

# 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的制备及其在果蔬保鲜中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.02.003

薛琼 邓靖 付艳琪  
邵宴萍 马振萍

湖南工业大学  
包装与材料工程学院<sup>a</sup>  
包装新材料与  
技术重点实验室<sup>b</sup>  
湖南 株洲 412007

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制备纳米 SiO<sub>2</sub> 微球并对其接枝改性, 与壳聚糖/淀粉溶液复合后应用于圣女果保鲜包装中。通过扫描电镜、红外光谱、粒径分析等表征, 考察纳米 SiO<sub>2</sub> 成球工艺参数和接枝改性效果; 并研究了添加不同质量分数的改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球对壳聚糖/淀粉/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜溶液保鲜效果的影响。结果表明: 添加 5 mL 浓氨水、2.8 mL 正硅酸四乙酯、40 mL 乙醇并通过缓慢滴加的方式制备得到的微球粒径均一、分散性好; 经硅烷偶联剂 KH550 接枝改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球, 能够改善复合膜的多项性能; 当添加质量分数为 3% 的改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球时, 壳聚糖/淀粉/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜的保鲜效果较好。

**关键词:** 纳米 SiO<sub>2</sub> 微球; 壳聚糖/淀粉; 溶胶-凝胶法; 硅烷偶联剂; 保鲜效果  
**中图分类号:** TB383; TS206.4 **文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2018)02-0016-07

我国是世界果蔬第一生产和消费国, 据 2010 年国家发改委的数据显示<sup>[1]</sup>: 我国蔬菜产量约占全球总产量的 60%, 水果产量约占 30%。但由于贮藏保鲜处理不当, 每年造成的经济损失过千亿元。目前, 常见的保鲜技术, 如: 低温贮藏和冷库气调保鲜技术所要设备昂贵, 成本较高; 塑料薄膜袋气调保鲜技术虽成本不高, 但保鲜效果不佳; 而化学保鲜技术应用最为广泛, 但易给果蔬造成有害物质残留<sup>[2-4]</sup>。因此, 寻找经济、高效、绿色环境的保鲜技术日渐迫切。

纳米无机填料与聚合物复合具备潜在的优越性能, 已引起了科学界的广泛关注。少量的无机相不仅能使聚合物的力学性能、热性能、阻隔性能以及阻燃性能得到显著改善, 同时还能兼具其他特殊功能<sup>[5-6]</sup>。据了解, 张蓓<sup>[7]</sup>直接将纳米 SiO<sub>2</sub> 加入到明胶/蜂胶复合膜中, 其保鲜效果相对于明胶/蜂胶复合膜有了

较大的提高, 这将为研发一种高效、稳定、低成本的储藏保鲜技术提供参考和支持。而将纳米无机相添加到有机相中, 关键技术在于解决两相相容性及无机相在有机相中的分散性问题<sup>[7-9]</sup>。本课题采用溶胶-凝胶法制备球形纳米 SiO<sub>2</sub>, 考察氨水浓度、溶剂种类、正硅酸四乙酯 (tetraethyl orthosilicate, TEOS) 浓度以及滴加方式对纳米 SiO<sub>2</sub> 成球效果的影响, 通过对纳米 SiO<sub>2</sub> 微球接枝硅烷偶联剂来提高其在有机相中的相容性和分散性, 最后研究添加不同质量分数改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的壳聚糖/淀粉复合膜对圣女果保鲜效果的影响。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 材料与主要仪器

#### 1) 化学试剂

壳聚糖, 生化试剂, 国药集团化学试剂有限公司;

收稿日期: 2018-01-06

基金项目: 湖南工业大学大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目 (2017), 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (17C0460), 国家自然科学基金资助项目 (31501538), 湖南省自然科学基金资助项目 (2018JJ4061)

作者简介: 薛琼 (1981-), 女, 湖南益阳人, 湖南工业大学教师, 主要研究方向为包装材料测试与功能材料研发, E-mail: 43653378@qq.com

可溶性淀粉, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

冰醋酸, 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司;

丙三醇, 分析纯, 西陇化工股份有限公司;

甲醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

正丁醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

无水乙醇, 分析纯, 广州市番禺建兴试剂厂;

浓氨水, 分析纯, 广州德树化工有限公司;

正硅酸四乙酯, 分析纯, 西陇化工股份有限公司;

硅烷偶联剂 KH550, 分析纯, 南京辰工有机硅材料有限公司。

## 2) 主要仪器

电子分析天平, DF-101S 型, 梅特勒-托利多仪器有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型, 河南予华仪器有限公司;

真空干燥箱, DZF-6050 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

低速台式离心机, TDZ4-WS 型, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;

电热恒温培养箱, DHP-9082 型, 北京东联弘达仪器股份公司;

扫描电子显微镜, PHENOM G2 PRO 型, 荷兰飞纳公司;

傅里叶变换红外光谱仪, NICOLET380 型, 美国热电-尼高力仪器公司;

激光粒度仪, GSL-101B1 型, 辽宁仪表研究所有限责任公司;

透光率/雾度测定仪, WGT-S 型, 上海精宏科学仪器有限公司;

智能电子拉力机 (XLW(L)-PC 型)、透湿性测试仪 (TSY-T3 型)、透气性测试仪 (BTY-B 型), 济南兰光机电技术发展中心。

## 1.2 纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的制备

采用溶胶-凝胶法制备纳米 SiO<sub>2</sub> 微球; 按照表 1 中的配方, 首先配置 A 溶液: 将一定量的浓氨水溶于 20 mL 的醇中; 配置 B 溶液: 将一定量的 TEOS 溶于 20 mL 的醇中; 然后将溶液 B 加入至溶液 A 中, 在室温条件下以转速 1000 r/min 搅拌 5 h。待反应结束后, 离心洗涤数次, 最后于 25 °C 真空干燥 12 h 取出备用。

表 1 水解反应配方表

Table 1 The recipes of hydrolysis reaction

配方序号	v/mL					滴加方式
	浓氨水	TEOS	乙醇	甲醇	正丁醇	
1	5+1.2(H <sub>2</sub> O)	2.8	40			缓慢滴加
2	5	2.8	40			缓慢滴加
3	10	2.8	40			缓慢滴加
4	5	1.8	40			缓慢滴加
5	5	0.9	40			缓慢滴加
6	5	2.8		40		缓慢滴加
7	5	2.8			40	缓慢滴加
8	5	2.8	40			一次倾倒

## 1.3 纳米 SiO<sub>2</sub> 微球改性接枝

纳米 SiO<sub>2</sub> 微球改性接枝反应过程如图 1 所示。取一定量自制纳米 SiO<sub>2</sub> 微球分散于 100 mL 去离子水中, 加入质量分数 (相对于纳米 SiO<sub>2</sub> 微球质量) 为 5% 的硅烷偶联剂 KH550<sup>[10]</sup>, 室温条件下以转速 400 r/min 搅拌 24 h。待反应结束后, 离心洗涤数次, 以 25 °C 真空干燥 12 h, 取出备用。

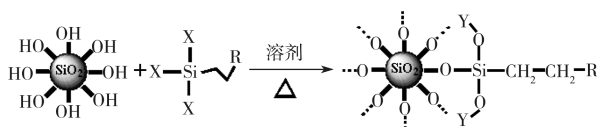


图 1 纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的接枝反应图

Fig. 1 Grafting reaction of nano-SiO<sub>2</sub> microspheres

## 1.4 复合膜的制备

### 1) 淀粉、壳聚糖溶液的制备

称取 6 g 可溶性淀粉溶于 50 mL 去离子水中, 于 80 °C 水浴中以转速 180 r/min 搅拌约 20 min, 得到糊化淀粉溶液。称取 1 g 壳聚糖溶于 50 mL 质量分数为 2% 的醋酸溶液中, 于 60 °C 水浴中以转速 180 r/min 搅拌约 20 min, 得到透明壳聚糖溶液。

### 2) 壳聚糖/淀粉溶液的制备

将壳聚糖、淀粉两种溶液按体积比 1:1 混合, 加入 1.5 mL 甘油, 于 60 °C 水浴中以转速 180 r/min 搅拌 2 h。

### 3) 壳聚糖/淀粉/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜溶液的制备

将壳聚糖、淀粉两种溶液按体积比 1:1 混合, 加入 1.5 mL 甘油, 添加一定量改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球, 于 60 °C 水浴中以转速 180 r/min 搅拌 2 h。

### 4) 成膜工艺

将获得的溶液真空脱泡后在玻璃上流延成膜, 然后于 45 °C 恒温恒湿箱中干燥 24 h。

### 1.5 涂膜工艺

购买大小均匀、新鲜饱满的留蒂圣女果，用蒸馏水清洗晾干后备用。分别配制含有质量分数为 0%，1%，3%，5%，7% 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 5 组壳聚糖 / 淀粉 / 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜溶液，每 15 颗圣女果为 1 组，分别浸入上述复合膜溶液中进行涂膜，控制涂膜时间为 1 min 左右，迅速捞出风干。将各组圣女果散放在恒温培养箱中，控制温度为 25 ℃。

### 1.6 纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表征、膜性能测试与保鲜效果评定

#### 1) 纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表征

采用扫描电子显微镜，对纳米 SiO<sub>2</sub> 微球形貌进行表征，分析微球的成球效果；利用傅里叶变换红外光谱仪，评价微球接枝情况；用激光粒度仪对纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的粒径分布进行评定。

#### 2) 膜性能测试

参照 GB/T 13022—1991《塑料薄膜拉伸性能试验方法》、GB/T 2410—2008《透明塑料透光率和雾度的测定》、GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法 压差法》、GB/T 1037—1988《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法（杯式法）》对复合膜的性能进行测试。

#### 3) 保鲜效果评定

由 10 名同学，按表 2 所示的圣女果感官指标评分标准<sup>[11]</sup>，观察圣女果的外观变化（如颜色、光泽、有无汁液溢出、有无霉变、腐烂等），将评分取平均值，每隔 1 d 观察 1 次，共观察 7 d。

表 2 圣女果感官指标评分标准  
Table 2 Evaluation standards of sensory index for cherry tomatoes

得分	9分	7分	5分	3分	1分
感官变化	很好：表皮有光泽且鲜艳，果实饱满，无病斑痕迹，无皱缩现象，气味芳香	较好：表皮开始变暗，有点皱缩，有零星霉点	一般：表皮暗褐，皱缩多，有一些黑斑，散发乙烯气味	较差：表皮暗褐，有干皱发绵现象，很多霉点，局部腐烂，有霉酸味，几乎不可食用	极差：腐烂严重，不可食用

## 2 结果与分析

纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的形成是 TEOS 的水解和缩合的过程，在碱性环境下，TEOS 水解得到的硅醇迅速转化为强碱，再与另外的 Si 原子发生缩合反应<sup>[12]</sup>。水解反应速度快则形成微球数目多、粒径较小；水解反

应速度慢则微球核增长慢，微球粒径均匀。而纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的粒径分布窄且呈现单分散性，则可提高纳米 SiO<sub>2</sub> 的接枝率且能改善其在聚合物中的分散性和相容性，因此文中考察氨水浓度、溶剂种类、TEOS 浓度以及滴加方式对纳米 SiO<sub>2</sub> 成球效果的影响。

### 2.1 氨水浓度对纳米 SiO<sub>2</sub> 成球效果的影响

TEOS 在酸性条件时形成水凝胶，在碱性条件时形成胶粒。而氨水所提供的碱性条件，能促进反应中粒子的缩合同时抑制粒子的水解。氨水的浓度对纳米 SiO<sub>2</sub> 成球效果的影响如图 2 所示。由纳米 SiO<sub>2</sub> 的扫描电镜图可知，随着氨水浓度的增加，粒子水解速度变慢，微球粒径变大；但当氨水浓度过高时，微球粒径过大，出现团聚现象。

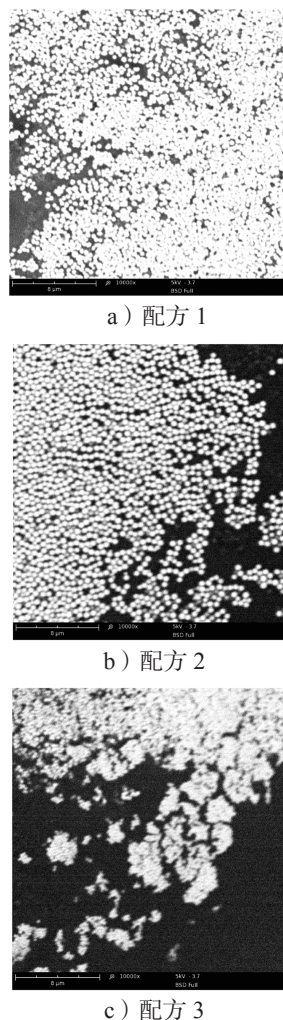


图 2 不同氨水用量制备的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的扫描电镜图

Fig. 2 The scanning electron microscopy photograph of nano-SiO<sub>2</sub> microspheres prepared with different amount of ammonia water

## 2.2 不同溶剂种类对纳米 SiO<sub>2</sub> 成球效果的影响

不同溶剂种类对纳米 SiO<sub>2</sub> 成球效果的影响如图 3 所示。

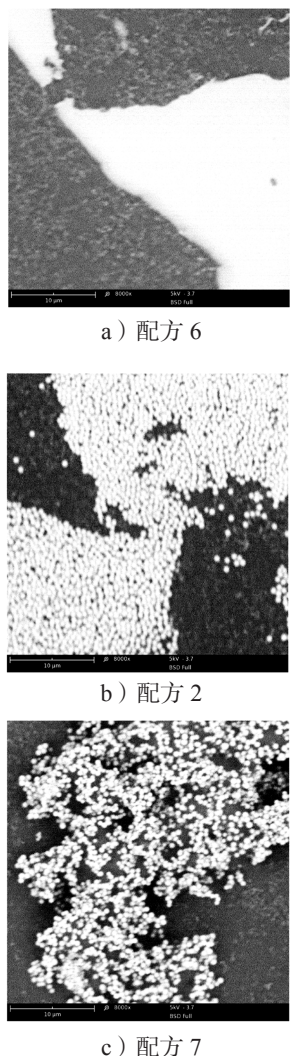


图 3 不同溶剂类型制备的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的扫描电镜图

Fig. 3 The scanning electron microscopy photograph of nano-SiO<sub>2</sub> microspheres prepared with different solvent types

由图 3 中纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的扫描电镜图可知, 当溶剂为甲醇时, 所制备的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球粒径较小, 溶液为淡蓝色; 当溶剂为乙醇时, 所制备的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球粒径均匀且分散性也好; 溶剂为正丁醇时, 所制备的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球粒径不均且出现团聚现象。这可能与 3 种醇溶剂的溶解度有关, 溶解度越大, 成核数越多则粒径越小。

## 2.3 TEOS 浓度对纳米 SiO<sub>2</sub> 成球效果的影响

TEOS 浓度对纳米 SiO<sub>2</sub> 成球效果的影响如图 4

所示。

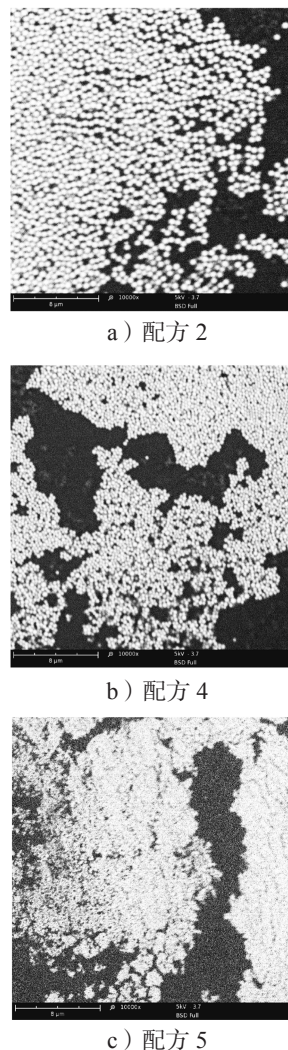


图 4 不同 TEOS 浓度制备的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的扫描电镜图

Fig. 4 The scanning electron microscopy photograph of nano-SiO<sub>2</sub> microspheres prepared with different concentration of TEOS

由图 4 中纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的扫描电镜图可知, 随着 TEOS 浓度的增加, 微球粒径变大, 分散性越好。其中, 配方 2 中添加 2.8 mL 的 TEOS 所制备的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球分散性最好。这可能是由于在其他条件不变的情况下, 随着 TEOS 用量的增大, 氨水浓度相对降低, 水解和缩合的反应速率相对变慢, 成球时间增长, 形成的微球粒径较大且均匀性较好。

## 2.4 不同滴加方式对纳米 SiO<sub>2</sub> 成球效果的影响

图 5 为不同滴加方式下制备的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的扫描电镜图。一次倾倒相较于缓慢滴加所制备得到的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球分散性较差, 且粒径不均一。当溶

液快速混合时,水解反应速度快,产生核较多,所形成的微球粒径小,容易团聚;而溶液缓慢滴加时,水解反应速度慢,核增长时间长,微球粒径较大,分散性好。

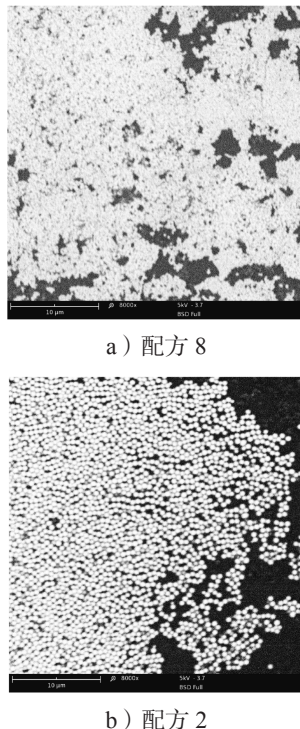


图5 不同滴加方式制备的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的扫描电镜图

Fig. 5 The scanning electron microscopy photograph of nano-SiO<sub>2</sub> microspheres prepared with different dropping methods

### 2.5 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的粒径分布分析和红外光谱图分析

由于纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表面还有大量的羟基和不饱和键,表面极性大则在有机相中难分散易团聚,因此需要对 SiO<sub>2</sub> 微球进行表面接枝改性。对配方 2 所制备的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球进行接枝改性,并对其粒径测试和红外光谱测试,图 6、7 分别为接枝后纳米 SiO<sub>2</sub> 微球粒径分布图和红外光谱图。

由图 6 可知,其粒径主要分布在 400~600 nm 之间,粒径分布比较集中,说明微球比较均匀,粒径分布呈现单分散性。由图 7 可知,改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 在 3 340 cm<sup>-1</sup> 处出现了反对称—OH 伸缩振动峰、1 100 cm<sup>-1</sup> 处出现了 Si—OH 的伸缩振动峰、957 cm<sup>-1</sup> 处 Si—OH 的弯曲振动吸收峰明显减弱,这说明 SiO<sub>2</sub> 在改性后表面羟基确实发生了反应。

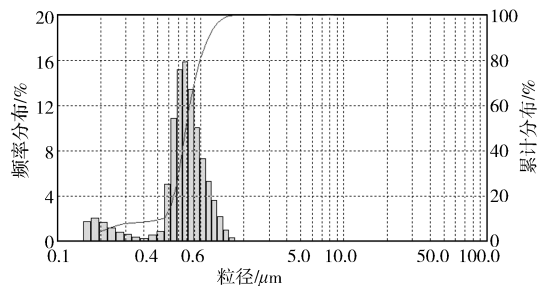


图6 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的粒径分布

Fig. 6 Particle size distribution of modified nano-SiO<sub>2</sub> microspheres

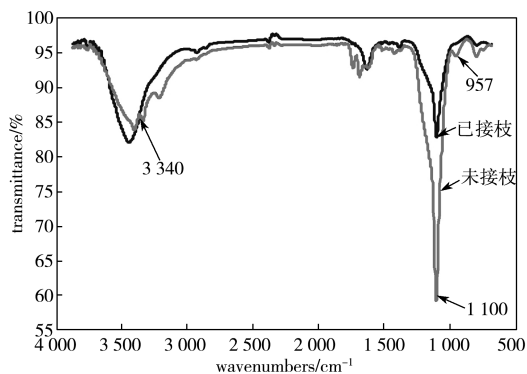


图7 纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的红外光谱图

Fig. 7 The infrared spectroscopy of nano-SiO<sub>2</sub> microspheres

### 2.6 不同改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的含量对壳聚糖 / 淀粉 / 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜性能和保鲜效果的影响

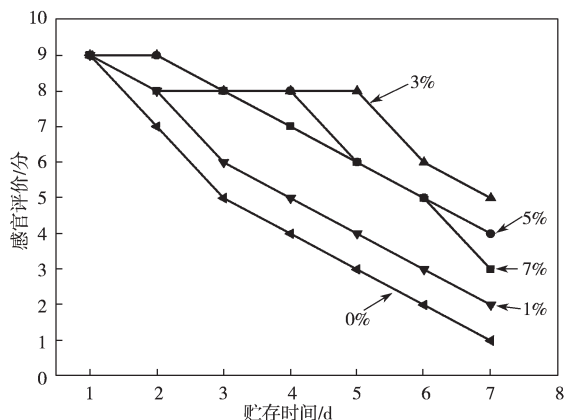
由于淀粉分子链有序排列使其结晶度较大,而改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的加入可能会破坏了分子间的有序结构;同时少量的无机填料在有机相中能够起到异相成核作用<sup>[13]</sup>,可提高结晶度,因此在两方面的作用下可能对材料的性能有不同程度的影响。改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的含量对壳聚糖 / 淀粉 / 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜性能的影响如表 3 所示。随着改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球含量的增加,壳聚糖 / 淀粉 / 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜的力学性能增强,而透湿系数变小,气体透过系数先减小后增大,其中当改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的质量分数增加到 5% 时,气体透过系数最低;而加入少量改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球,可使复合膜的雾度值有所降低,当加入改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的质量分数为 3% 时,复合膜的雾度值最低。

改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球对壳聚糖 / 淀粉 / 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜的保鲜效果有一定的影响。如图 8 所示,当改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的质量分数为 3% 时,复合膜的保鲜效果相对最好。由此可见,降低水果呼吸强度延长保鲜时间,并非气体透过系数越小越好,复合膜的透氧量

应该满足果蔬最低有氧呼吸的氧气需要量。

**表 3 含不同质量分数改性纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜的性能参数**  
Table 3 The performance indexes of composite membrane with different nano-SiO<sub>2</sub> microspheres contents

质量分数 /%	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	透光率 /%	雾度 /%	气体透过系数 (O <sub>2</sub> )/(cm <sup>3</sup> ·cm·(cm <sup>2</sup> ·s·Pa) <sup>-1</sup> )	透湿量 / (g·(m <sup>2</sup> ·24h) <sup>-1</sup> )
0	16.3	10.3	90.2	28.4	52.55 × 10 <sup>-15</sup>	1894.36
1	18.5	13.2	89.5	30.1	39.88 × 10 <sup>-15</sup>	1679.19
3	19.2	14.4	90.5	18.5	29.31 × 10 <sup>-15</sup>	1537.31
5	20.1	14.9	87.3	26.3	27.58 × 10 <sup>-15</sup>	1517.54
7	20.5	15.5	86.1	47.1	35.26 × 10 <sup>-15</sup>	1474.38



**图 8 在贮存期间纳米 SiO<sub>2</sub> 微球含量对圣女果感观评分的影响**

**Fig. 8 The influence on cherry tomatoes' sensory indicator of nano-SiO<sub>2</sub> microspheres content during preservation period**

### 3 结论

综上所述, 采用溶胶-凝胶法以 2.8 mL TEOS 溶于 20 mL 乙醇为 A 溶液, 以 5 mL 氨水溶于 20 mL 乙醇为 B 溶液, 以缓慢滴加方式混合 AB 两种溶液所制备的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球, 粒径均匀、分散性好。而加入少量改性纳米 SiO<sub>2</sub> 微球能够提高壳聚糖/淀粉复合膜的力学性能, 降低透氧量, 且当添加质量分数为 3% 的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球时, 壳聚糖/淀粉/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合膜的保鲜效果相对较好。壳聚糖/淀粉保鲜膜作为绿色、可食性保鲜膜, 添加接枝后的单分散球形纳米 SiO<sub>2</sub>, 能够改善复合膜的各项性能并有效提高保鲜效果。

#### 参考文献:

[1] 王文生. “十二五”期间我国果蔬冷链物流面临的机

遇与挑战[J]. 保鲜与加工, 2011, 11(3): 1-5.

WANG Wensheng. Opportunities and Challenges the Fruit and Vegetable Cold-Chain Logistics Faces During the Twelfth Five-Year Plan in China[J]. Storage and Process, 2011, 11(3): 1-5.

[2] 张巧曼, 朱丹实, 寇竟羽, 等. 可食性多糖涂膜果蔬保鲜技术研究进展[J]. 食品与发酵科技, 2015, 51(1): 9-13.

ZHANG Qiaoman, ZHU Danshi, KOU Jingyu, et al. Research Progress of Polysaccharide Edible Coating on Preservation of Fruits and Vegetables[J]. Food and Fermentation Technology, 2015, 51(1): 9-13.

[3] 周斌. 果蔬保鲜膜的研究进展[J]. 包装学报, 2012, 4(4): 16-20.

ZHOU Bin. Review of Preservative Film for Fruits and Vegetables[J]. Packaging Journal, 2012, 4(4): 16-20.

[4] 薛琼, 邓靖, 赵德坚, 等. 壳聚糖包覆肉桂精油对葡萄保鲜的应用研究[J]. 包装学报, 2015, 7(1): 12-17.

XUE Qiong, DENG Jing, ZHAO Dejian, et al. Research on Effects of Chitosan Coated Cinnamon Essential Oil Applied in Grape Storage[J]. Packaging Journal, 2015, 7(1): 12-17.

[5] 漆宗能, 尚文宇. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 1-16.

QI Zongneng, SHANG Wenyu. The Theory and Practice of Polymer/Layered Silicate Nanocomposite Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002, 1-16.

[6] 陈朝霞, 张玉红, 殷俊, 等. 有机-无机纳米复合微球研究进展[J]. 高分子通报, 2013(11): 39-48.

CHEN Zhaoxia, ZHANG Yuhong, YIN Jun, et al. Research Progress in Organic-Inorganic Nanocomposite Microspheres[J]. Polymer Bulletin, 2013(11): 39-48.

[7] 张蓓. 蜂胶/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合涂膜材料的制备及对圣女果涂膜保鲜效果的研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2015. ZHANG Bei. Preparation of Propolis/Nano-Silica Composite Film and its Effect on Fresh-Keeping of Cherry Tomatoes[D]. Jingzhou: Bohai University, 2015.

[8] KANGO S, KALIA S, CELLI A, et al. Surface Modification of Inorganica Nanoparticles for Development of Organic-Inorganic Nanocoposites-A Review[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(8): 1232-1261.

[9] 王奕寒. 具有果蔬保鲜功能的壳聚糖纳米纤维制备与性能表征[D]. 扬州: 扬州大学, 2015.

WANG Yihan. Preparation and Characterization

- of Chitosan Nanofibers with Fruit and Vegetable Fresh-Keeping Function[D]. Yangzhou : Yangzhou University, 2015.
- [10] 薛琼, 刘跃军, 向贤伟. 改性剂对 EVOH/蒙脱土纳米复合材料性能影响的研究 [J]. 湖南工业大学学报, 2009, 23(3): 29-34.  
XUE Qiong, LIU Yuejun, XIANG Xianwei. Study on Effect of Modifiers on Properties of EVOH/MMT Nanocomposite[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2009, 23(3): 29-34.
- [11] 康钰. 果蔬储藏与检测 [M]. 成都: 西南交通大学出版社, 2014: 165-210.  
KANG Yu. Storage and Detection of Fruits and Vegetables [M]. Chengdu: Southwest Jiaotong University Press, 2014: 100-131.
- [12] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1): 62-69.
- [13] GORRASI G, TORTORA M, VITTORIAV, et al. Vapor Barrier Properties of Polycaprolactone Montmorillonite Nanocomposites: Effect of Clay Dispersion[J]. Polymer, 2003, 44(8): 2271-2279.

## Preparation of Modified Nano-SiO<sub>2</sub> Microspheres and Its Application in Fresh-Keeping of Fruits and Vegetables

XUE Qiong, DENG Jing, FU Yanqi, SHAO Yanping, MA Zhenping

( School of Packaging and Materials Engineering<sup>a</sup>, Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging<sup>b</sup>, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** Nano-SiO<sub>2</sub> microspheres were prepared by sol-gel method and grafted with silane coupling agent KH550, then composited with chitosan/starch solution and applied in fresh-keeping packaging of cherry tomatoes. Scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, particle size analysis were used to characterize the optimum technological parameters and grafting effect of nano-silica microspheres. The preservation effect of chitosan/starch solution with the different mass fraction of nano-silica microspheres was analyzed. The results showed that: the uniform and monodisperse microspheres were prepared by adding 5 mL ammonia, 2.8 mL tetraethyl orthosilicate, 40mL ethanol and slow dripping method; the nano-SiO<sub>2</sub> microspheres modified by silane coupling agent KH550 could improve the performance of composite membrane; when the content of modified nano-SiO<sub>2</sub> microspheres in chitosan/starch composite film was 3%, the fresh-keeping effect was better.

**Keywords:** nano-SiO<sub>2</sub> microsphere ; chitosan/starch; sol-gel method; silane coupling agent; fresh-keeping effect