17(3) : 225-232 (2023) https://doi.org/10.23042/radin.2023.17.3.225

# 전자빔 가교에 의한 폴리(에틸렌-*co*-초산 비닐)/수산화 마그네슘 복합재료의 제조 및 평가

이시형<sup>1,†</sup>, 이병민<sup>1,†</sup>, 김현래<sup>1</sup>, 박상원<sup>1</sup>, 박종석<sup>2</sup>, 김용석<sup>3</sup>, 박성민<sup>3,\*</sup>, 최재학<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 고분자공학과, <sup>2</sup>한국원자력연구원 첨단방사선연구소, <sup>3</sup>한국화학연구원 고기능고분자연구센터

## Preparation and Characterization of poly(ethylene-*co*-vinyl acetate)/ Magnesium Hydroxide Composites by Electron Beam Crosslinking

Si-Hyeong Lee<sup>1,†</sup>, Byoung-Min Lee<sup>1,†</sup>, Hyun-Rae Kim<sup>1</sup>, Sangwon Park<sup>1</sup>, Jong-Seok Park<sup>2</sup>, Yong Seok Kim<sup>3</sup>, Sungmin Park<sup>3,\*</sup> and Jae-Hak Choi<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

<sup>2</sup>Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, 29 Geumgu-gil, Jeongeup 56212, Republic of Korea

<sup>3</sup>Advanced Functional Polymers Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34124, Republic of Korea

<sup>†</sup>These authors equally contributed to this work.

Abstract In this study, poly(ethylene-*co*-vinyl acetate)/magnesium hydroxide (EVA/MDH) composites were prepared by electron beam crosslinking. EVA as a matrix resin and MDH as a flame retardant were melt-blended and compression molded to prepare EVA/MDH composites. The prepared EVA/MDH composites were electron beam-irradiated at various absorbed doses of 50~200 kGy. The effects of electron beam irradiation on the gel content, tensile strength, elongation-at-break, thermal properties, and flame retardancy of the composites were investigated. The gel content and tensile strength increased, while the elongation-at-break decreased with an increase in the absorbed dose due to the formation of crosslinked network structures. In addition, the thermal stability and flame retardancy improved as the absorbed dose increased. Therefore, the EVA/MDH composites prepared in this study can be used as an insulation material for flame-retardant and heat-resistant wires and cables.

Key words: Poly(ethylene-co-vinyl acetate), Magnesium hydroxide, Electron beam crosslinking, Limiting oxygen index

## 1. 서 론

밀도 폴리에틸렌(high-density polyethylene, HDPE), 폴 리(에틸렌-co-초산 비닐)(poly(ethylene-co-vinyl acetate), EVA), 폴리비닐클로라이드(poly(vinyl chloride), PVC) 등

저밀도 폴리에틸렌 (low-density polyethylene, LDPE), 고

http://www.ksri.kr/

Copyright © 2023 by Korean Society of Radiation Industry \*Corresponding authors. Jae-Hak Choi

Tel. +82-42-821-6664 Fax. +82-42-821-8910 E-mail. jaehakchoi@cnu.ac.kr Sungmin Park Tel. +82-42-860-7331 Fax. +82-42-861-4151 E-mail. parks@krict.re.kr **Received** 14 June 2023 **Revised** 26 June 2023 **Accepted** 20 September 2023 의 범용 열가소성 고분자 재료들은 저렴한 비용, 우수한 가 공성, 전기 절연성, 기계적 물성, 내부식성 등의 장점을 가지 고 있어 전선과 케이블용 절연재료로 사용되고 있다[1-3]. 이 중 PVC는 기존 전선 및 케이블용 절연재료로 많이 사 용되어 왔으나 화재 시 유해가스 발생 등의 문제점이 있어 사용에 제한되고 있으며, 이를 대체하기 위해 보다 친환경 적인 재료에 관한 연구들이 진행 중에 있다[4]. EVA는 고 무와 같은 탄성과 유연성, 저온에서도 높은 인성 등의 장점 이 있어 절연재료로 최근 많은 연구가 되고 있으나, 취약한 난연성, 낮은 내열성 등의 문제점을 가지고 있다[5,6].

고분자 재료의 내열성뿐만 아니라 내약품성, 내마모성 등을 향상하기 위한 유용한 방법으로 가교 방법이 있으며, 대표적인 가교 방법으로는 과산화물 가교, 실란 가교, 방사 선 가교 등이 있다[7-9]. 이 중 방사선 가교는 고에너지 방 사선(전자빔, 감마선, X-선 등)을 조사하여 고분자 재료를 가교하는 방법으로 다른 방법과 비교하여 잔류물이 남지 않아 친환경적이고 상온에서 짧은 시간에 가교가 가능하 여 대량생산에 적합한 방법이다[10]. 이와 같이 방사선 조 사를 이용한 가교는 고분자 구조 내 발생한 자유라디칼에 의해 분자 간 공유결합이 형성되어 3차원의 망상 구조를 가지게 되어 기계적 물성, 열적 특성, 난연성 등이 향상된 다고 알려져 있다[11,12].

고분자 재료의 난연성을 향상하기 위해 다양한 난연 제를 첨가한 고분자 복합재료가 사용되고 있으며 대표적 인 난연제로는 할로겐계 난연제, 무기계 난연제 등이 있다. 이 중에서 할로겐계 난연제는 난연성은 우수하나 화재 시 유독 가스 발생 등의 문제점이 있어 사용이 제한되고 있 다[13,14]. 무기계 난연제로는 금속 수산화물(수산화 마그 네슘(Mg(OH)<sub>2</sub>, MDH), 수산화 알루미늄(Al(OH)<sub>3</sub>, ATH 등)이 많이 사용되며 우수한 난연성, 저비용, 무독성, 부식 성 잔류물 없음 등의 많은 장점을 가지고 있다[15,16]. 금 속 수산화물의 난연성 원리는 연소 시 금속 산화물과 물로 분해되는데, 이때 생성된 금속 산화물과 물은 각각 폴리올 레핀 표면에 단열층 형성에 의해 냉각 효과와 가연성 가스 를 희석하는 것이다[17,18].

본 연구에서는 난연성과 내열성이 우수한 전기자동차 전선용 절연재료로 사용할 수 있는 고분자 복합재료를 제 조하였다. 기재 수지 (matrix resin)로는 EVA를 사용하였고 난연제로는 무기계 난연제인 MDH를 사용하였다. EVA, MDH, 가교제, 첨가제를 용용 혼합한 후 압축 성형을 통하 여 EVA/MDH 복합재료를 제조하였다. 제조된 EVA/MDH 복합재료는 전자빔 조사를 이용하여 가교하였으며 전자빔 흡수선량에 따른 겔화율, 기계적 물성, 열적 특성, 난연성 등의 물성을 분석하였다.

### 2. 재료 및 방법

#### 2.1. 시약 및 재료

기재 수지로는 롯데케미칼(주)의 EVA (VC590, VA: 28 wt%, density: 0.952 g cm<sup>-3</sup>), 비할로겐계 무기계 난연제로 는 Konoshima Chemical의 MDH (silane-coated)를 사용 하였다. Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA, Sartomer)와 EVA-g-MAH (Fusabond C250, Dow Chemical) 는 각각 가교제와 상용화제로 사용하였다.

#### 2.2. EVA/MDH 복합재료 제조

EVA/MDH 복합재료는 Table 1에 나타낸 바와 같은 조 성으로 용융 혼합(melt mixer, Eastern Engineering, 한국, 130 ℃, 50 rpm, 20분) 후 압축 성형(hot-press molder, QM900M, QMesys, 한국, 130℃, 15 MPa)을 하여 시트 형태의 시편 을 제조하였다. 전자빔 조사는 선형 전자 가속기(2.5 MeV, EB-Tech, 한국)를 사용하여 18.4 mA의 전류 밀도, 25 kGy scan<sup>-1</sup>의 선량률로 공기 분위기에서 실시하였다. 전자빔 흡수선량은 50, 100, 150, 200 kGy였으며 소요 시간은 각각 6, 12, 18, 24초이다. 전자빔 흡수선량은 ISO/ASTM 51650 규격에 의거하여 cellulose triacetate dosimetry로 수행하여 공기 기준 흡수선량을 측정하였으며 측정 불확실성 값은 5% 미만으로 분석되었다.

#### 2.3. 분석

#### 2.3.1. 겔화율

전자빔 조사에 의한 가교 정도를 분석하기 위하여 겔화 율을 측정하였다. 시편(약 1.0g)을 SUS 망으로 밀봉하고

Table 1. Formulation of EVA/MDH composites

Component	Amount (g)	Specification
EVA	50	Matrix resin
MDH	50	Flame retardant
TMPTMA	2	Crosslinking agent
EVA-g-MAH	2.5	Compatibilizer

125℃ 자일렌(xylene)에 12시간 동안 침지시켜 추출한 후, 50℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하였다. 시편의 자 일렌 처리 전과 후의 무게를 측정하고 다음 식을 이용하여 겔화율(gel content)을 계산하였다.

Gel content (%) = 
$$\frac{W_1}{W_0} \times 100$$

위의 공식에서 ₩₀과 ₩₁은 각각 자일렌 처리 전과 후의 시 편의 무게이다.

#### 2.3.2. 핫셋(hot-set) 시험

열적 안정성을 분석하기 위해 KS C IEC 60811-2-1에 따 라 200°C의 핫셋 시험용 오븐(SM-FC60, Sungmin Instruments, 서울, 한국)에서 일정한 하중(10 N mm<sup>-2</sup>)을 가하여 15분 후 샘플에 표시한 두 표식 사이의 거리 차이인 핫셋 연신율(hot-set elongation, %)을 다음 식을 이용하여 계산 하였다.

Hot-set elongation (%) = 
$$\frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100$$

위의 식에서 L<sub>0</sub>은 시험 초기의 시편의 표시 거리이고 L<sub>1</sub>은 10 N mm<sup>-2</sup>의 하중에서 15분 후의 시편의 표시 거리이다.

#### 2.3.3. 기계적 물성

인장강도와 연신율은 ASTM D638에 따라 Type V 시편 을 제조하고 만능 재료 시험기 (universal testing machine, UTM, QM100TM, QMesys, 한국)를 사용하여 ASTM D1822에 따라 50 mm min<sup>-1</sup>의 cross-head 속도로 측정하였 다.

#### 2.3.4. 열적 특성

열적 특성은 열중량 분석기 (thermogravimetric analyzer, TGA, TGA 8000, Perkin-Elmer)와 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter, DSC, DSC 4000, Perkin-Elmer) 로 분석하였다. TGA는 질소 분위기에서 10°C min<sup>-1</sup>의 승 온 속도로 상온에서 800°C까지 측정하였고, DSC는 질소 분위기에서 5°C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 상온에서 200°C의 범위에서 측정하였다.

#### 2.3.5. 난연성 시험

한계 산소 지수(limiting oxygen index, LOI)는 ASTM D2863에 따라 시편(100×10×2mm<sup>3</sup>)을 제작한 후 oxygen

index tester (Fire Testing Technology, 영국)를 사용하여 질 소와 산소의 혼합 가스 분위기에서 측정하였다. 시험기 안 에 시편을 수직으로 세운 후 일정한 유량의 고순도 질소 와 산소를 하부에서 유입시키면서 시편의 상부를 점화시 켜 연소될 때의 산소의 농도를 측정하여 다음 식으로부터 LOI(%)를 계산하였다.

$$\text{LOI}(\%) = \frac{[O_2]}{[N_2] + [O_2]} \times 100\,(\%)$$

여기서 [N<sub>2</sub>]와 [O<sub>2</sub>]는 각각 질소와 산소의 부피이다.

#### 3. 결과 및 고찰

겔화율 측정은 고분자 재료의 가교도를 분석하기 위해 일반적으로 사용하는 방법이다. EVA/MDH 복합재료의 전자빔 흡수선량에 따른 겔화율을 측정하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 50kGy의 초 기 전자빔 흡수선량에서 가교가 많이 진행되어 약 87.06% 의 겔화율을 보였으며 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 겔화율은 각각 92.68, 94.49, 96.73%까지 서서히 증가하였 다. 이와 같이 EVA/MDH 복합재료가 125℃의 자일렌 추 출 후 높은 겔화율을 보이는 것은 전자빔 조사에 의해 생 성된 자유 라디칼로 인해 EVA 구조 내 가교 결합이 형성되 어 3차원의 망상 구조가 형성되었기 때문이다[19,20]. 또 한, 100kGy 이상의 전자빔 흡수선량 조사 시 겔화율이 서 서히 증가하는 것은 50kGy의 초기 전자빔 흡수선량에 의



**Fig. 1.** Gel content of EVA/MDH composites as a function of absorbed dose.

해 가교 구조가 충분히 형성되었고, 형성된 가교 구조 내에 서 자유 라디칼의 이동성이 제한되기 때문이라고 판단된 다[21]. 이러한 겔화율 분석 결과로부터 EVA/MDH 복합 재료는 전자빔 조사에 의해 최대 96.73%의 높은 겔화율을 나타내어 전자빔 가교 방법이 매우 효과적이라는 것을 확 인할 수 있었다.

전자빔 흡수선량에 따른 열적 특성의 변화를 알아보기 위해 핫셋 연신율(hot-set elongation)을 측정하고 그 결과 를 Table 2에 나타내었다. 전자빔이 조사되지 않은 시편의 경우 핫셋 시험 시작 즉시 파단되었다. 이는 전자빔에 의 해 가교가 되지 않은 시편은 200°C의 고온에서 용융이 되 기 때문에 시편에 가해지는 10 N mm<sup>-2</sup>의 하중에 의해 물 리적 형태를 유지하지 못하여 쉽게 변형된 것을 의미한 다. 그러나, 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 핫셋 연신율 은 38.25% (50 kGy), 20.35% (100 kGy), 10.65% (150 kGy), 0.55% (200 kGy)로 감소하였으며 이는 전자빔 조사에 의 해 가교 구조가 형성됨에 따라 EVA/MDH 복합재료의 물 리적 형태 유지와 관련된 내열성이 향상되어 용융 흐름성 을 잃어버리기 때문이다[22]. 이러한 핫셋 연신율 결과는 EVA/MDH 복합재료가 전자빔 조사에 의해 가교되어 내 열성이 향상된 것을 의미하며 Fig. 1의 겔화율 분석에서 전

Table 2	Hot-set test results	of EVA/MDH	composites
---------	----------------------	------------	------------

Absorbed dose (kGy)	Hot-set elongation (%)	
0	Failed immediately	
50	38.25	
100	20.35	
150	10.65	
200	0.55	

자빔 조사에 의한 가교 구조의 형성과 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 겔화율이 증가하는 결과와 일치하는 것을 알 수 있다.

전자빔 조사에 의한 EVA/MDH 복합재료의 기계적 물 성의 변화를 알아보기 위해 전자빔 흡수선량에 따른 인장 강도와 연신율을 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 전자빔을 조사하지 않은 EVA/MDH 복합재 료는 11.04 MPa의 인장강도를 가진다. 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 인장강도는 각각 16.62 MPa (50 kGy), 17.80 MPa (100 kGy), 19.00 MPa (150 kGy), 18.98 MPa (200 kGy) 로 증가하여 기계적 물성이 향상된 것을 알 수 있다. 결과 적으로 EVA/MDH 복합재료의 인장강도는 150 kGy의 전 자빔 흡수선량 조사 후 약 1.72배가 향상되었다. 반면에, 연 신율의 경우 Fig. 2(b)에서 알 수 있듯이 전자빔 흡수선량 이 증가할수록 EVA/MDH 복합재료의 연신율은 감소하 였다. 전자빔을 조사하지 않은 EVA/MDH 복합재료의 연 신율은 296%였고 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 연신 율은 각각 241.41% (50 kGy), 197.18% (100 kGy), 187.46% (150 kGy), 171.94% (200 kGy)로 감소하였다. EVA/MDH 복합재료의 전자빔 흡수선량의 증가에 따른 인장강도의 증가와 연신율의 감소는 3차원 망상 구조의 가교 밀도와 관련이 있으며 가교 밀도가 증가에 의해 EVA 구조 내 사슬 움직임이 제한된 결과로 판단된다[23,24].

EVA/MDH 복합재료의 열분해 특성을 TGA로 분석하 여 그 결과를 Fig. 3과 Table 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 EVA/MDH 복합재료는 두 단계로 열분해 가 진행된다. 첫 번째 단계는 340~400°C의 범위에서 EVA 구조 내 탈아세틸화(deacethylation)반응과 MDH의 탈수 반응(dehydration)이고 두 번째 단계는 430~480°C의 범위



Fig. 2. (a) Tensile strength and (b) elongation-at-break of EVA/MDH composites as a function of absorbed dose.



Fig. 3. TGA thermograms of EVA/MDH composites at various absorbed doses.

 
 Table 3. Decomposition temperatures of EVA/MDH composites measured by TGA

Absorbed dose (kGy)	$T_{95\%}(^{\circ}C)^{a}$	T <sub>70%</sub> (°C) <sup>b</sup>
0	340.54	434.54
50	345.13	446.79
100	347.02	449.19
150	349.52	450.02
200	343.96	437.46

<sup>a</sup> T<sub>95%</sub>: Decomposition temperature at 5% weight loss.

<sup>b</sup>T<sub>70%</sub>: Decomposition temperature at 30% weight loss.

에서 EVA의 주사슬의 분해이다 [25,26]. Fig. 3(b, c)에서 알 수 있듯이 150 kGy 이하의 전자빔 흡수선량 조사 시 열변 형 온도(T95%, T70%)가 향상되었다. 또한, 200kGy의 전자빔 흡수선량 조사 시 열변형 온도가 낮아진 것을 알 수 있다. Fig. 3(b, c)에서 얻은 TGA 결과를 Table 3에 정리하였다. T95%와 T70%는 EVA/MDH 복합재료의 잔존 무게가 각각 95%와 70%일 때의 온도를 의미한다. 전자빔을 조사하지 않은 EVA/MDH 복합재료의 T95%와 T70%는 각각 340.54, 434.54℃이며 전자빔 흡수선량이 150 kGy까지 증가함에 따라 T<sub>95%</sub>와 T<sub>70%</sub>는 각각 349.52, 450.02℃로 증가하였다. 이러한 결과가 나타난 이유는 전자빔 흡수선량이 150kGv 까지 증가함에 따라 EVA 구조 내 가교 구조가 형성되어 열 적 특성이 향상되었기 때문이다. 반면에 200kGy의 전자빔 흡수선량 조사 시 T95%와 T70%는 각각 343.96, 437.46℃로 감소하였으며, 이는 200 kGy의 전자빔 흡수선량 조사 시 가교반응과 동시에 분해반응이 진행되기 때문으로 판단된 다[27,28].

전자빔 흡수선량에 따른 EVA/MDH 복합재료의 용용 온도 (melting temperature, T<sub>m</sub>)의 변화를 알아보기 위해 DSC 분석을 실시하여 그 결과를 Fig. 4와 Table 4에 나타내



**Fig. 4.** DSC curves of EVA/MDH composites at various absorbed doses.

Table 4. Melting temperature of EVA measured by DSC

Absorbed dose (kGy)	$T_m(^{\circ}C)$
0	71.06
50	69.19
100	67.20
150	66.38
200	66.18

었다. DSC 분석 결과에서 알 수 있듯이 전자빔을 조사하지 않은 EVA/MDH 복합재료의 Tm은 71.06°C였으며 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 Tm은 66.18°C로 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 전자빔 조사에 의해 고분자 재료 구조 내 결정 영역의 열화(deterioration)에 의해 Tm 이 낮아질 수 있다고 알려져 있다[29]. 또한, 전자빔 조사 를 이용한 고분자 재료의 가교에 의해 열적 특성이 향상되



**Fig. 5.** LOI values of EVA/MDH composites as a function of absorbed dose.

어 T<sub>m</sub>이 증가하는 경향이 있을 수 있으나 전자빔 조사 시 고분자 재료의 가교반응뿐만 아니라 분해반응도 일어나므 로 분해반응에 의한 EVA의 분자량이 감소되어 T<sub>m</sub>이 낮아 지는 것과 연관이 있다[30,31].

EVA/MDH 복합재료의 난연성을 분석하기 위해 LOI 값 을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. EVA의 LOI 값은 18.5% 였으며 참고문헌의 결과와 비슷한 값을 보인다[32]. 전자 빔 조사 전의 EVA/MDH 복합재료의 LOI 값은 24%였으 며 이는 MDH로부터 생성된 금속 산화물과 물이 연소 중 EVA의 표면에 열전달을 방지하고 연소성 가스를 희석하 여 연소를 지연하는 것이 원인이다. 전자빔 조사에 의하여 가교 구조의 형성으로 인한 내열성 향상으로 EVA/MDH 복합재료의 LOI 값은 26.5%까지 약간 중가하였으나 큰 변화는 없었다. 따라서 EVA/MDH 복합재료의 난연성은 MDH에 의한 난연 효과가 지배적이라고 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 고내열 고난연 전선용 절연재료로 사용 될 수 있는 EVA/MDH 복합재료를 제조하고 전자빔 조사 에 의한 물성 변화를 분석하였다. 전자빔 흡수선량이 50 kGy까지 증가함에 따라 겔화율이 급격히 증가한 후 그 이 상의 흡수선량에서는 서서히 증가하였으며, 이는 전자빔 흡수선량 50kGy까지 복합재료 내에 충분히 가교된 3차원 네트워크 구조가 형성되었기 때문이다. 기계적 물성 분석 결과, 전자빔 조사에 의한 가교 구조 형성으로 인하여 인장 강도는 증가하고 연신율은 감소하였다. 열분해 특성 분석 결과, 전자빔 흡수선량이 150 kGy까지 증가함에 따라 열 분해 온도가 상승되었으나 그 이상의 전자빔 흡수선에서 는 감소하였으며, 이는 높은 전자빔 흡수선량에서 가교뿐 만 아니라 분해반응도 일어나기 때문이다. 난연성 평가 결 과, 전자빔 흡수선량이 100 kGy까지 증가함에 따라 LOI 값 이 약간 증가하였으며 이는 전자빔 조사에 의하여 가교 구 조 형성으로 내열성이 향상되었기 때문으로 판단된다. 이 러한 결과들로부터 EVA/MDH 복합재료의 제조 조건, 전 자빔 조사 조건 최적화를 통한 고내열 고난연 전선용 절연 재료로 적용 가능함을 확인하였다.

## 사 사

본 연구는 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재 단의 방사선고부가신소재개발사업(NRF-2020M2D8A10 45981)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Beyer G. 2021. The global cable industry: materials, markets, products. 1st ed. Weinheim, Germany, Wiley-VCH. https://doi.org/ 10.1002/9783527822263
- Hosier L, Vaughan AS and Swingler SG. 2010. An investigation of the potential of ethylene vinyl acetate/polyethylene blends for use in recyclable high voltage cable insulation systems. *J. Mater. Sci.* 45:2747-2759. https://doi.org/10.1007/s10853-010-4262-5
- 3. Kim HR, Kim DS, Kim JY, Park JS, Jeong SI, Jung ST, Nho YC and Choi JH. 2021. Changes in properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/high density polyethylene/aluminum hydroxide composites according to the matrix resin contents and electron beam irradiation conditions. *J. Radiat. Ind.* 15:159-165. https://doi.org/10. 23042/radin.2021.15.3.159
- 4. Guo Y, Xue Y, Zuo X, Zhang L, Yang Z, Zhou Y, Marmorat C, He S and Rafailovich M. 2017. Capitalizing on the molybdenum disulfide/graphene synergy to produce mechanical enhanced flame retardant ethylene-vinyl acetate composites with low aluminum hydroxide loading. *Polym. Degrad. Stabil.* 144:155-166. https:// doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.015
- Hage RE, Viretto A, Sonnier R, Ferry L and Lopez-Cuesta JM. 2014. Flame retardancy of ethylene vinyl acetate (EVA) using new aluminum-based fillers. *Polym. Degrad. Stabil.* 108:56-67. https://

doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.029

- 6. Coudreuse A, Noireaux P, Noblat R and Basfar A. 2010. Influence of radiation cross-linking and nano-filler on the flammability of ethylene vinyl acetate and low density polyethylene blends for wire and cable applications. *J. Fire Sci.* 28:497-507. https://doi.org/10. 1177/0734904110364123
- Azizi H, Morshedian J and Barikani M. 2010. Effect of EVA copolymer on properties of different polyethylenes in silane crosslinking process. *Plast. Rubber Compos.* 39:357-363. https://doi.org/10. 1179/174328910X12691245469790
- Han JL, Lai SM and Chiu YT. 2018. Two-way multi-shape memory properties of peroxide crosslinked ethylene vinyl-acetate copolymer (EVA)/polycaprolactone (PCL) blends. *Polym. Adv. Technol.* 29:2010-2024. https://doi.org/10.1002/pat.4309
- 9. Liu H, Fang Z, Peng M, Shen L and Wang T. 2009. The effects of irradiation cross-linking on the thermal degradation and flameretardant properties of the HDPE/EVA/magnesium hydroxide composites. *Radiat. Phys. Chem.* **78**:922-926. https://doi.org/10. 1016/j.radphyschem.2009.06.013
- Shin JH, Kim DS, Lee BM, Park JS, Jeong SI and Choi JH. 2021. Effect of electron beam irradiation on EVA/HDPE blends containing various amounts of magnesium hydroxide flame retardant. *J. Radiat. Ind.* 15:173-179. https://doi.org/10.23042/radin. 2021.15.3.173
- 11. Hippi U, Mattila J, Korhonen M and Seppälä J. 2003. Compatibilization of polyethylene/aluminum hydroxide (PE/ATH) and polyethylene/magnesium hydroxide (PE/MH) composites with functionalized polyethylenes. *Polymer* 44:1193-1201. https://doi.org/ 10.1016/S0032-3861(02)00856-X
- Zhang L, Li CZ, Zhou Q and Shao W. 2007. Aluminum hydroxide filled ethylene vinyl acetate (EVA) composites: effect of the interfacial compatibilizer and the particle size. *J. Mater. Sci.* 42:4227-4232. https://doi.org/10.1007/s10853-006-0630-6
- Wang B, Hong N, Shi Y, Wang B, Sheng H, Song L, Tang Q and Hu Y. 2014. Comparative study on the effect of electron beam irradiation on the physical properties of ethylene-vinyl acetate copolymer composites. *Radiat. Phys. Chem.* **9**7:284-291. https://doi.org/ 10.1016/j.radphyschem.2013.12.026
- Witkowski A, Stec AA and Hull TR. 2012. The influence of metal hydroxide fire retardants and nanoclay on the thermal decomposition of EVA. *Polym. Degrad. Stabil.* 97:2231-2240. https://doi. org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.003
- 15. Bahattab MA, Mosnáček J, Basfar AA and Shukri TM. 2010. Cross-linked poly(ethylene vinyl acetate) (EVA)/low density polyethylene (LDPE)/metal hydroxides composites for wire and cable applications. *Polym. Bull.* 64:569-580. https://doi.org/10. 1007/s00289-009-0194-0
- 16. Kim DS, Shin JH, Lee BM, Park JS, Jeong SI and Choi JH. 2021. Preparation and characterization of EVA/HDPE composites crosslinked by electron beam irradiation. *J. Radiat. Ind.* 15:159-165. https://doi.org/10.23042/radin.2021.15.3.159
- 17. Delva L, Hubo S, Cardon S and Ragaert K. 2018. On the role of

flame retardants in mechanical recycling of solid plastic waste. *Waste Manage.* **82**:198-206. https://doi.org/10.1016/j.wasman. 2018.10.030

- 18. Shin JH, Kim DS, Kim HR, Park JS, Jeong SI, Jung ST, Nho YC and Choi JH. 2022. Preparation and characterization of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/high density polyethylene/aluminum hydroxide flame retardant composites by electron beam irradiation. J. Radiat. Ind. 16:181-189. https://doi.org/10.23042/radin. 2022.16.3.181
- Laoutid F, Gaudon P, Taulemesse JM, Lopez Cuesta JM, Velasco JI and Piechaczyk A. 2006. Study of hydromagnesite and magnesium hydroxide based fire retardant systems for ethylene-vinyl acetate containing organo-modified montmorillonite. *Polym. Degrad. Stabil.* **91**:3074-3082. https://doi.org/10.1016/j.polym degradstab.2006.08.011
- 20. Sonnier R, Viretto A, Dumazert L, Longerey M, Buonomo S, Gallard B, Longuet C, Cavodeau F, Lamy R and Freitag A. 2016. Fire retardant benefits of combining aluminum hydroxide and silica in ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA). *Polym. Degrad. Stabil.* **128**:228-236. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab. 2016.03.030
- 21. Bee ST, Hassan A, Ratnam CT, Tee TT and Lee TS. 2014. Interactions of montmorillonite and electron beam irradiation in enhancing the properties of alumina trihydrate-added polyethylene and ethylene vinyl acetate blends. *J. Compos Mater.* 48:1155-1171. https://doi.org/10.1177/0021998313484073
- 22. Chen H, Zhu X, Liu K, Wu H, Zhang M and Yan C. 2020. Effect of electron beam irradiation on the properties of EVA/EPDM blends. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* 36:161-172. https:// doi.org/10.1177/1477760619895005
- 23. Entezam M, Aghjeh MKR and Ghaffari M. 2017. Electron beam irradiation induced compatibilization of immiscible polyethylene/ethylene vinyl acetate (PE/EVA) blends: Mechanical properties and morphology stability. *Radiat. Phys. Chem.* 131:22-27. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.10.016
- Sharif J, Dahlan KZM and Yunus WDZW. 2007. Electron beam crosslinking of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites. *Radiat. Phys. Chem.* 76:1698-1702. https://doi.org/10.1016/ j.radphyschem.2007.02.091
- 25. Cao R, Deng ZL, Ma YH and Chen XL. 2017. Effect of EVA on thermal stability, flammability, mechanical properties of HDPE/EVA/Mg(OH)<sub>2</sub> composites. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 213:012002. https://doi.org/10.1088/1757-899X/213/1/012 002
- 26. Sabet M, Hassan A and Ratnam CT. 2013. Electron-beam irradiation of low density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends. J. Polym. Eng. 33:149-161. https://doi.org/10.1515/polyeng-2012-0132
- 27. Liu H, Fang Z, Peng M, Shen L and Wang Y. 2009. The effects of irradiation cross-linking on the thermal degradation and flameretardant properties of the HDPE/EVA/magnesium hydroxide composites. *Radiat. Phys. Chem.* 78:922-926. https://doi.org/10.

1016/j.radphyschem.2009.06.013

- Marcilla A, Gómez A and Menargues S. 2005. TG/FTIR study of the thermal pyrolysis of EVA copolymers. J. Anal. Appl. Pyrolysis 74:224-230. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.09.009
- Lee JH, Jeong HY, Lee SY and Cho SO. 2021. Effects of electron beam irradiation on mechanical and thermal shrinkage properties of boehmite/HDPE nanocomposite film. *Nanomaterials* 11:777. https://doi.org/10.3390/nano11030777
- Albano C, Perera R, Silva P and Sánchez Y. 2003. Characterization of gamma irradiated PEs using ESR, FTIR and DSC techniques. *Polym. Bull.* 51:135-142. https://doi.org/10.1007/s00289-003-

0206-4

- Dadbin S, Frounchi M and Sabet M. 2005. Studies on the properties and structure of electron-beam crosslinked low-density polyethylene/poly[ethylene-co-(vinyl acetate)] blends. *Polym. Int.* 54:686-691. https://doi.org/10.1002/pi.1750
- 32. Sabet M, Hassan A and Ratnam CT. 2012. Electron beam irradiation of low density polyethylene/ethylene vinyl acetate filled with metal hydroxides for wire and cable applications. *Polym. Degrad. Stabil.* 97:1432-1437. https://doi.org/10.1016/j.polymdegrad stab.2012.05.010