補足情報）。インキに高濃度のココアパウダーが含まれている場合でも、印刷されたインキが広がることなく寸法が維持されることを確認しました。市販のケーキアイシングを、適切なレオロジー特性を備えた印刷可能な材料の基準として変更せずに使用しました。その後、3D プリンティングのパラメータを特定しました (図 1(d))。 DIW 3D プリンターはディスペンサーとモーション コントロール ロボットで構成されています (図 S1)。私たちは、印刷層間の適切な付着を保証するチョコレートベースのインクの 3D モデリングを成功させるための動作パラメータを特定し、温度制御なしでチョコレートベースのインクで構成される 3D モデルの製造を実証しました。

Ci3DP のパラメータ。 Ci3DP を成功させるには、適切なレオロジー特性を備えたチョコレートベースのインクと、機器の適切な設定の使用が必要でした。簡単に言うと、DIW 3D プリンティングには、インク、ディスペンサー、ロボットという最適化が必要な 3 つの異なる要素があります (補足図 S1)。まず、印刷インクは適切なレオロジー特性を示さなければなりません。次のセクションでは、インクの降伏応力 (σy) と貯蔵弾性率 (G') が印刷の結果を左右する最も重要なパラメーターであることについて説明します。第二に、ディスペンサー (圧力源、シリンジ、ノズルで構成) がノズルから分配される質量流量を決定します。シリンジに取り付けられたノズルは、そこを流れる粘性流体に対して高い流体抵抗を提供しました。適用される圧力降下 (ΔP) とノズルの直径 (d) によって、特定のノズルを通過する質量流量 (μm) が決まります。最後に、モーション コントロール ロボット (シリンジとノズルに取り付けられています) が、インクの塗布中のシリンジの動きを制御しました。吐出ヘッド (つまり、シリンジとノズル) の速度 (v) によって、単位長さあたりに吐出されるインクの質量が決まります (m=m v / )。このロボットは、垂直方向 (つまり、印刷層に垂直な方向) の動きの制御も提供しました。 3D モデルを層ごとに作成する場合、良好な印刷忠実度を実現するために、隣接する層間の距離 (Δz) とノズルから基板までの距離 (h) が考慮されました (補足情報)。調査したパラメータ間の関係をまとめました（図1(d)）。

チョコレートベースのインクのレオロジー特性評価。最初に、粘度 (μ)、降伏応力 (σy)、および回復挙動についてチョコレート ベースのインクの特性を評価しました。インクは、チョコレートシロップ（10 ～ 25 w/w%、10 w/w% は S10 などと表記）とチョコレートペースト（5 ～ 12 w/w%、5 w/w% は S10 などと表記）にココアパウダーを加えて調製しました。 P5 などと表記されます）。せん断速度（γ）の関数としてμの測定値が示されています（補足図S2）。調査した濃度範囲では、ココアパウダーの添加により、チョコレートシロップではμが 104 (S0 では 101 Pa.s、S25 では 104 Pa.s)、チョコレートペーストでは 102 (P0 では約 800 Pa.s) 増加しました。 P12 では 104 Pa.s)。以前の研究では、μ> 100 Pa.s のインクが DIW 3D プリンタで印刷可能であることが示されています 22,23。 γ が増加するにつれてインクの粘度は減少し、せん断減粘挙動を示唆しています。ディスペンサーによって提供される圧力で狭いノズルを通してインクを分配する必要があるため、この特性は DIW にとって望ましいものでした。

印刷適性に関する重要な洞察は、インクの σy によって得られます。インクの σy を決定するために、せん断応力ランプが実行されました。 σy はインクが流れ始めるμを観測することで解析しました。せん断応力（σ）が徐々に増加すると、μの突然の減少は流体の降伏を示唆しました（チョコレートシロップの場合は図2（a）、チョコレートペーストの場合は補足図S3（a））。 σyは、2つの接線の交点を使用して決定されました。1つはインクが弾性変形するμのプラトー領域にあり、もう1つはμが低下してインクが流れ始めた領域にあります（補足図S3（b））。コロイド粒子間のファンデルワールス相互作用は、σがσyを超えると壊れます。 σy の値はカカオ濃度の関数として測定されました (図 2(b))。測定の結果、ココアパウダーの添加により、チョコレートシロップでは σy が 0 (S0) から 277 ± 22 Pa (S25) に増加し、チョコレートペーストでは 54 ± 8 (P0) から 298 ± 16 Pa (P12) に増加したことが示唆されました。 。 σy の増加は、インク内のコロイドネットワークが高濃度のカカオによって強化されたことを示唆しています。参考物質として、未修飾のケーキ アイシングの σy は 220 ± 8 Pa であると測定されました。ケーキ アイシングは自立層を形成し (ケーキに 3D デコレーションを作成するために使用されるため)、私たちの測定により、配合されたチョコレート ベースのインクが確認されました。ケーキのアイシングと同じ次数の σy を持っていました。 σy の値が高いと、インクは印刷後に印刷された構造を維持することが保証されます。

インクのせん断減粘挙動。印刷インクは、DIW 3D 印刷において低圧力でインクを吐出するためのずり減粘特性を備えていることが望ましい。配合されたチョコレートベースのインクがずり減粘流動挙動を示すことを確認しました。インクの挙動は Herschel-Bulkley (HB) モデル 24 によって近似されました。

σ = σ y + Kn (1)

log ( 10 σ−σ y ) = log 10 K + n log 10 γ (2)

ここで、K は流動粘稠度指数 (Pa.sn 単位での流体の粘度の尺度)、n はずり減粘指数 (ニュートン流体の場合は n= 1、ずり減粘流体の場合は n< 1、n> 1) です。ずり増粘流体の場合)。 K と n の値は、γ に対する (σ−σy) を対数軸にプロットし、式 (1) の形で直線をフィッティングすることによって決定されました。 （２）（補足図Ｓ４）２５． HB モデルは、実験でテストしたすべてのインクに対して R2 > 0.95 の適合を提供しました。 Kとnの計算値を示します(図2(c))。ケーキアイシングの場合、n の値は 0.4 であり、ずり減粘特性が確認されました。シロップにココアパウダーを添加すると、ココア濃度が増加するにつれて、n は 0.7 (S15) から 0.3 (S25) に減少しました (図 2(c)、黒丸)。チョコレートペーストをベースにしたインクでは、カカオ濃度が増加するにつれて、n が 0.5 (P0) から 0.6 (P12) まで若干増加することが観察されました。 n が低いほど、インクのずり減粘度が高いことを示唆しています。シロップとペーストの両方でカカオ濃度が増加するにつれて、K の値は増加しました。全体として、チョコレートベースのインクの K 値が高いことは、ノズルから吐出された後に形状を保持するための機械的強度が向上していることを示唆しています 26。