

# Development of surface functional coating thin film utilizing combined processes of plasma activation surface treatment and nanoclay dispersion: In applications for transparent water vapor and oxygen barrier packaging films

Nam Il Kim and Geug Tae Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34054, Korea

(Received May 31, 2023)

(Revised June 7, 2023)

(Accepted June 12, 2023)

**Abstract** Barrier films for transparent packaging materials with excellent moisture barrier properties are prepared, utilizing a nanoclay dispersion coating layer formed after a pretreatment process of plasma activation surface treatment process under vacuum at room temperature. Attention is paid on optimizing the coupling additive through the appropriate crosslinking process and optimal dispersion process of the coating process to enhance adhesion. Analysis of the functional coating thin film shows that the water vapor transmission rate is less than  $10 \text{ g/m}^2/24 \text{ hrs}$  (ASTM F-1249) and the oxygen transmission rate is less than  $30 \text{ cc/m}^2/24 \text{ hrs}$  (ASTM D3985). It is shown that water barrier properties of coating thin film prepared in this study are greater than conventional untreated films by 10 times or more. The thickness of the transparent gas barrier film is within 0.1 mm, and the transparent gas barrier complex is implemented in two layers. In the study of PET thin film interface characteristics, FT-IR experimental analysis shows the reaction activity was optimized at RDS 1.125 %.

**Key words:** Barrier film, Plasma surface treatment

## 플라즈마 활성화 표면처리 공정과 나노클레이 분산 적층 코팅을 이용한 표면 기능성 코팅 박막 개발: 수분 및 산소 차단성이 우수한 투명 포장재

김남일, 김극태<sup>†</sup>

한남대학교 공과대학 화학공학과, 대전, 34054

(2023년 5월 31일 접수)

(2023년 6월 7일 심사완료)

(2023년 6월 12일 게재확정)

**요약** 수분 차단성이 우수한 투명 포장재용 배리어성 필름을 개발하기 위하여, 상온 진공하에서 플라즈마 활성화 표면처리 공정의 전처리 공정을 거친 후에, 나노클레이 분산 적층 코팅층을 형성한다. 접착력 향상을 위한 코팅 공정의 적절한 가교공정과 최적분산공정을 통한 커플링 첨가제를 최적화하는 데 중점을 두었다. 기능성 코팅 박막에 대하여 분석한 결과는 수분 투과도  $10 \text{ g/m}^2/24 \text{ hrs}$ (ASTM F-1249) 이하, 산소 투과도  $30 \text{ cc/m}^2/24 \text{ hrs}$ (ASTM D3985) 이하임을 보여주었다. 이는 종래의 무처리 필름의 10배 이상 수분 차단성이 우수한 투명 포장재용 표면기능성 코팅박막에 해당됨을 보였다. 아울러, 투명가스 차단 필름의 두께는 0.1 mm 이내이며, 투명가스차단 복합층은 2개의 층으로 구성되었다. PET 박막 계면 특성연구에서, FT-IR의 실험분석에 의하면 RDS 1.125 %에서 반응 활성도가 최적화임을 나타내고 있다.

### 1. 서론

고성능 코팅소재는 기재의 효율을 향상시키기 위해 사용되는 소재로 바탕이 되는 소자 소재 표면위에 유기

하이브리드로 이루어진 소재를 도포하거나 필름의 형태로 제작되는 것이다. 고성능 코팅소재는 ET, IT, BT, NT 분야의 첨단 기술이 융합된 신소재 및 정밀화학분야 매우 다양한 산업에 필요한 특수성 및 고기능성을 갖춘 소재로 정의된다. 핵심기술로는 내열성 필름/코팅소재 기술, 투명 전도성 필름/코팅소재 기술, 대전 방지 및 고발수성 필름/

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: geugtaekim@gmail.com

코팅소재 기술, 고경도 필름/코팅소재 기술, 식품 포장재 용 필름/코팅소재 기술 등이 있다. 고기능 필름/코팅 소재의 전방산업은 고성능 유무기 하이브리드 코팅소재를 활용하여 효율을 높일 수 있는 산업으로, 자동차, 항공, 전기/전자, 디스플레이, 에너지산업 등에 넓게 활용되며, 고기능 필름/코팅소재의 후방산업은 유무기 하이브리드 코팅소재에 사용되는 금속 및 세라믹입자, 나노구조소재, 각종 첨가물 고분자 수지 등의 소재 산업에 해당된다[1-4]. 고기능성 필름 산업은 연포장(flexible packaging) 산업과 전자 부품산업의 후방산업으로서 원자재를 공급하는 역할을 한다. 우리나라에서 생산되는 고기능성 플라스틱 필름은 크게 나누어 포장용 필름과 산업용 필름으로 나눌 수 있다. 포장용 필름은 식품포장의 비중이 가장 크고 산업용 필름은 디스플레이 산업을 필두로 하여, 전기/전자제품의 부품으로 사용되는 비중이 가장 크다.

공장에서 제품을 생산하여 소비자가 소비하기까지 제품의 유통과정에서 가장 기본적인 것은 제품을 포장하는 데에서 시작된다. 최근에는 포장의 역할이 단순히 제품을 담아서 운송되는 수단이 아니라 소비자와의 접점에서 제품을 알리는 마케팅적 요소가 더욱 중요하다. 특히, 견과류를 포함하는 제품은 고급 이미지를 갖고 있으면서 제품의 상품성을 높이기 위해 내용물을 보여주는 경우가 많은데, 그로 인해 유통과정에서 제품 품질 열화가 쉽게 발생한다. 종래의 견과류를 포함하는 제품의 포장 필름은 제품의 품질 열화를 방지하기 위하여 포장 필름 중간에 주로 알루미늄 호일 또는 증착 필름이 있는 재질로 사용하기 때문에 자외선에 의한 품질 열화는 문제가 되지 않았다. 하지만 내용물을 보이게 하는 투명창이 형성된 필름 포장의 경우에는 무광 필름을 사용하던가 표면에 무광코팅을 하여 자외선을 차단하는 기능을 갖도록 한다. 그러나, 그러한 포장에서는 투명창을 통해 제품이 선명하게 보이지 않아 소비자들에게 제품의 신선함을 알리는 것이 어려웠으며, 또한 종래의 자외선 차단성 필름은 자외선 차단하는 기능을 갖는 성분이 제품으로의 전이로 인해 식품과 직접 접촉하는 포장재에는 사용이 어려웠다. 그리고 산성식품 또는 유성식품 내용물을 채울 때 식품 업계에서는 내용물의 특성에 맞는 포장 필름을 발굴하고 있는 실정이다[5].

일반적인 기능성 포장용 플라스틱 필름의 세계 시장규모는 타산업과의 밀접한 연관성으로 인하여 집계하기는 무척 어려우나 재료와 기계의 전체적인 규모면에서 세계 포장 재료시장은 총 4,000억 US달러로 이 중 플라스틱재료의 포장산업시장은 이것의 36% 정도인 1,440억 US달러로 추정된다. 국가별로 GDP 대비 약 1.5~5%의 대규모 산업으로 형성되어 있다. 미국, 유럽, 일본 등 대부분 선진국의 포장산업의 GDP는 3.5%에서 4%대를 유지하고 있으며 개발도상국 중에서는 동남아시아의 비중이 높는데 국가적인 육성정책이 큰 역할을 하고 있다. 플라스틱 필름의 포장시장은 유럽(28%)과 북미(27%) 지역이 전 세계 포장산업의 55%를 차지하고 있으나 근래 아시아권 시장이 급속한 성장세를 보이고 있다. 일본은 무려 16%를 차지하여 기타 아시아권의 총합보다 많은 비중을 차지하고 있다. 동유럽, 남미, 아시아권의 포장산업 시장의 증가로 인해 매해 세계 포장산업 시장은 1~3% 정도 성장하고 있다[1,5].

일반적인 가스 차단 필름의 경우, 그 기체 투과 성질이 반복되는 굴곡을 견디지 못하여 균열이 생길 수 있을 뿐만 아니라 낮은 가공성으로 인해 열가소성 수지에 통상적인 배향 또는 열성형과 같은 기하학적 변화를 일으키게 된다[6-8]. 하지만 복합 나노 스케일 박막 코팅 전처리기술의 도입은 증착층의 가스차단성 증대 및 폴리머 필름 표면의 물성 개질로 이러한 물리, 화학적 변형에 내성을 줄 수 있는 확실한 대안이며, 차세대 가스 차단 신소재로 각광 받을 수 있을 것으로 확신한다[9-11]. 세계적인 차단 필름 제조 기술력 보유로 세계 포장시장의 주도권 장악과 수입 대체 효과 및 수출 증대로 나라발전에 기여할 수 있다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 실험 순서

Figure 1은 배리어성 필름을 제조하고 성능 평가하는 순서를 상세히 나타내고 있다. 처음에는 맞춤형 가스 차단 소재를 설계하고, 그 다음에 플라즈마 전처리 공정을

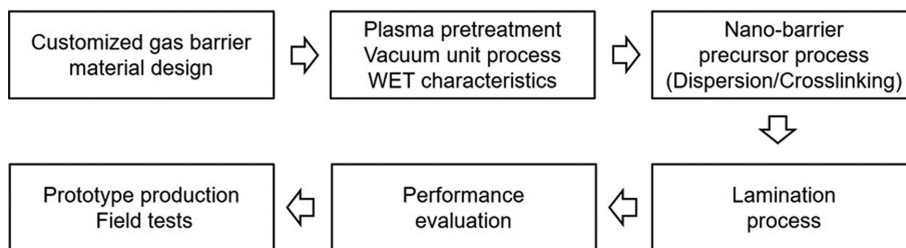


Fig. 1. Overview of manufacturing and performance evaluation of barrier films.

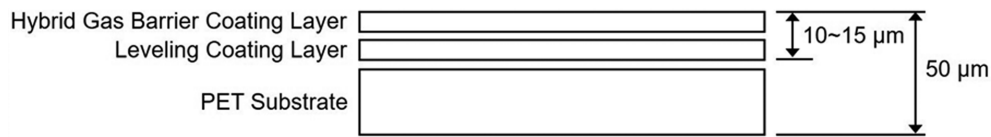


Fig. 2. Schematic structure of hybrid organic-inorganic barrier films.

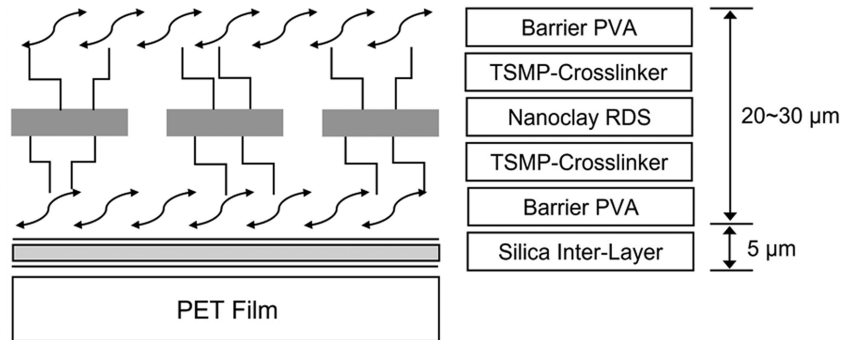


Fig. 3. Structure of crosslinked barrier films with coating layers which are composed of barrier PVA film, TSMP-crosslinker, and nanoclay RDS additive.

거쳐 유연 기재 필름 계면특성을 향상시킨다. 나노분산과 가교과정을 거쳐, 합지공정인 라미네이팅과정을 거친다. 이렇게 해서 제조된 배리어성 필름을 수분투과도(ASTM F-1249)와 산소투과도(ASTM D3985), 그리고 SEM 사진분석을 통하여 두께를 측정한다. 최종적으로 제조된 시제품을 필드 테스트한다.

Figure 2는 유무기 하이브리드 배리어성 필름의 층별 구조 및 층 두께를 나타내고 있다. 배리어성 필름의 전체 두께는 50  $\mu\text{m}$ 이며, 유무기 가스 차단 코팅층과 leveling 코팅층의 두께는 10~15  $\mu\text{m}$ 으로 설계되었다. 여기서 가스는 산소(Oxygen)을 포함한 공기를 의미한다.

## 2.2. 플라즈마 전처리 공정

나노클레이 분산 적층가공과 플라즈마(plasma) 표면처리 하이브리드(hybrid) 공정을 이용한 기존 무처리 필름의 10배 이상 수분 차단성이 우수한 투명 포장재 개발하기 위하여 1차적 실험 단계는 가스차단 코팅공정의 클리닝(cleaning) 및 플라즈마 표면활성화(plasma activation)를 위한 전처리실험을 하였다. 즉, 전처리 실험은 가스 차단 필름의 투광성 보장 즉, 투명한 성능요건이 전제되어 있으므로, 종래의 코팅기재에서 구현할 수 없었던 코팅 접착성 증대를 위하여, 플라즈마 표면 활성화를 통하여 전처리 과정을 거치면서, 유연 필름 기재와의 접합성을 유지 가능하도록 하였다.

## 2.3. 나노클레이 분산 적층 코팅

Figure 3는 배리어성 PVA 필름, trisodium trimetaphosphate

(TSMP, crosslinker) 나노클레이 RDS 첨가제로 구성된 코팅층이 유연 기재 필름 PET위에 박막으로 형성되어 있음을 보여주고 있다. 즉, 수분 및 산소 차단 기능성을 부여하기 위하여, 나노 스케일의 무기 산화공정(ceramic oxide process)을 통한 배리어성 공정(barrier process)에 기초하여, 나노클레이 입자 분산 적층 코팅을 하였다. 본 실험에서 사용된 무기 분산제인, 라포나이트 RDS는 영국 소재 록우드 애디티브 리미티드(Rockwood Additives Limited)의 상품명 라포나이트 알디에스(Laponite RDS)이다. 라포나이트 RDS의 다른 명칭은 Magnesium lithium silicate RDS이다[12].

공정용액 pH 조절 최적화 실험을 위하여, 나노클레이의 PVA(polyvinyl alcohol) 수지(일본 87FE grade) 2차반응을 위한 용액의 약산성 공정구축을 위한 pH 조절 실험을 하였다. 또한, 실리카 내부층을 설계하고 선택하기 위하여, PET(polyethylene terephthalate) 필름과 실리카 내부층에 하드코팅(hard coating)을 실험하여, 다양한 기초 설계를 하고, 바인더를 선정하여 최적화 테스트하여, 블렌딩 성능평가 및 선택된 설계가 최적화되도록 공정 조건을 확립하였다. 이에 대한 수분 및 가스 차단 기능을 보강하기 위한 가교 접착 강화 코팅실험은 10 wt% PVA 용액, 0.16 mol% TSMP 용액, 2.5 mol% NaOH 용액을 각각 제조하여 실험하였으며, 나노클레이와 실리카 콜로이드 하이브리드 공정을 거치면서 실험하였다. 배리어 특성 최적화 공정 설계 및 시제품 제작을 위하여, 배리어성 특성을 갖고 있는 PVA 수지를 선택하여 적용하였다. 또한, 첨가제 TSMP 선택 및 최적화, NaOH-반응제 선택 및 몰비 최적화 실험을 진행하였다.

Table 1

Transmittances obtained for various RDS coating contents from 0 to 1.5 % at wave number 3,000~3,500  $\text{cm}^{-1}$

Experiment	RDS coating (%)	Transmittance (%)
Case 1	none	90
Case 2	0.5	70
Case 3	1.0	72
Case 4	1.125	58
Case 5	1.25	65
Case 6	1.5	80

### 3. 실험결과 및 고찰

Table 1은 3,000~3,500  $\text{cm}^{-1}$  범위의 파장에서 첨가제 RDS를 0~1.5 % 조성비율을 변화시켰을 때 해당하는 배리어성 필름의 흡수성을 나타내고 있다. RDS의 함량이

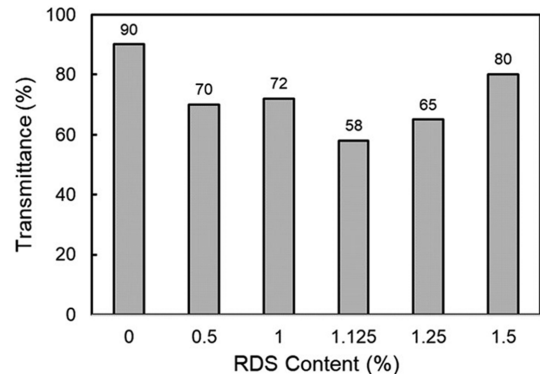


Fig. 4. Relationship of RDS contents and transmittance of barrier PET film.

증가함에 따라 분자 내에 존재하는 수산화기의 농도가 증가하고, 이에 따라 OH stretching에 의한 피크의 세기

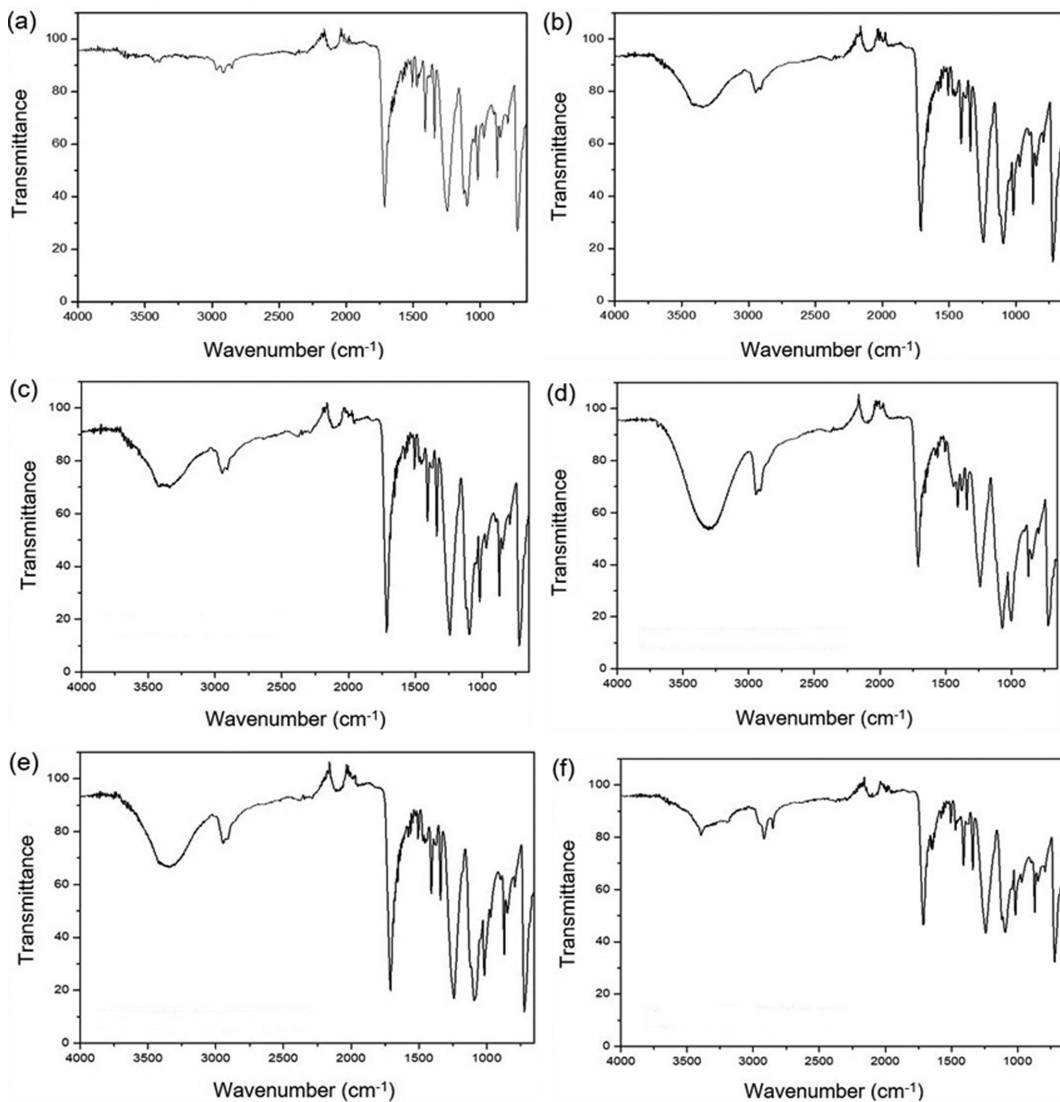


Fig. 5. Effects of content of RDS coating layer on the FT-IR spectra of PET film: (a) Case 1 (none), (b) Case 2 (RDS 0.5 %), (c) Case 3 (RDS 1.0 %), (d) Case 4 (RDS 1.125 %), (e) Case 5 (RDS 1.25 %), (f) Case 6 (RDS 1.5 %).

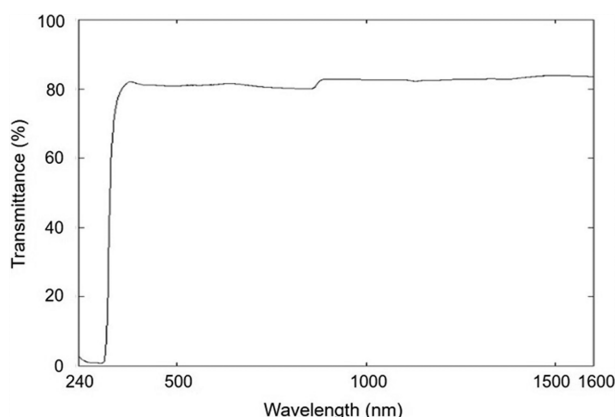


Fig. 6. Transmittances of PET film measured in a range from 300 to 1600 nm.

가 커지는 것을 알 수 있다. FT-IR 분석을 통해 RDS 코팅층이 PET 필름 위에 도입된 것을 확인할 수 있다. Figure 4은 Table 1의 실험 결과치를, 즉, 첨가제 RDS의 성분비율과 배리어성 필름의 흡수성의 관계를 그래프화하여 나타낸 것이다. Figure 4에서 보는 바와 같이, RDS가 0에서부터 1.125%까지 증가할 때는 배리어성 필름의 흡수성은 선형적으로 증가하지만, RDS 1.125%의 임계점부터는 1.125% 증가함에 따라 감소한다. 이러한 임계점 발생에 대한 것은 현재로서는 추정하기 어렵지만, 앞으로 이에 대한 향후 연구과제로 남는다.

Figure 5은 첨가제 RDS를 0~1.5% 조성비율에 따른 유연 필름 기체의 FT-IR spectra를 나타내고 있다: (a) Case 1 (none), (b) Case 2 (RDS 0.5%), (c) Case 3

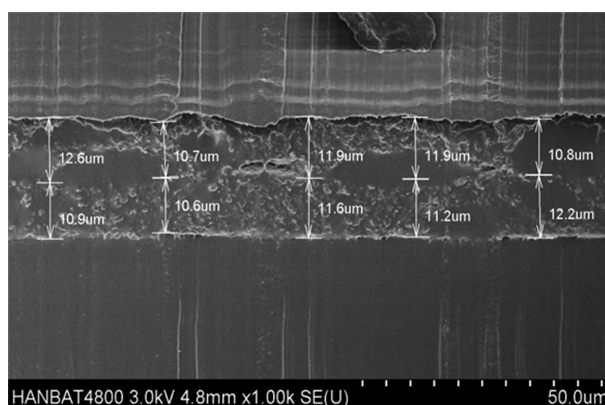


Fig. 7. SEM micrograph of PET/PET film laminated after introducing coating layers.

(RDS 1.0%), (d) Case 4 (RDS 1.125%), (e) Case 5 (RDS 1.25%), (f) Case 6 (RDS 1.5%). Figure 5에서 보는 바와 같이, 모든 FT-IR spectra는 같은 형태의 spectra를 나타내고 있다. 이는 RDS 성분의 영향이 동일함을 의미한다. 즉, 영향의 메커니즘이 동일하다고 해석될 수 있다.

Figure 6은 코팅층이 도입된 이후, PET 필름의 확산 반사분광광도계(Diffuse Reflectance UV-VIS-NIR Spectrophotometer, SolidSpec-3700, 240~1,600 nm, Shimadzu, Japan) 결과를 도시화한 것이다. 시인성 확보측면에서, 550 nm 파장 기준으로 전반적으로 81%의 광투과율을 보였으며 이는 코팅층이 도입되기 전 순수 PET 필름의 투과율(88%)에 비하여 약간 저하되었으나 여전히 투과

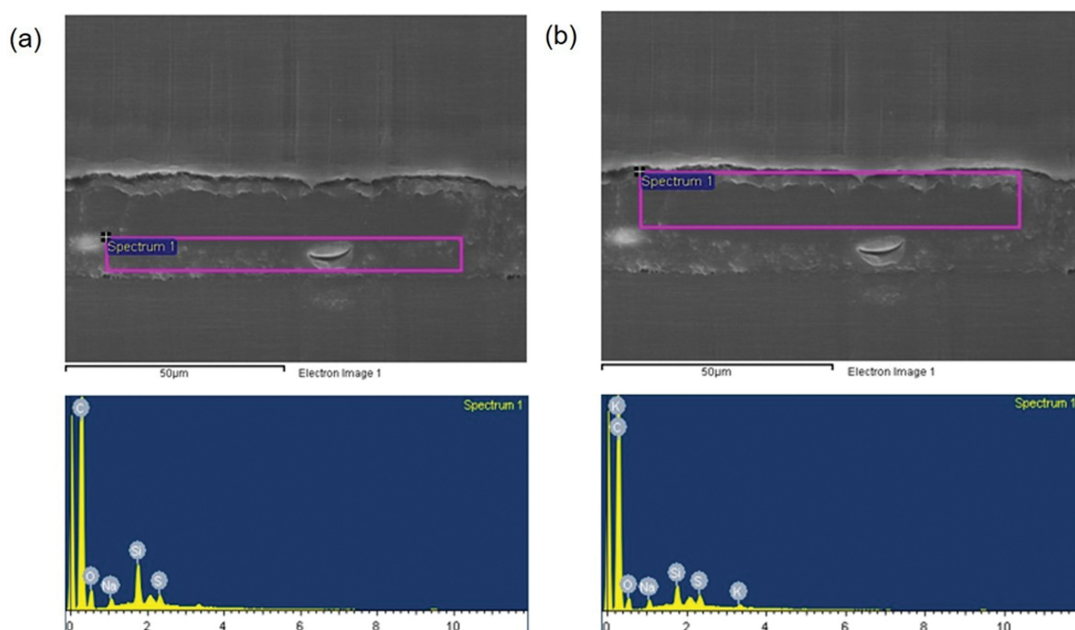


Fig. 8. SEM images and EDS spectra of (a) PET/PET film, (b) PP/PP film in order to characterize adhesive strength between respective film.

Table 2  
EDX data of coating layer used for adhesion of PET and PP film

Element	Area 1		Area 2	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
C	80.73	85.99	86.59	90.58
O	15.08	12.06	10.14	7.96
Na	0.84	0.47	0.80	0.44
Si	2.54	1.16	1.26	0.56
S	0.80	0.32	0.92	0.36
K	-	-	0.30	0.09
Total	100.00		100.0	

을 유지하면서 수분 및 산소 차단 성능을 향상할 수 있음을 보여준다. Figure 7은 코팅 처리한 후에 PET/PET 라미네이팅 합지 필름을 SEM으로 사진 촬영한 것이다. PVA 층의 두께는 대략 10.6~12.2  $\mu\text{m}$  정도인 것으로 나타났고 nanoclay RDS 층 역시 비슷한 두께를 가진 것으로 나타났다. 복합 코팅층은 측정된 영역에서  $\pm 2 \mu\text{m}$ 의 편차를 보여 균일한 코팅이 진행된 것을 알 수 있다.

Figure 8은 (a) Polyethylene terephthalate(PET) 필름과 (b) polypropylene(PP) 필름 사이에 위치해 있는 코팅층에 대한 SEM 사진 및 EDX spectra를 나타내고 있다. EDX(Energy Dispersive X-Rays) 성분 분석 결과를 Table 2에 요약하였다. 원소의 중량 백분율(Weight %)은

샘플에서 측정된 해당 원소의 중량을 샘플의 모든 원소의 중량으로 나눈 값에 100을 곱한 것이다. 원자 백분율(Atomic %)은 해당 중량 백분율에서 해당 원소의 원자 수를 샘플의 총 원자 수에 100을 곱한 값이다. Table 2에서 보면, 유기물의 주된 성분인 탄소가 80% 이상 차지하였고 산소는 10% 이상 존재하는 것으로 나타났다. 이는 코팅층 성분인 PVA와 TSMP 가교제에서 기인한 것으로 판단된다. 또한 TSMP와 나노실리카 구성 성분인 Na, Si이 각각 관찰되었다.

Figure 9은 부분적으로 탈라미네이팅을 진행한 후의 PET/PET 필름을 SEM 사진 촬영의 결과를 나타내고 있다. Figure 9(a)에서 보여주는 바와 같이, 박리 이전에는 기질 위에 균일하게 코팅층이 도입되어 있었으나 임의로 PET 필름을 잡아당겼을 때 코팅층 사이에서 부분적인 박리가 일어났고 PET 필름 위에 코팅층이 남아 있음을 보여준다. 이는 코팅층과 PET 기질 사이의 접착력에 비해 코팅층, 즉, PVA 층과 RDS 층, 사이에서의 접착력이 떨어지는 것을 의미한다. 장시간 외부에 노출시켰을 때 균열이 발생할 수 있으며, 이때 계면에서 빛의 산란으로 인해 투과율이 저하될 수 있고 가스 차단성이 떨어지는 원인이 될 수 있다.

Table 3은 제조된 필름을 주어진 공정 조건에서 즉, 1 atm에서, 수분 투과도는  $37.8 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 조건에서, 산소 투과도는  $23.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 조건에서, 각각 ASTM F-1249,

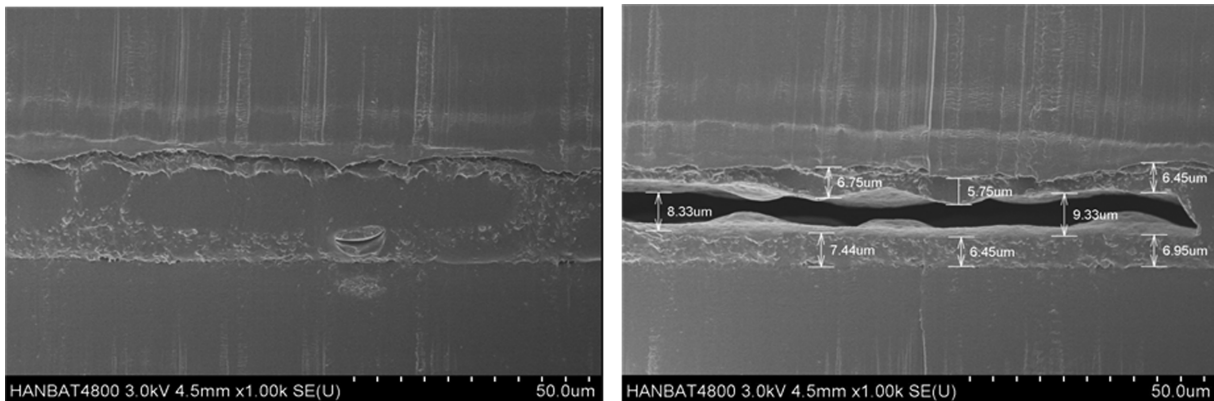


Fig. 9. SEM micrographs of PET/PET film showing partial delamination.

Table 3  
Water vapor permeability and oxygen permeability of the film manufactured under each processing condition of  $37.8 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , 1 atm and  $23.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , 1 atm

	Water vapor permeability ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ , $37.8 \pm 0.5^\circ\text{C}$ )	Oxygen permeability ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ , $23.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ )
Sample 1	8.1	16.2
Sample 2	8.2	7.1
Sample 3, PET/PET	8.1	7.1
Sample 4, PET/PET	7.9	6.6
Sample 5, PP/PP	2.2	237.6

ASTM D3985 방법으로 측정된 결과를 나타내고 있다. 나노클레이를 코팅층으로 사용했을 때 수분 및 산소 투과도가 현저히 낮아지는 것을 알 수 있는데 이는 PVA 분자 내 하이드록실기 사이의 분자간 상호 인력에 의한 자유 체적이 감소하고, 종횡비가 크고 판상형인 나노클레이가 필름의 표면 방향으로 정렬하여 투과 경로를 길게 했기 때문이다. 수분 투과도 시험기는 PERMATRAN-W 3/61(MOCON, 미국)을 사용하여 측정하였으며, 시험 면적은  $10 \text{ cm}^2$ (측정범위:  $0.05\sim 50 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ )이며, 산소 투과도 시험기는 OX-TRAN 2/61(MOCON, 미국)을 사용하여 측정하였으며, 시험 면적은  $10 \text{ cm}^2$ (측정범위:  $0.5\sim 1,000 \text{ cc/m}^2\cdot\text{day}$ )이다. Sample 5, PP/PP의 경우는 최저 수분투과도를 측정된 결과는  $2.2 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 이다. Sample 4, PET/PET의 산소투과도는  $6.6 \text{ cc/m}^2\cdot\text{day}$ 이다. 본 연구에서 개발하고자 하는 목표치는 수분투과도  $10 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$  이하이며, 산소투과도:  $30 \text{ cc/m}^2\cdot\text{day}$  이하인데, 이에 부합하는 코팅박막필름은 Sample 2, Sample 3, PET/PET, Sample 4, PET/PET이다.

#### 4. 결 론

이 연구는 수분 차단성이 우수한 투명 포장재용 배리어성 필름을 개발하기 위하여, 상온 진공하에서 플라즈마 활성화 표면처리 공정의 전처리 공정과 나노클레이 분산 적층 코팅층을 형성하는 데 중점을 두었다. 접착력 향상을 위한 코팅 공정의 적절한 가교 공정과 최적 분산 공정을 통한 커플링 첨가제를 최적화하여, FT-IR의 실험 분석에 의하면 RDS 1.125%에서 반응 활성도가 최적화임을 알 수 있었다. 그 결과, 이렇게 해서 얻어진 코팅 박막에 대하여 수분 투과도와 산소 투과도를 측정된 결과 각각  $10 \text{ g/m}^2/24 \text{ hrs}$ (ASTM F-1249) 이하, 산소투과도  $30 \text{ cc/m}^2/24 \text{ hrs}$ (ASTM D3985) 이하임을 나타내었다. 이는 종래의 무처리 필름의 10배 이상 수분 차단성이 우수한 투명 포장용 표면기능성 코팅박막에 해당됨을 보여주고 있다. 아울러, 투명가스 차단 필름의 두께는  $0.1 \text{ mm}$  이내이며, 투명가스차단 복합층은 2개의 층으로 구현되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 “2022년 뿌리산업 활성화지원사업의 시제품제작지원” 연구 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다(과제명: 나노클레이 분산 적층가공과 plasma 표

면처리 hybrid 공정을 이용한 기존 무처리 필름의 10배 이상 수분 차단성이 우수한 투명 포장재 개발). 연구결과물의 학술지 게재를 허락하신 (주)알에스엠큐브 김극태 대표와 제작장비 지원하신 (주)유니플라텍 강석찬 대표에게도 감사드립니다.

#### References

- [1] Technology Roadmap for SME 2022-2025 Organic/Composite Materials “Analysis of Strategic Item Status - High Performance Film Coating Materials”, Ministry of SMEs and Startups, 2023.02.02. <http://smroadmap.smtech.go.kr>.
- [2] S. Farris, L. Introzzi, J.M. Fuentes-Alventosa, N. Santo and R. Rocca “Self-assembled pullulan-silica oxygen barrier hybrid coatings for food packaging applications”, *J. Agri. Food Chem.* 60 (2012) 782.
- [3] M. Iotti, P. Fabbri, M. Messori, F. Pilati and P. Fava, “Organic-inorganic hybrid coatings for the modification of barrier properties of poly(lactic acid) films for food packaging applications”, *J. Polym. Environ.* 17 (2009) 10.
- [4] R. Iseppi, F. Pilati, M. Marini, M. Toselli, S. de Niederhäusern, E. Guerrieri, P. Messi, C. Sabia, G. Manicardi, I. Anacarlo and M. Bondi, “Anti-listerial activity of a polymeric film coated with hybrid coatings doped with Enterocin 416K1 for use as bioactive food packaging”, *Int. J. Food Microbiol.* 123 (2008) 281.
- [5] D.H. Kang and J.K. Shim, “Overview of high barrier packaging”, *Polym. Sci. Tech.* 32 (2021) 415.
- [6] Y. Leterrier, “Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers”, *Prog. Mater. Sci.* 48 (2003) 1.
- [7] A.E. Delorme, T. Radusin, P. Myllytie, V. Verney and H. Askanian, “Enhancement of gas barrier properties and durability of poly(butylene succinate-co-butylene adipate)-based nanocomposites for food packaging applications”, *Nanomaterials* 12 (2022) 978.
- [8] L. Yu, Y.S. Lim, J.H. Han, K.N. Kim, J.Y. Kim, S.Y. Choi and K.W. Shin, “A graphene oxide oxygen barrier film deposited via a self-assembly coating method”, *Synth. Met.* 162 (2012) 710.
- [9] F.B. Dhieb, E.J. Dil, S.H. Tabatabaei, F. Mighri and A. Aji, “Effect of nanoclay orientation on oxygen barrier properties of LbL nanocomposite coated films”, *RCS Adv.* 9 (2019) 1632.
- [10] S.K. Cho and J.H. Lee, “Trends of gas barrier films via roll to roll process”, *Polym. Sci. Tech.* 27 (2016) 297.
- [11] M.A. Priolo, K.M. Holder, D. Gamboa and J.C. Grunlan, “Influence of clay concentration on the gas barrier of clay-polymer nanobrick wall thin film assemblies”, *Langmuir* 27 (2011) 12106.
- [12] Data Sheet of Laponite-RDS, 2023.02.02. <https://www.nvchemical.com/product/Laponite-RDS.html>.