

壳寡糖可食性喷墨墨水的流变性

郭婷^{1,2}, 黎厚斌¹, 田学军², 舒忠², 成立²

(1.武汉大学, 武汉 430079; 2.荆楚理工学院, 荆门 448000)

摘要: **目的** 对可食性喷墨墨水的流变性进行研究, 得到连接料壳寡糖的加入对墨水流变性的影响情况。**方法** 通过剪切速率扫描实验和振幅扫描实验研究壳寡糖可食性喷墨墨水的流变性能, 并且研究不同壳寡糖添加量对墨水流变性的影响。**结果** 壳寡糖的质量分数由0变为4.2%时, 墨水的剪切应力由3.823 Pa增加为4.837 Pa, 剪切粘度由 4.47×10^{-3} Pa·s增加为 5.56×10^{-3} Pa·s, 弹性模量由 3.99×10^{-3} Pa减小为 3.33×10^{-3} Pa, 粘性模量由0.0199 Pa增加为0.0283 Pa, 复数模量由0.0203 Pa增加为0.0285 Pa, 应变相位差 δ 由 78.75° 增加为 83.59° 。**结论** 壳寡糖的加入对于墨水剪切应力、剪切粘度、粘性模量、弹性模量和应变相位差 δ 都有一定的影响。

关键词: 壳寡糖; 喷墨墨水; 流变性; 模量

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)03-0099-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.03.019

Rheological Property of Chitosan Oligosaccharide-Based Edible Inkjet Ink

GUO Ting^{1,2}, LI Hou-bin¹, TIAN Xue-jun², SHU Zhong², CHENG Li²

(1. Wuhan University, Wuhan 430079, China; 2. Jingchu University of Technology, Jingmen 448000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the rheological property of the edible inkjet ink and obtain the effect of binder chitosan oligosaccharide added on the rheological property of the ink. The rheological property of chitosan oligosaccharide-based edible inkjet ink was studied by means of shear rate scanning experiment and amplitude scanning experiment, and the effect of different amounts of chitosan oligosaccharide on the rheological property of ink was analyzed. When the mass fraction of chitosan oligosaccharide changed from 0 to 4.2%, the shear stress of the ink increased from 3.823 Pa to 4.837 Pa, shear viscosity increased from 4.47×10^{-3} Pa·s to 5.56×10^{-3} Pa·s, elasticity modulus decreased from 3.99×10^{-3} Pa to 3.33×10^{-3} Pa, viscous modulus increased from 0.0199 Pa to 0.0283 Pa, complex modulus changed from 0.0203 Pa to 0.0285 Pa and strain phase error changed from 78.75° to 83.59° . The addition of chitosan oligosaccharide has certain influence on the shear stress, shear viscosity, viscous modulus, elasticity modulus and strain phase error δ of the ink.

KEY WORDS: chitosan oligosaccharide; inkjet ink; rheological property; modulus

现代社会人们对生活质量的要求越来越高, 对健康、环保、自然无公害的观念越来越强烈。在印刷行业, 产品的印刷包装与人类日常生活息息相关, 印刷油墨作为印刷必不可少的原材料是绿色环保印刷中极其关键的考虑因素, 特别是与食品直接接触, 或者直接在食物上印制图案时, 油墨的安全性必须得到保障。基于以上原因, 提出了可食性油墨的概念。目前

基于对可食性油墨在食品包装方面的探索, 主要体现在原材料的选取上, 一般都选取可食性材料^[1]。2009年, 天津大学研究了用于丝网印刷的可食性油墨, 并对油墨的粘度和触变性进行了研究^[2-3]。2010年武汉大学申请的专利可食用的抗菌油墨采用壳聚糖作为连接料, 用于丝网印刷和凹版印刷^[4]。2016年 Journal of Applied Polymer science 刊登了基于壳聚糖基的柔

收稿日期: 2017-04-06

基金项目: 荆门市科技计划项目(2011S27); 荆楚理工学院校级项目(ZR201209)

作者简介: 郭婷(1982—), 女, 武汉大学在读博士, 荆楚理工学院讲师, 主要研究方向为印刷包装材料。

通信作者: 黎厚斌(1963—), 男, 博士, 武汉大学教授, 主要研究方向为包装材料。

性油墨的粘度和印刷质量的研究^[5]。上述油墨属于高粘度油墨,用于丝网或柔性印刷,满足不了喷墨印刷的要求。2012年北京印刷学院学报报道了可食性喷墨油墨粘度对墨滴状态的影响^[6],主要研究了墨水粘度但没有涉及低剪切速率下的剪切粘度,也没有涉及模量方面的研究。

壳寡糖^[7-10]是壳聚糖^[11]降解得到的生物活性高的低分子产物,是性能优良的天然食品防腐保鲜剂,较之壳聚糖,不仅具有完全溶于水、粘度低、易被生物体吸收、抗菌性能好等特性,而且构成的油墨的腐蚀性能低,还具有抗静电、防灰尘的作用,故将其用于可食性喷墨墨水原材料。文中以食品级壳寡糖为连接料,食品级亮蓝为色料,其他组分皆采用食品级原料,配制了4种食品级喷墨墨水,满足QB/T 2730.1—2013中喷墨墨水电导率、pH值、粘度、密度的参数要求^[12]。文中主要通过剪切速率扫描实验和振幅扫描实验,探讨该墨水的流变性能。

1 实验

1.1 仪器、软件及材料

用Malvern Kinexus pro+高级旋转流变仪及配套附件CP1/60 SR2371SS锥板夹具测试墨水流变性,使用rSpace流变仪操作分析软件采集墨水流变性数据,用Excel软件进行数据处理分析。实验材料是以壳寡糖^[12-13]为连接料的可食性喷墨墨水,壳寡糖是分子质量在1000~3500 u的聚合物,由实验室制得;亮蓝由河南新派生物科技有限公司提供;其他成分皆为食品级原材料。墨水配方见表1,墨水1[#], 2[#], 3[#], 4[#]中壳寡糖的加入量分别为0, 1, 2, 3 g,分别占墨水总量的0, 4.2%, 8.1%, 11.6%,其他成分不变。

表1 壳寡糖可食性喷墨墨水配方
Tab.1 The formula of chitosan oligosaccharide-based edible inkjet ink g

样品编号	亮蓝	壳寡糖	酒精	甘油	1,2-丙二醇	水
1 [#]	0.8	0	4	3	3	12
2 [#]	0.8	1	4	3	3	12
3 [#]	0.8	2	4	3	3	12
4 [#]	0.8	3	4	3	3	12

1.2 方法

1.2.1 剪切速率扫描实验

剪切速率扫描实验可以得到剪切应力与剪切速率、剪切粘度、剪切速率的关系^[14]。对于低粘度液体,设置剪切速率初始值比较低,这样可以得到在剪切速率很小情况下流体的流变性能,而且剪切速率很低的时候相应的剪切应力也是很低的。对于低粘度液体,

很小的剪切应力也会对流体产生明显的作用。实验主要对壳寡糖的低粘度墨水进行剪切速率扫描实验,得出剪切应力与剪切速率(σ - $\dot{\gamma}$)的关系、剪切粘度与剪切速率(η - $\dot{\gamma}$)的关系。

基于上述情况,对基于壳寡糖的可食性喷墨墨水进行剪切速率扫描实验的参数设置:剪切速率为0.0001~1000 s⁻¹,扫描时间为1 min,取样间隔为10 s,实验温度为25 °C。

1.2.2 振幅扫描实验

振幅扫描实验采用的是应变扫描,扫描结果得到样品的储能模量即弹性模量可分析样品的弹性性能,同时得到样品的损耗模量即粘性模量可分析样品粘性性能^[15-17],在此基础上分析改变壳寡糖添加量对于墨水流体弹性性能和粘性性能的影响。对基于壳寡糖的可食性喷墨墨水进行振幅扫描实验设置参数:剪切应变为0.1%~100%,频率为1 Hz,取样间隔为10 s。

2 实验结果及分析

2.1 剪切应力与剪切速率(σ - $\dot{\gamma}$)的关系

剪切速率 $\dot{\gamma}$ 范围在0.0001~1000 s⁻¹的 σ - $\dot{\gamma}$ 曲线见图1a。图1a中 σ - $\dot{\gamma}$ 关系曲线基本呈线性状态。剪切速率 $\dot{\gamma}$ 范围在0.0001~1000 s⁻¹的lg σ -lg $\dot{\gamma}$ 曲线见图1b,相当于图1a的对数坐标图。图1b中lg σ -lg $\dot{\gamma}$ 不是连续渐变,而出现了拐点,这是由于低剪切速率情况下, σ - $\dot{\gamma}$ 的曲线关系并不是图1a所示的线性关系。低剪切速率 $\dot{\gamma}$ 范围0.0001~0.35 s⁻¹的 σ - $\dot{\gamma}$ 关系见图1c。由图1c可知,剪切应力随剪切速率的增大出现拐点,墨水1[#]拐点处的剪切应力为1.03×10⁻⁵ Pa,墨水2[#]拐点处的剪切应力为1.80×10⁻⁵ Pa,墨水3[#]拐点处的剪切应力为2.26×10⁻⁵ Pa,墨水4[#]拐点处的剪切应力为2.30×10⁻⁵ Pa,其他对应数据见表2。

表2 墨水样品 σ - $\dot{\gamma}$ 曲线的拐点分布
Tab.2 The inflection point distribution of ink sample σ - $\dot{\gamma}$ curve

样品编号	剪切应力(×10 ⁻⁵)/Pa	剪切速率/s ⁻¹	剪切粘度(×10 ⁻⁴)/(Pa·s)
1 [#]	1.03	0.03469	2.96
2 [#]	1.80	0.08554	2.10
3 [#]	2.26	0.0684	3.31
4 [#]	2.30	0.06821	3.37

图1c中,拐点左侧和右侧墨水的 σ - $\dot{\gamma}$ 关系变化都趋于线性关系,图1c拐点左侧部分在Excel软件中线性拟合结果1为:

$$1^{\#}: y = -0.0043x + 0.0002$$

$$2^{\#}: y = -0.0054x + 0.0004$$

$$3^{\#}: y = -0.007x + 0.0005$$

$$4^{\#}: y = -0.007x + 0.0005$$

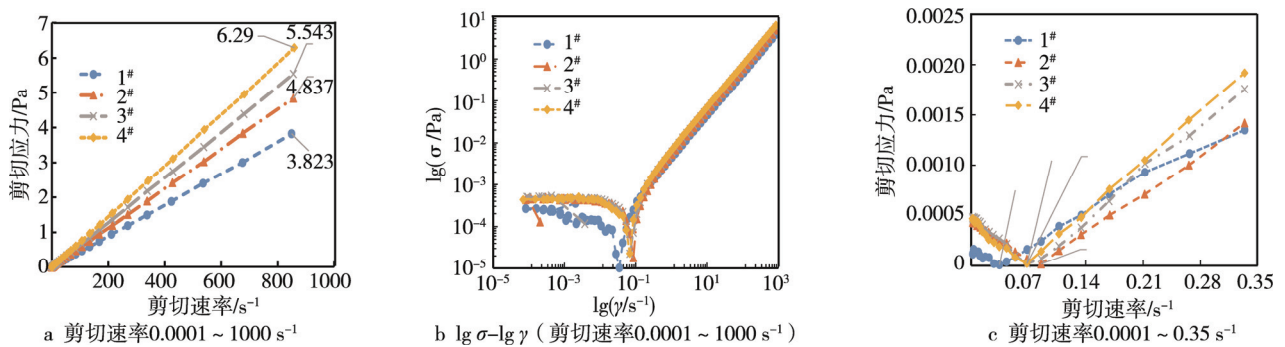


图 1 剪切应力与剪切速率关系曲线

Fig.1 The relation curve of shear stress and shear rate

结果 1 分析: 图 1c 中拐点左侧剪切应力先是逐渐减小, 这是由于墨水对剪切速率具有一定的抵抗作用。墨水 1# 剪切应力相对墨水 2#, 3#, 4# 要小些, 这是由于墨水 2#, 3#, 4# 中加入了低分子的壳寡糖, 对体系有一定的支撑作用, 而未加低分子壳寡糖的墨水 1# 由于没有骨架的支撑, 其对剪切速率的抵抗作用较小。

图 1c 拐点右侧部分在 Excel 软件中线性拟合结果 2 为:

$$1\#: y=0.0047x-0.0001$$

$$2\#: y=0.0055x-0.0004$$

$$3\#: y=0.0067x-0.0005$$

$$4\#: y=0.0071x-0.0005$$

结果 2 分析: 图 1c 拐点右侧墨水的 σ - γ 关系变化趋于线性关系, 剪切应力线性增大且墨水 1# 剪切应力相对于墨水 2#, 3#, 4# 要小些。这是由于墨水 2#, 3#, 4# 中加入了低分子的壳寡糖, 增加了体系内部的摩擦作用, 加强了剪切应力。未加低分子壳寡糖的墨水 1# 由于内摩擦力较低, 其剪切应力较小。比较分析拟合结果 1 和拟合结果 2 发现, 拟合曲线的斜率在数值上接近, 正负号相反; 拟合曲线在纵坐标轴 (剪切应力轴) 上的截距数值接近, 正负号相反。

图 1a 宏观上剪切应力与剪切速率呈线性关系, 属于牛顿流体^[18-19], 其忽视了低剪切速率下的影响, 线性拟合结果 3 为:

$$1\#: y=0.0045x-0.0019$$

$$2\#: y=0.0056x-0.0027$$

$$3\#: y=0.0064x-0.0034$$

$$4\#: y=0.0073x-0.0037$$

可得结论: 壳寡糖的可食性喷墨墨水在低剪切速率 $0.0001 \sim 0.35 \text{ s}^{-1}$ 下, 剪切应力与剪切速率并不是线性关系, 低剪切速率下剪切应力先线性减小, 然后出现拐点, 拐点之后呈线性增大的趋势。

2.2 剪切粘度与剪切速率 (η - $\dot{\gamma}$) 的关系分析

$\dot{\gamma}$ 范围在 $0.0001 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 的 η - $\dot{\gamma}$ 曲线见图 2a。 $\dot{\gamma}$ 范围在 $0.0001 \sim 2.6 \text{ s}^{-1}$ 的 η - $\dot{\gamma}$ 曲线见图 2b, 相当于图

2a 低剪切速率状态下的放大图。图 2b 中出现拐点, 墨水 1# 拐点处的剪切粘度为 $2.96 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 墨水 2# 拐点处的剪切粘度为 $2.10 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 墨水 3# 拐点处的剪切粘度为 $3.31 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 墨水 4# 拐点处的剪切粘度为 $3.37 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 其他拐点数据对应见表 2。

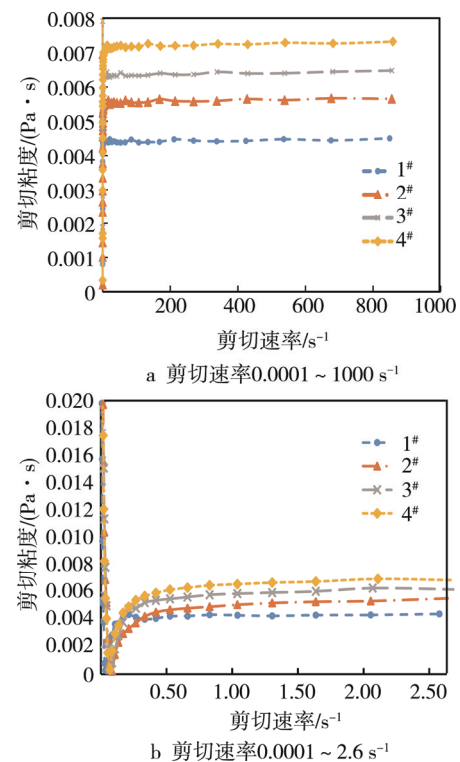


图 2 剪切粘度与剪切速率关系曲线

Fig.2 The relation curve of shear viscosity and shear rate

图 2b 中, 当剪切速率很低时 (拐点左侧), 剪切粘度趋向于无穷大, 曲线形状像是假塑性流体^[16-17], 这是由于墨水静置状态下, 液体中分子链或不规则颗粒取向各异, 相互牵制, 在剪切应力作用下, 液体中分子链或颗粒会出现不同程度的定向, 使流动阻力减小, 剪切粘度降低, 而且随剪切速率增大这种效应也随之增加, 表现出切稀现象。剪切粘度随剪切速率下降迅速, 是由于液体中分子链较短或颗粒很小、很少

等的原因引起的。

图 2b 中, 拐点右侧, 剪切粘度先出现爬坡现象, 曲线形状像是胀性流体^[18-19], 这是由于液体中分子或粒子排列变得越来越有序而且密集, 使流动阻力增大, 剪切粘度增加, 并且随剪切应力增大, 这种效应也随之增加, 表现出切稠现象。图 2b 中, 爬坡现象结束后, 曲线变成一条平行于横轴(剪切速率轴)的水平线, 曲线形状像是牛顿流体, 流体流动处于平稳状态, 平稳状态下墨水流体 1#, 2#, 3#, 4# 的剪切粘度分别为 4.47×10^{-3} , 5.56×10^{-3} , 6.34×10^{-3} , 7.18×10^{-3} Pa·s。

2.3 不同粘度墨水的储能模量 G' 分析

储能模量又称为弹性模量, 是指材料在发生形变时, 由于弹性(可逆)形变而储存能量的大小, 反映材料弹性大小^[16-17]。由图 3 可知, 墨水 1# 的弹性模量大于墨水 2#, 3#, 4# 的弹性模量, 意味着墨水发生形变时, 墨水 1# 的弹性形变存储的能量大些, 墨水 2#, 3#, 4# 弹性形变存储的能量比较接近, 可见随着壳寡糖量的增加弹性模量变化不大。

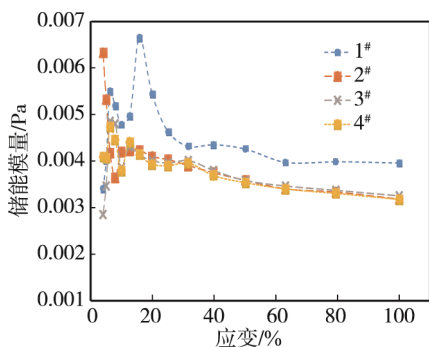


图 3 墨水的弹性模量
Fig.3 The elastic modulus of ink

2.4 不同粘度墨水的损耗模量 G'' 分析

损耗模量又称粘性模量, 是指材料在发生形变时, 由于粘性形变(不可逆)而损耗的能量大小, 反映材料粘性大小。由图 4 可知, 墨水 1#, 2#, 3#, 4# 的粘性模量依次增大, 意味着墨水发生形变时, 由于粘性形变损耗的能量随壳寡糖的加入而增加。

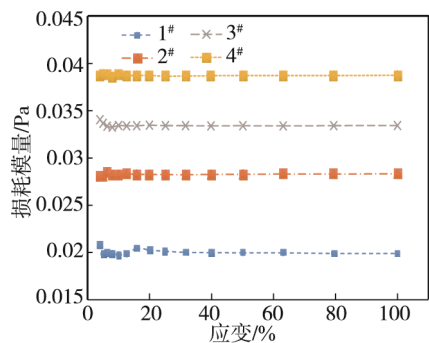


图 4 墨水的粘性模量
Fig.4 The viscous modulus of ink

2.5 不同粘度墨水的复数模量 G* 分析

复数模量是指材料在发生形变时, 抵抗形变的能量大小, 复数模量越大, 材料抵抗形变的能力越强。如图 5 所示, 墨水 1#, 2#, 3#, 4# 的复数模量依次增大, 说明墨水 1#, 2#, 3#, 4# 抵抗形变的能力越来越强。通过对墨水弹性模量和粘性模量分析得出, 壳寡糖的可食性喷墨水具有弹性模量又具有粘性模量, 属于粘弹性流体, 随着壳寡糖量的增加, 弹性模量变化不大, 粘性模量和复数模量都会增大。

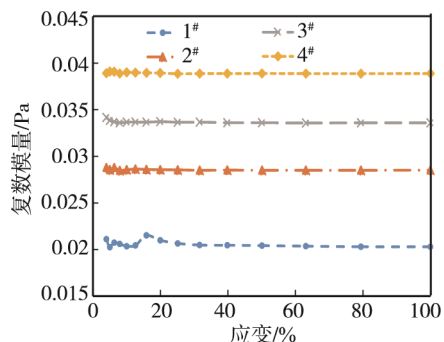


图 5 墨水的复数模量
Fig.5 The complex modulus of ink

2.6 应变相位差 δ 分析

粘弹性流体的性质介于纯弹性固体和纯粘性流体之间, 所以其产生的应变与应力不同步, 相位角相差 δ 为 $0 \leq \delta \leq \pi/2$ ^[18-19]。当 $\delta=0$ 时, 对应胡克弹簧(纯弹性固体)的应变响应; 当 $\delta=\pi/2$ 时, 对应牛顿流体(纯粘性流体)的应变响应。 δ 越大, 流体越倾向于牛顿流体, 消耗的能量越强, 因此 δ 可反映流体消耗能量的特征, 故也称为损耗角。

图 6 所示, 墨水 1#, 2#, 3#, 4# 的应变相位差 δ 的范围在 $0 \leq \delta \leq \pi/2$ 之间, 说明墨水 1#, 2#, 3#, 4# 为粘弹性液体。墨水 1#, 2#, 3#, 4# 的应变相位差 δ 依次增大, 说明随着壳寡糖量的增大, 墨水流体越来越趋于牛顿流体。

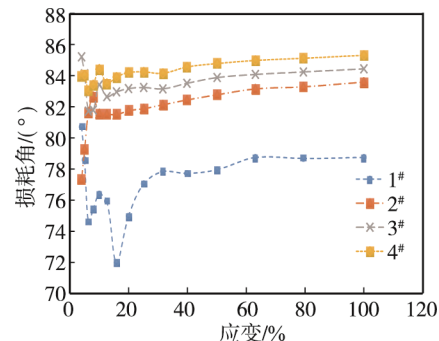


图 6 墨水的应变相位差 δ
Fig.6 The strain phase error (δ) of ink

3 结语

通过剪切速率扫描实验和振幅扫描实验研究了

不同粘度下壳寡糖可食性喷墨墨水的流变性能。研究表明壳寡糖的加入可以提高墨水的剪切应力和剪切粘度。随着壳寡糖量的增加,弹性模量变化不大,粘性模量和复数模量都会增大,越来越趋向于牛顿流体。这些研究结果可以为喷墨体系墨水的流变性研究提供一定的理论依据,为进一步研究流变性对于喷射墨滴形成的影响奠定基础。

参考文献:

- [1] 方燕,朱克永,姚瑞玲,等.可食性油墨在食品包装印刷的研究与应用[J].食品与发酵科技,2013,49(1):85—90.
FANG Yan, ZHU Ke-yong, YAO Rui-ling, et al. Research and Application of Edible Ink in Packaging and Printing of Food[J]. Food and Fermentation Technology, 2013, 49(1): 85—90.
- [2] 苏羽航.可食性油墨的研制及其性能的研究[D].天津:天津科技大学,2009.
SU Yu-hang. The Research of Edible Ink and Its Properties[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2009.
- [3] 苏羽航,赵秀萍.可食性油墨的制备及其性能的测定与分析[J].包装工程,2009,30(6):32—33.
SU Yu-hang, ZHAO Xiu-ping. Preparation of Edible Ink and Analysis of Its Performance[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(6): 32—33.
- [4] 黎厚斌,张彦粉.可食用的抗菌油墨:中国,101709184[P].2007-7-25.
LI Hou-bin, ZHANG Yan-fen. Edible Antibacterial Ink: China, 101709184[P]. 2007-7-25.
- [5] WANG H X, GUO T, LI H B. Evaluation of Viscosity and Printing Quality of Chitosan-Based Flexographic Inks: The Effect of Chitosan Molecular Weight[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(39): 1—6.
- [6] 孙菁梅,魏先福,黄蓓青,等.可食性喷墨油墨黏度对墨滴状态的影响[J].北京印刷学院学报,2012,20(8):6—8.
SUN Jing-mei, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Influence of the Viscosity of Edible Inks for Ink-jet Printing on Drop State[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2012, 20(8): 6—8.
- [7] SHIN Y, YOO D I, JANG J. Molecular Weight Effect on Antimicrobial Activity of Chitosan Treated Cotton Fabrics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001(80): 2495—2501.
- [8] LI J, DU Y M, LIANG H B. Low Molecular Weight Water-Soluble Chitosans, Preparation with the Aid of Cellulase Characterization and Solubility[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006 (102): 1098—1105.
- [9] BASAVARAJU K C, DAMAPPA T, RAI S K. Preparation of Chitosan and Its Miscibility Studies with Gelatin Using Viscosity, Ultrasonic and Refractive Index[J]. Carbohydrate Polymers, 2006(66): 357—362.
- [10] 袁建平,李国辉,王淑敏,等.聚合度4-6壳寡糖的制备及其活性研究[J].添加剂与调味品,2012,37(8):248—251.
YUAN Jian-ping, LI Guo-hui, WANG Shu-min, et al. Preparation of Chito-oligosaccharide with Degree of Polymerization of 4 to 6 and Its Activity[J]. Food Science and Technology, 2012, 37(8): 248—251.
- [11] 雷宁宁,钟娜,施亦东.壳聚糖及其衍生物的固色性能研究[J].染整技术,2014,35(5):22—25.
LEI Ning-ning, ZHONG Na, SHI Yi-dong. Research on the Fixation Performance of Chitosan and Its Derivative[J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2014, 35(5): 22—25.
- [12] GUO T, LI H B, TIAN X J, et al. Preparation and Properties of Blue Edible Inkjet Ink Based on Chitosan Oligochitosan[J]. Chemical Engineering Transactions, 2016, 51: 1207—1212.
- [13] 杨萍,徐贤柱,游清徽,等.内切壳聚糖酶在食品级壳寡糖酶法生产中的应用[J].食品科学,2011,32(13):169—172.
YANG Ping, XU Xian-zhu, YOU Qing-hui, et al. Application of Endo-chitosanase in Enzymatic Preparation of Food-grade Oligo-chitosan[J]. Food Science, 2011, 32(13): 169—172.
- [14] 吴凌霜.含氰基分散染料墨水的制备及喷墨印花性能研究[D].上海:东华大学,2016.
WU Ling-shuang. Preparation of Cyano Disperse Dye Inks and Study of Ink-Jet Printing Properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [15] 袁敏,贾忠伟,袁纯玉.聚合物溶液粘弹性影响因素研究[J].大庆石油地质与开发,2005,24(5):74—76.
YUAN Min, JIA Zhong-wei, YUAN Chun-yu. Research on Influential Factors to Viscoelasticity of Polymer Solution[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2005, 24(5): 74—76.
- [16] 秦青,张敏革,林兴华,等.部分水解聚丙烯酰胺溶液的粘弹性数学模型及其松弛时间谱的研究[J].石油化工,2015,44(1):64—70.
QIN Qing, ZHANG Min-ge, LIN Xing-hua, et al. Viscoelasticity Model and Relaxation Time Spectrum of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solution[J]. Petrochemical Technology, 2015, 44(1): 64—70.
- [17] 闵洁,王莉莉,吴茜.活性染料印花色浆黏弹性行为与印制性能的相互关系[J].东华大学学报(自然科学版),2011,37(3):351—355.
MIN Jie, WANG Li-li, WU Qian. Interrelations between the Viscoelastic Behaviors of Reactive Dyes Printing Paste and Printing Performance[J]. Journal of DongHua University(Natural Science), 2011, 37(3): 351—355.
- [18] 侯吉瑞,谢玉银,赵凤兰,等.复合体系各组分对油水界面剪切粘弹性的影响规律[J].油气地质与采收率,2015,22(1):68—73.
HOU Ji-rui, XIE Yu-yin, ZHAO Feng-lan, et al. Effects of Components in Combination System on Oil-water Interfacial Shear Viscoelasticity[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015, 22(1): 68—73.
- [19] 史铁钧,吴德峰.高分子流变学基础[M].北京:化学工业出版社,2010.
SHI Tie-jun, WU De-feng. Fundamentals of High Polymer Rheology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.