流变学性能和 3D 打印效果之间的具体关系, 为食品工业生产中快速筛选室温可印的海藻酸钠合成凝胶提供了数据支撑。然而, 本研究还未考虑到凝胶体系复杂性的适用情况, 后期将根据相关性分析规律扩展到其他亲水胶体凝胶 3D 打印材料与参数的筛选, 进一步验证流变学参数与 3D 打印效果之间的关联性。

参考文献

[1] 戴妍, 袁莹, 张静, 等. 食品 3D 打印技术在现代食品工业中的应用进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(7): 35-42. [DAI Yan, YUAN Ying, ZHANG Jing, et al. Food 3D printing technology and application in modern food industry: A review[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(7): 35-42.]

[2] WEI Yan Toh, LIN Li, CHEE Kai Chua, et al. Comparison of existing 3D food printers[C]//The 3rd International conference on progress in additive manufacturing. Nanyang Technological University, Singapore. 2018: 389-394.

[3] 赖月梅. 基于开源型 3D 打印机(RepRap)打印部件的机械性能研究[J]. 科技通报, 2015, 31(8): 235-239. [LAI Yuemei. Research on mechanical properties based on 3D printed parts by open-source printers[J]. Bulletin of Science and Technology, 2015, 31(8): 235-239.]

[4] OUTREQUIN T C R, GAMONPILAS C, SIRIWATWE-CHAKUL W, et al. Extrusion-based 3D printing of food biopolymers: A highlight on the important rheological parameters to reach printability[J]. Journal of Food Engineering, 2023, 342: 111371.

[5] 周浩宇, 张鹏辉, 卢森, 等. 小麦面粉的 3D 打印特性[J]. 食品科学, 2022, 43(15): 61-68. [ZHOU Haoyu, ZHANG Penghui, LU

- Sen, et al. 3D printing characteristics of wheat flour[J]. *Food Science*, 2022, 43(15): 61–68.]
- [6] AZARMIDOKHT Gholamipour-Shirazi, NORTON T. Ian, MILLS Tom. Designing hydrocolloid based food-ink formulations for extrusion 3D printing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 161–167.
- [7] CHEN Huizhi, ZHANG Min, YANG Chaohui. Comparative analysis of 3D printability and rheological properties of surimi gels via LF-NMR and dielectric characteristics[J]. *Journal of Food Engineering*, 2020, 292: 110278.
- [8] JI Shengyang, XU Tao. Effect of starch molecular structure on precision and texture properties of 3D printed products[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 125: 107387.
- [9] HU Chuhuan, LU Wei, ANALUCIA Mata, et al. Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 177(30): 578–588.
- [10] 周莎莎, 杨晓溪, 李翠平, 等. 添加剂在食品 3D 打印中的应用现状[J]. *食品工业科技*, 2022, 44(6): 1–8. [ZHOU Shasha, YANG Xiaoxi, LI Cuiping, et al. Status of food additives in 3D food printing[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(6): 1–8.]
- [11] LIU Yuntao. Effects of sodium alginate and rice variety on the physicochemical characteristics and 3D printing feasibility of rice paste[J]. *LWT- Food Science and Technology*, 2020, 127: 109360.
- [12] TIMILEHIN Martins, Oyinloye, YOON Won Byong. Stability of 3D printing using a mixture of pea protein and alginate: Precision and application of additive layer manufacturing simulation approach for stress distribution[J]. *Journal of Food Engineering*, 2020, 288: 110127.
- [13] KUO Chihchun, QIN Hantang, CHENG Yiliang, et al. An integrated manufacturing strategy to fabricate delivery system using gelatin/alginate hybrid hydrogels: 3D printing and freeze-drying[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 111: 106262.
- [14] PARK Sea Mi, KIM Hyun Woo, and PARK Hyun Jin. Callus-based 3D printing for food exemplified with carrot tissues and its potential for innovative food production[J]. *Journal of Food Engineering*, 2020, 271: 109781.
- [15] 张鹏辉, 周浩宇, 聂远洋, 等. 原料特性及打印参数对食品 3D 打印制品品质的影响[J]. *食品与机械*, 2021, 37(6): 219–223. [ZHANG Penghui, ZHOU Haoyu, NIE Yuanyang, et al. Effects of raw material characteristics and printing parameters on product quality in food 3D printing[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(6): 219–223.]
- [16] GAYNOR M Kavanagh, SIMON B. Ross-Murphy rheological characterization of polymer gels[J]. *Progress in Polymer Science*, 1998, 23(3): 533–562.
- [17] LIU Zhengbin, BHANDARI Bhesh. 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.
- [18] MU Xuan, AGOSTINACCHIO F. Recent advances in 3d printing with protein-based inks[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 5: 101375.
- [19] 周琪. 基于低场核磁共振技术研究琼脂糖凝胶性质[D]. 武汉: 湖北大学, 2016. [ZHOU Qi. Researches on agarose gel properties based on low-field nuclear magnetic resonance technology [D]. Wuhan: Hubei University, 2016.]
- [20] 叶翔凌, 王波群, 康正阳, 等. 3D 打印聚羧基丁酸戊酸共聚酯/半水硫酸钙支架复合壳聚糖水凝胶涂层的性能[J]. *中国组织工程研究*, 2022, 26(10): 8–17. [YE Xiangling, WANG Boqun, KANG Zhengyang, et al. Function on 3D printing poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/calcium sulfate hemihydrate scaffold integrated chitosan hydrogel coating[J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, 2022, 26(10): 8–17.]
- [21] VALÉRIE Vancauwenberghe, LOUISE Katalagarianakis, WANG Zi, et al. Pectin based food-ink formulations for 3D printing of customizable porous food simulants[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2017, 42(5): 138–150.
- [22] 杨耿涵, 韩瑜, 陶阳, 等. 明胶对鸡肉糜 3D 打印成型稳定性的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(12): 51–50. [YANG Genghan, HAN Yu, TAO Yang, et al. Effect of gelatin on the 3D printing forming stability of chicken meat paste[J]. *Food Science*, 2022, 43(12): 51–50.]
- [23] PULATSU Ezgi, LIN Mengshi. A review on customizing edible food materials into 3D printable inks: Approaches and strategies[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 107: 68–77.
- [24] KADIVAL Amaresh, KOUR Manpreet, MEENA Deepoo, et al. Extrusion-based 3D food printing: printability assessment and improvement techniques[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2022, 16(5): 113–125.
- [25] LIU Zhengbin, ZHANG Min, BHANDARI Bhesh, et al. Impact of rheological properties of mashed potatoes on 3D printing[J]. *Journal of Food Engineering*, 2017, 220: 76–82.
- [26] XU Meiling, DONG Qiaoru, HUANG Guiying, et al. Physical and 3D printing properties of arrowroot starch gels[J]. *Foods*, 2022, 11(14): 2140.
- [27] ZAKANI Behzad, GRECOV Dana. Yield stress analysis of cellulose nanocrystalline gels[J]. *Cellulose*, 2020, 27(16): 9337–9353.
- [28] LEI Du, AMIN Ghavaminejad, YAN Zhicao, et al. Effect of a functional polymer on the rheology and microstructure of sodium alginate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 199: 58–67.
- [29] ZHU F L, CHEN M, FENG Q Q. Water distribution within wetted porous fabric exposed to a thermal radiation characterized by low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2019, 55(4): 1239–1243.
- [30] 孙伟俊. 基于机器视觉的 3D 打印表面缺陷多角度在线检测技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019. [SHUN Weijun. Research on technologies of multi-view online detection of surface defect in 3D printing based on machine vision[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.]