Journal of RADIATION INDUSTRY
Vol. 18, No. 4, pp. 335-342, 2024
https://doi.org/10.23042/radin.2024.18.4.335

Original article

전자빔 가교에 의해 제조된 polyolefin/SEBS/metal hydroxide 복합재료의 내열성 및 기계적 특성

이병민[1] · 오용현[2,3] · 김정인[2,3] · 김종규[4] · 정성인[3] · 전준표[3] · 임윤묵[3] · 최재학[2] · 박종석[3,*]

[1]신한대학교 산학협력단, [2]충남대학교 고분자공학과, [3]한국원자력연구원 첨단방사선연구소, [4]신한대학교 에너지공학과

Thermal Stability and Mechanical Properties of Polyolefin/SEBS/Metal hydroxide Composite Prepared by Electron Beam Crosslinking

Byoung-Min Lee[1], Yong-Hyeon Oh[2,3], Jeong-In Kim[2,3], Jong Kyu Kim[4], Sung-In Jeong[3], Joon-Pyo Jeun[3], Youn-Mook Lim[3], Jae-Hak Choi[2], and Jong-Seok Park[3,*]

[1]Industry-Academic Research Cooperation Foundation, Shinhan University, 95 Hoam-ro, Uijeongbu-si 11644, Republic of Korea
[2]Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea
[3]Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, 29 Geumgu-gil, Jeongeup 56212, Republic of Korea
[4]Department of Energy Engineering, Shinhan University, 95 Hoam-ro, Uijeongbu-si 11644, Republic of Korea

ABSTRACT Polyolefin composites containing metal hydroxide are an eco-friendly method to enhance flame retardancy. However, improving flame retardancy requires high content of metal hydroxide, which significantly deteriorates the mechanical properties of the composites. To solve this problem, in this study, we developed polyolefin/metal hydroxide composites with improved strength, flexibility and heat resistance in high temperature environments by using electron beam irradiation crosslinking technology and thermoplastic elastomer. The gel content, mechanical properties, thermal aging, thermal stability, and flame retardancy of the composites were analyzed. As a result, the mechanical properties, heat shrinkage, and thermal aging performance were significantly improved while maintaining excellent flame retardancy due to electron beam-induced crosslinking and the incorporation of polystyrene-*b*-poly(ethylene-*ran*-butylene)-*b*-polystyrene as a thermoplastic elastomer. This improvement is attributed to the three-dimensional network structure formed by the electron beam-induced crosslinking, with the styrene segment of polystyrene-*b*-poly(ethylene-*ran*-butylene)-*b*-polystyrene enhancing the rigidity of the composite, while the ethylene-butylene segment contributes flexibility. Based on these results, the flame-retardant polyolefin composites prepared in this study are expected to be an effective and valuable material for industrial applications.

Key words: Polyolefin, Metal hydroxide, Thermoplastic elastomer, Electron beam irradiation, Thermal stability, Mechanical property

1. 서 론

저밀도 폴리에틸렌(low-density polyethylene, LDPE), 고밀도 폴리에틸렌(high-density polyethylene, HDPE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체(ethylene-propylene-diene monomer, EPDM), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA) 등의 폴리올레핀(polyolefin, PO)은 저렴한 가격, 용이한 가공, 우수한 내화학성, 전기 절연성, 기계적 물성 등의 장점들로 인해 전선의 절연재료로 널리 사용되고 있다[1-5]. 그러나, PO는 열 안정성이 좋지 않아 한계산소지수가 약 18%에 불과하여 화재에 취약하다. 따라서 PO에 난연성을 부여하기 위해 일반적으로 브롬, 염소 등의 원소를 함유한 할로겐계 난연제를 첨가하여 복합 재료를 제조해 사용하고 있다. 하지만 할로겐계 난연제를 사용할 경우 난연성은 우

ISSN 1976-2402 **http://www.ksri.kr/**

Copyright© 2024 by Korean Society of Radiation Industry

***Corresponding author:** Jong-Seok Park
Tel: +82-63-570-3067, E-mail: jspark75@kaeri.re.kr

Received 10 October 2024 **Revised** 5 November 2024 **Accepted** 6 November 2024

수하지만, 화재 시 유해 가스가 발생하고 환경 문제를 일으키는 단점이 있다[6,7].

PO의 난연성을 향상시키기 위해 알루미늄 수산화물($Al(OH)_3$), ATH)과 마그네슘 수산화물($Mg(OH)_2$)과 같은 비할로겐계 무기계 난연제를 첨가하여 PO 난연 복합재료를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다[8-11]. 이러한 금속 수산화물은 저렴하고 난연성이 우수하며, 독성과 연소 후 부식성 잔여물이 없는 장점이 있다. 금속 수산화물을 사용한 난연 메커니즘은 금속 수산화물이 연소되면서 금속 산화물과 물로 분해되어 PO를 냉각시키고, 연소성 가스를 희석하며 PO 표면에 절연층을 형성하는 것이다[12]. 그러나 금속 수산화물로 인해 난연성이 크게 개선되지만, 일반적으로 50 phr 이상의 많은 양이 필요하여 PO 복합재료의 가공성과 인장강도, 연신율 등의 기계적 물성이 저하된다 [13]. 그러므로 PO 복합재료의 난연성을 유지하면서 기계적 물성을 유지 및 향상시키는 연구가 필요하다.

Polystyrene-*b*-poly(ethylene-*ran*-butylene)-*b*-polystyrene (SEBS)은 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)로서 가공이 용이하며, 이중 결합 구조가 없어 내열성이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 또한, PO와의 상용성이 좋아 복합재료와 블렌드를 쉽게 제조할 수 있다. SEBS를 이용하면 styrene segment의 강성과 ethylene-butylene segment의 탄성을 PO 복합재료 또는 블렌드에 부여할 수 있어 내열성과 기계적 물성을 향상시킬 수 있다[14-17].

본 연구에서는 전자빔 조사를 이용한 가교 기술과 TPE를 활용하여 가공성, 유연성, 고온 환경에서의 내열성이 향상된 금속 수산화물이 첨가된 PO/SEBS/Metal hydroxide 복합재료를 제조하였다. PO/SEBS/Metal hydroxide 복합재료는 다양한 SEBS 함량을 첨가하여 제조하였으며, 전자빔 조사를 통해 가교하였다. 전자빔 조사를 이용한 가교 기술은 물리적 가교 방법 중 하나로, 전자빔이 조사될 때 PO 구조 내에서 생성된 자유 라디칼에 의해 3차원 망상 구조가 형성되어 열적 특성과 기계적 물성이 개선된다. 또한, 화학적 가교 방식에 비해 짧은 시간 내에 상온에서 균일한 가교가 가능하며, 잔여물이 남지 않아 효율적이고 친환경적인 장점이 있다[18-20]. 따라서, 제조된 PO/SEBS/Metal hydroxide 복합재료를 대상으로 SEBS 첨가량과 전자빔 조사에 따른 겔화율, 인장 강도, 연신율, 열화 특성, 열 안정성, 난연성을 체계적으로 분석하여 실제 산업 현장에서의 적용 가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

EVA (VC590, 비닐 아세테이트 함량: 28 wt%, 밀도: 0.952 g cm^{-3}, 용융지수: 4 g 10 min^{-1})와 HDPE (5305E, 밀도: 0.952 g cm^{-3}, 용융지수: 0.8 g 10 min^{-1})는 롯데케미칼로부터 공급받았다. SEBS (G1652M, 스티렌 30%, 에틸렌/부틸렌 70%)는 KRATON에서 구매하였다. 마그네슘 하이드록사이드(Mg(OH), MDH, Exolit® AP 422, 평균 입자 크기: 17 μm)는 Konoshima Chemical에서, 알루미늄 하이드록사이드($Al(OH)_3$, ATH, OL-104C, 평균 입자 크기: 5 μm)는 AK 켐텍(AK Chemtech)에서 구입하였다. Maleic anhydride-grafted EVA (EVA-g-MAH, Fusabond C250, DOW)는 상용화제로 사용하였다. Irganox 1076 (녹는점: 110~125°C, 밀도: 1.04 g cm^{-3}, BASF)와 Irgafos 168 (녹는점: 183~186°C, 밀도: 1.03 g cm^{-3}, BASF)은 각각 1차 및 2차 산화방지제로 사용하였다. 가교제로는 Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA, Sartomer)를 사용하였다.

2.2. PO/SEBS/Metal hydroxide 복합재료 제조

PO/SEBS/Metal hydroxide 복합재료는 Table 1에 나타낸 조성에 따라 제조하였다. 재료들은 180°C에서 15분 동안 용융 혼합기(Brabender D-47055, Brabender, Duisburg, Germany)를 사용하여 용융 혼합되었다. 그 후, 혼합물은 180°C에서 5분 동안 핫프레스 성형기(Mini test Press -10, Toyoseiki, Japan)를 사용하여 시트(15 mm×15 mm×2 mm)로 압축 성형하였다. 전자빔 조사는 2.5 MeV 전자빔 가속기(2.5 MeV, UELV-10-105, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup, Korea)를 사용하여 15 mA의 전류, 5.9 m min^{-1}의 컨베이어 이동 속도, 그리고 공기 분위기에서 25 kGy $pass^{-1}$의 선량률로 진행하였다.

2.3. 물성 분석

겔 함량(gel content)은 ASTM D2765 규격에 따라 측정되었다. SUS 망으로 밀봉한 시편을 120°C의 자일렌(xylene)에서 8시간 동안 추출한 후, 80°C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 겔 함량은 자일렌 추출 전후의 시료 무게를 바탕으로 아래 공식에 따라 계산되었다.

Table 1. Formulation of PO/SEBS/metal hydroxide composites

Sample	SEBS (g)	ATH (g)	MDH (g)	EVA (g)	HDPE (g)
SE-0	0	50	50	70	30
SE-10	10				
SE-15	15				
SE-20	20				

*가교제: TMPTMA (3 phr), 상용화제: EVA-g-MAH (5 phr)

$$\text{Gel content (\%)} = \frac{w}{w_0} \times 100\ (\%)$$

여기서 W_0는 자일렌 추출 전의 시편 무게, W는 추출 후의 시편 무게를 나타낸다.

인장강도와 연신율은 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, AGX-100KNV, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였다. 시편은 ASTM D638 규격에 따라 타입 IV 형태로 제작되었으며, ASTM D1822 규격에 따라 진행되었다. 열중량 분석은 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA, TGA 8000, PerkinElmer)를 사용해 수행하였으며, 질소 분위기에서 10°C min^{-1}의 승온속도로 상온부터 800°C까지 분석되었다. 열노화 특성 평가는 각 샘플의 인장시편을 150°C의 오븐에서 1주일 동안 열에 노출시켜 노화 과정을 진행한 후 실시하였다. 열노화 전후의 인장시편은 UTM을 사용하여 인장강도를 측정하였으며, 시편은 ASTM D638 규격에 따라 제작되었다. 인장실험은 크로스헤드 속도 50 mm min^{-1}로 수행되었다. 열 수축률 평가는 4 cm×4 cm ×1 mm 크기의 샘플을 150, 180, 200°C로 미리 가열된 오븐에서 1시간 동안 가열한 후, 가열 전후의 치수 변화를 기준으로 계산하여 평가하였다. 한계산소지수(limiting oxygen index, LOI)는 ASTM D2863 규격에 따라 oxygen index tester (Fire Testing Technology, 영국)를 사용하여 측정되었으며, 시편(100 mm×10 mm×2 mm)의 연소에 필요한 산소농도는 아래 공식에 의해 계산되었다.

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

이때 [O]는 산소의 체적, [N]는 질소의 체적을 나타낸다.

콘칼로리미터 시험(cone calorimeter test, CC test)은 ISO 5660-1 규격에 따라 영국 Fire Testing Technology사의 iCone Calorimeter를 사용해 수행하였다. 시편은 100 mm×100 mm×2 mm 크기로, 50 kW m^{-1}의 heat flux에 노출되었으며, 시편과 히터 사이의 거리는 60 mm로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

겔화율 분석은 PO의 가교도를 평가하는 일반적인 방법으로, 겔화율 분석 원리는 가교되지 않은 PO는 자일렌과 같은 용매에 쉽게 용해되지만, 가교된 PO는 3차원 네트워크 구조로 인해 용해되지 않는다. 따라서, 자일렌 처리 전후 무게 차이를 이용하여 가교도를 분석할 수 있다. Fig. 1은 SEBS 함량이 다른 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료를 100 kGy의 전자빔 흡수선량을 조사하여 가교한 후 측정한 겔화율 값이다. SEBS가 첨가되지 않은 SE-0의 겔화율은 약 85%로 측정되었다. SEBS가 첨가된 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료의 겔화율은 SEBS 함량에 상관없이 거의 유사한 값을 보였고, SE-10은 84.8%, SE-15는 84.9%,

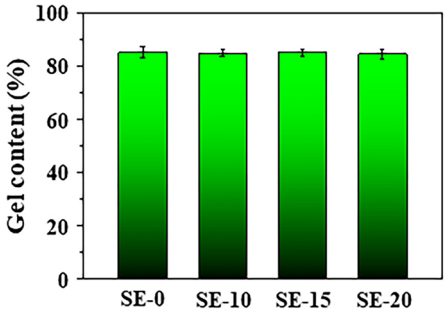

Fig. 1. Gel content of 100 kGy-irradiated PO/SEBS/metal hydroxide composites.

SE-20은 84.3%의 높은 겔화율을 보였다. 이러한 결과는 전자빔 조사에 의한 가교가 PO 구조 내에서 자유 라디칼이 생성되고, 이 자유 라디칼에 의해 PO의 분자 간 결합이 형성됨으로써 3차원 가교 망상 구조가 형성된 것을 의미하고 전자빔 조사가 PO의 가교에 매우 효과적인 방법임을 나타낸다. 또한, SEBS의 첨가가 PO 내 가교 구조 형성에 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 전자빔 조사를 이용한 PO 내 분자 사슬의 가교로 3차원의 망상 구조 형성되고 이로 인해 분자 사슬이 견고해짐과 동시에 강성이 증가하고 SEBS에 가교반응에 영향을 미치지 않아서 유연성이 증가하여 기계적 물성 등이 향상될 것으로 예상된다.

전자빔 조사 유무와 SEBS 함량에 따른 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료의 응력-변형률(stress-strain) 곡선을 Fig. 2에 나타내고 그 결과를 Table 2에 요약하였다. Fig. 2(a)에서 전자빔 조사를 하지 않은 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료의 경우, SEBS 함량이 증가함에 따라 응력과 변형률이 모두 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, Fig. 2(b)에서 100 kGy의 전자빔 흡수선량이 조사된 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료는 SEBS 함량이 증가할수록 응력과 변형률이 증가하였다. Table 2에서 전자빔을 조사하지 않은 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료의 인장강도(tensile strength, TS)와 연신율(elongation-at-break, EB)은 각각 10.3 MPa와 250%였다. SEBS 함량이 증가함에 따라 인장강도와 연신율 모두 향상되었으며, SE-20의 인장강도와 연신율은 각각 12.5 MPa와 429%로 증가하였다. 100 kGy의 전자빔 흡수선량이 조사된 SE-0의 경우, 인장강도와 연신율은 각각 13.0 MPa와 256%였다. 전자빔을 조사하지 않은 SE-x와 마찬가지로 SEBS 함량이 증가함에 따라 인장강도와 연신율이 증가하여 100 kGy의 전자빔 흡수선량이 조사된 SE-20은 인장강도와 연신율은 각각 15.0 MPa와 356%였다. 일반적으로 PO는 가교로 인해 가교 밀도가 증가하면 인장강도는 증가하지만, PO 내 분자간 연결된 사슬의 움직임과 이동이 제한되기 때문에 연신율은 감소한다. 그러나 전자빔 조사로 가교된 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료의 인장강도와 연신율이 모두 증가한 것은 SEBS의 첨가로 인한 결과로 해석할 수 있다. SEBS의 styrene segment가 강성을 부여하여 인장강도가 증가하고, ethylene-butylene segment가 탄성

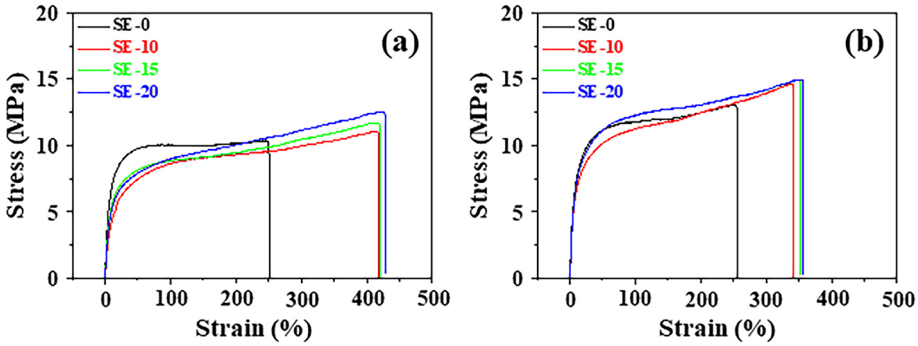

Fig. 2. Stress-strain curves of (a) non-irradiated and (b) 100 kGy-irradiated PO/SEBS/metal hydroxide composites.

Table 2. Mechanical properties of PO/SEBS/metal hydroxide composites

Sample	Non-irradiated		100 kGy-irradiated	
	TS (MPa)	EB (%)	TS (MPa)	EB (%)
SE-0	10.3	250	13.0	256
SE-10	11.0	417	14.7	341
SE-15	11.7	419	15.0	352
SE-20	12.5	429	15.3	356

을 부여하여 연신율을 향상시킨 것으로 사료된다 [21]. 결과적으로 전자빔 조사와 SEBS의 첨가로 인해 기계적 물성이 향상되었으며, 이는 Fig. 1의 겔화율 결과와 일치하며 SEBS의 첨가가 가교 구조 형성에는 관여하지 않더라도 가교된 3차원 네트워크 내에서 강성과 탄성을 부여하였기 때문이다.

Fig. 3은 전자빔 조사 유무와 SEBS의 함량에 따른 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료의 열노화 시험 전후 인장강도와 연신율 변화 결과를 보여준다. 고분자의 열노화 시험은 고온 환경에서 장시간 노출 시 물성 변화와 열적 안정성을 평가하여 실제 사용 조건에서의 내구성을 예측하기 위해 수행된다. Fig. 3(a)에서 전자빔을 조사하지 않은 경우, 열노화 전 SE-0의 인장강도와 연신율은 각각 10.5 MPa와 252%였다. 열노화 후 SE-0의 인장강도와 연신율은 각각 9.2 MPa와 59%로 감소하였다. 그러나 SEBS의 함량이 증가할수록 열노화 후 인장강도와 연신율의 감소율이 줄어들었다. SE-20의 경우, 열노화 전 인장강도와 연신율은 각각 12.4 MPa와 452%였다. 열노화 후 SE-20의 인장강도와 연신율은 각각 11.0 MPa와 199%였다. SE-0의 열노화 후 인장강도와 연신율의 감소율은 각각 12%와 76%인 반면, SE-20은 열노화 후 인장강도와 연신율의 감소율이 각각 11%와 55%로, 열노화에 따른 물성 변화가 SE-0에 비해 적었다. Fig. 3(b)는 100 kGy의 전자빔 흡수선량을 조사한 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료의 SEBS 함량에 따른 인장강도와 연신율 변화 결과를 보여준다. SE-0의 열노화 전 인장강도와 연신율은 각각 13.0 MPa와 238%로 측정되었으며, SE-0은 열노화 후 인장강도와 연신율이 각각 10.4 MPa와 138%로 감소하였다. 반면, SEBS의 함량이 증가할수록 열노화 전후 모두 인장강도와 연신율이 향상된 것을 확인할 수 있다. 특히 연신율의 경우, Fig. 3(a)에서 전자빔을 조사하지 않은 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료와 비교했을 때, 열노화 후에도 잘 유지되는 것을 확인하였다. SE-20의 열노화 후 인장강도와 연신율은 각각 13.8 MPa와 271%로, Fig. 3(a)에서의 열노화 후 SE-20 (11.0 MPa, 199%)보다 높은 값을 보인다. 이러한 결과는 전자빔 조사로 인해 PO의 가교 구조가 형성되고, SEBS의 styrene segment에 의해 인장강도가 증가하며, ethylene/butylene segment에 의해 연신율이 향상된 것을 나타낸다. 또한, 분석 결과로부터 SEBS의 첨가는 인장강도와 연신율을 모두 향상시키지만, 특히 열에 대해 연신율의 유지와 향상에 더욱 효과적임을 알 수 있다. 이러한 연신율의 향상은 본 연구에서 사용한 SEBS가 탄성을 나타내는 ethylene/butylene segment가 70%, 강성을 나타내는 styrene segment가 30%로 구성되어 있는 것에 기인할 수 있다. 이러한 결과로부터 전자빔 조사와 SEBS의 첨가가 PO 복합재료의 기계적 물성과 열적 특성 향상에 매우 효과적인 것을 확인하였다.

Fig. 4는 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료의 열적 특성에 전자빔 조사와 SEBS 첨가량이 미치는 영향을 알아보기 위해 150, 180, 200°C의 온도가 설정된 오븐에 1시간 동안 샘플을 거치한 후 열 수축률을 분석한 결과이다. Fig. 4(a)의 전자빔을 조사하지 않은 샘플의 열 수축률 결과에서 온도가 높아질수록 열수축률은 온도에 따라 SE-0이 8.1% (150°C)에서 28.7%(200°C)까지 크게 증가하였다. 이러한 결과는 가교되지 않은 EVA와 HDPE가 용융점 이상에서 열 안정성이 좋지 않아 용융 흐름성

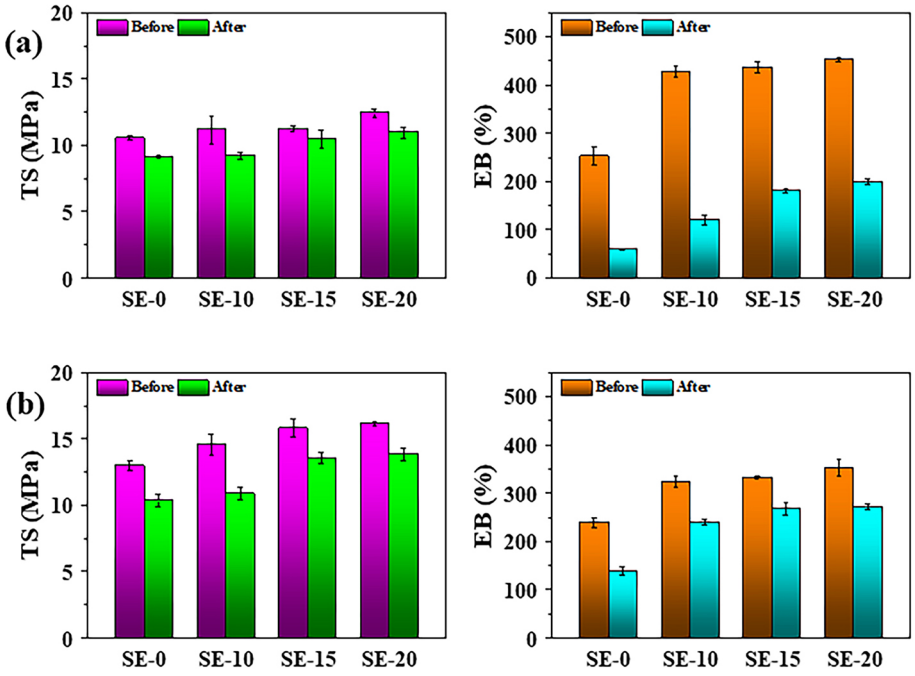

Fig. 3. Tensile strength and elongation-at-break of (a) non-irradiated and (b) 100 kGy-irradiated PO/SEBS/metal hydroxide composites before and after thermal aging test.

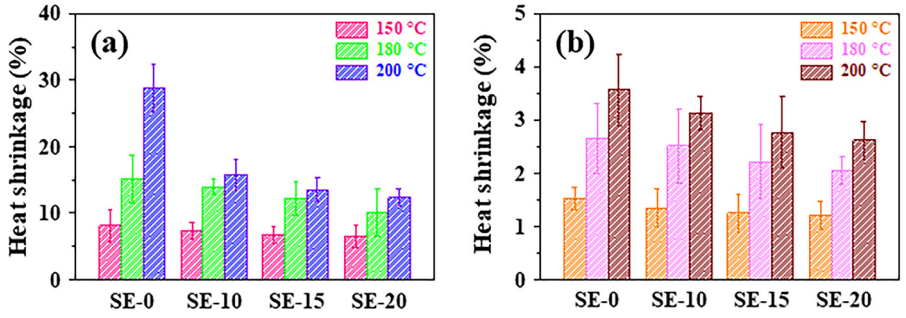

Fig. 4. Heat shrinkage of (a) non-irradiated and (b) 100 kGy-irradiated PO/SEBS/metal hydroxide composites.

으로 인해 물리적 형태를 유지하지 못한 것이 원인이다. 그러나 SEBS의 첨가로 인해 열 수축률은 크게 감소하였고, SE-20의 경우 6.5% (150°C)에서 12.4% (200°C)까지 열 수축률을 보였다. 특히 200°C에서 SEBS의 첨가에 따른 열 수축률의 감소가 확연한 것은, 고무 물성을 나타내는 ethylene/butylene segment의 유동성으로 인하여 고온에서 열에 의한 변형을 흡수하여 수축이 발생하는 것을 방지하기 때문이며, SEBS가 더 많이 첨가될수록 열 수축률이 감소하는 것으로 판단된다. Fig. 4(b)에서 100 kGy의 전자빔 흡수선량을 조사한 경우, PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료의 열 수축률은 확연히 감소하였다. 온도별 평균 수축률은 1.3% (150°C), 2.4% (180°C), 3.0% (200°C)다. Fig. 4(a)의 결과와 마찬가지로, SEBS의 함량이 증가할수록 열 수축률은 감소하여 SE-20의 경우 1.2% (150°C), 2.1% (180°C), 2.6% (200°C)로 가장 낮은 열 수축률을 보였다. 동일한 SEBS 함량을 가지는 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료가 전자빔 조사 유무에 따라 열 수축률이 확연하게 달라지는 것은 전자빔 조사에 의한 가교반응으로 3차원 네크워크 구조가 형성되어 분자 사슬의 이동이 제한되고 열에 의해 쉽게 변형되지 않기 때문이다[22]. 또한, SEBS의 함량이 증가할수록 열 수축률은 낮아지는 경향을 보였으며, 이는 결과적으로 전자빔 조사와 SEBS 첨가의 시너지 효과를 보이는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 전자빔 조사와 SEBS 함량에 따른 PO/SEBS/metal hydroxide 복합재료의 난연성을 분석하기 위해 측정한 LOI 결과이다. 전자빔을 조사하지 않은 SE-0의 LOI 값은 24.8%였고, 선행 연구 결과에 따르면 EVA/HDPE의 LOI 값은 약 18% 수준이었으므로, SEBS가 첨가됨에 따라 EVA/HDPE의 난연성이 향상된 것을 알 수 있다[12,23]. 그러나 Fig. 5의 LOI 값을 볼 때, 전자빔 조사에 의한 가교 분자구조 형성으로 고온에서도 비교

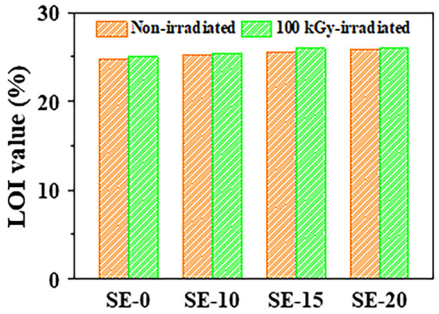

Fig. 5. LOI value of (a) non-irradiated and (b) 100 kGy-irradiated PO/SEBS/metal hydroxide composites.

적 안정적인 분자구조를 유지하고 열전도율이 낮아져서 난연성을 일부 향상 시킬 수 있었다. 또한, SEBS의 함량이 증가할수록 전자빔 조사 유무와 관계없이 LOI 값은 약 1% 증가하는 경향을 나타냈는데, 이는 SEBS의 고온 안정성과 연소과정에서 탄화막을 형성하여 산소의 접근을 일부 차단하여 난연성이 일부 증가한 것으로 사료된다 [24].

100 kGy의 전자빔 흡수선량을 조사한 PO 복합재료의 난연성을 cone calorimeter (CC) 시험을 통해 측정하였으며, 그 분석 결과를 Fig. 6과 Table 3에 나타내었다. CC 시험 결과로부터 발화 시간(prolonged time to ignition, TTI), 열 방출률 피크(peak heat release rate, PHRR), 총 열 방출률(total heat release rate, THR), 화재 성능 지수(fire performance index, FPI, TTI/PHRR) 등을 분석할 수 있으며, 이를 이용하여 실제 화재 특성을 평가할 수 있다[25-27]. TTI는 발화까지 걸리는 시간, PHRR은 연소 중 단위 시간당 방출되는 최대 열량, THR은 전체 연소 과정에서 방출된 총 열량, FPI는 화재 발생 후 화재 위험성을 평가하는 지표이다. SEBS가 첨가되지 않은 SE-0의 TTI, PHRR, THR, FPI 값은 각각 80초, 606.7 kW m^{-2}, 66.6 MJ m^{-2}, 0.132 m^2s kW^{-1}이었다. SEBS의 첨가량이 증가하면서 TTI와 FPI 값은 증가하고, PHRR과 THR 값은 감소하여 SE-20의 TTI, PHRR, THR, FPI 값은 각각 90초, 405.3 kW m^{-2}, 54.3 MJ m^{-2}, 0.222 m^2s kW^{-1}이었다. TTI 값이 증가한 것은 발화 시간이 길어졌다는 의미이고, PHRR과 THR 값이 감소한 것은 각각 단위 시간당 방출되는 최대 열량과 총 열량이 감소한 것이기 때문에 난연성이 개선된 것을 의미한다. 이러한 결과는 SEBS의 첨가로 인해 고온 안정성이 향상되어 PO의 열분해와 발화를 늦추고, 열전달을 억제하며, 고무 같은 구조가 열 방출을 지연시키고 산소와의 반응을 억제하여 난연성이 향상된 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전자빔 조사를 활용한 가교 기술을 통해 PO/SEBS/금속 수산화물 복합재료를 제조하였다. PO/SEBS/금속 수산화물 복합재료는 전자빔 조사에 의해 형성된 3차원 가교 구조로 인해 약 85%의 겔화율을 보였으며, SEBS의 첨가는 PO의 겔화율에 영향을 주지 않았다. 전자빔이 조사된 PO/SEBS/금속 수산화물 복합재료의 인장강도와 연신율은 SEBS 함량이 증가함에 따라 향상되었다. 방사선을 조사하지 않은 SE-0와 비교하여 100 kGy 조사된 SE-20의 경우 인장강도는 약 150%, 연신율은 약 140% 증가하였다. 열노화 시험과 열 수축률 분석 결과, PO/SEBS/금속 수산화물 복합재료는 전자빔 조사와 SEBS 첨가로 인해 열적 안정성이 향상되어, 150°C에서 168시간 동안 열

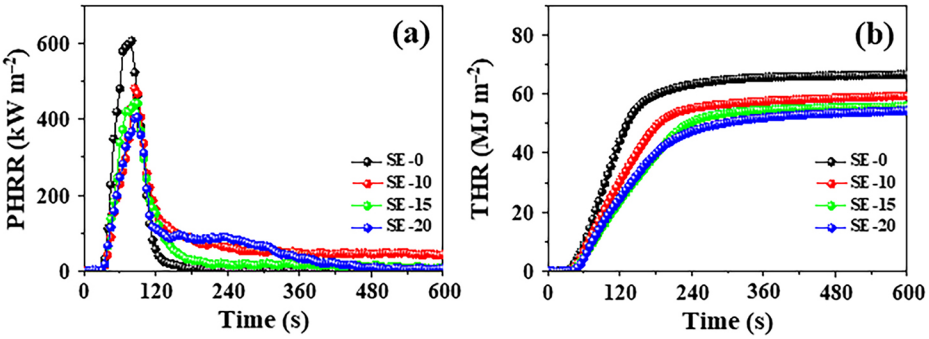

Fig. 6. (a) PHRR and (b) THR profiles of 100 kGy-irradiated PO/SEBS/metal hydroxide composites.

Table 3. Cone calorimeter test results of 100 kGy-irradiated PO/SEBS/metal hydroxide composites

	TTI (s)	PHRR (kW m^{-2})	THR (MJ m^{-2})	FPI (m^2s kW^{-1})
SE-0	80	606.7	66.6	0.132
SE-10	85	481.0	59.4	0.177
SE-15	85	443.1	55.9	0.192
SE-20	90	405.3	54.3	0.222

노화 후에도 인장강도와 연신율의 감소가 크지 않고 상온에서의 측정값과 거의 유사하였으며, 200°C의 고온 열 수축율 평가에서도 2.6% 이하의 변형율로 매우 우수한 고온 안정성을 나타냈다. 난연성 분석 결과, 한계산소지수는 26%로 측정되었으며, 콘 칼로리미터 분석 결과 발화 시간이 길어지고 단위 시간당 방출되는 최대 열량과 총 열량이 감소하여 난연성이 향상된 것을 알 수 있었다. 이는 전자빔 조사를 통한 가교 구조 형성과 SEBS의 첨가로 인해 SEBS의 styrene segment가 복합재료의 강성을 증가시키고, ethylene-butylene segment가 유연성을 부여한 결과로, 기계적 물성, 열적 안정성, 난연성이 모두 개선되었다. 따라서 PO/SEBS/금속 수산화물 복합재료는 자동차 산업에서 엔진 부품, 배터리 케이스, 케이블 등 고온 환경에서도 안정적 성능이 요구되는 부품에 적용 가능하며, 건축 자재로 케이블, 파이프 덮개, 내화성 패널 등에 사용되어 높은 한계산소지수와 긴 발화 시간 덕분에 화재 확산 방지에 기여할 수 있고 전기 및 전자 제품의 내열성 부품이나 케이블 피복 소재로 활용되어, 고온 환경에서 작동하는 전자 부품을 보호하는 데 매우 효과적이고 유용할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 과학기술정보통신부의 재원으로 한국원자력연구원의 주요사업(523330-24)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kim DS, Shin JH, Lee BM, Park JS, Jeong SI and Choi JH. 2021. Preparation and characterization of EVA/HDPE composites cross-linked by electron beam irradiation. *J. Radiat. Ind*. **15**:159-165. https://doi.org/10.23042/radin.2021.15.3.159.
2. Li W, Zhang Y, Zhao X, Liu R, Liu H, Huang Z and Zhang G. 2023. Full-life-cycle eco-friendly polymeric insulating materials: research progress and future prospects. *J. Phys. D Appl. Phys*. **56**:373003. https://doi.org/10.1088/1361-6463/acdc36.
3. 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.
4. Kim DS, Lee BM, Kim HR, Park S, Park JS, Hwang D, Kim JW and Choi JH. 2024. Preparation and characterization of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/high-density polyethylene/aluminum hydroxide/clay composites by electron beam irradiation. *Polym. Adv. Technol*. **35**:e6210. https://doi.org/10.1002/pat.6210.
5. Kim JI, Lee BM, Kim HR, Park JS, Jung ST, Nho YC, Kim JW and Choi JH. 2024. Preparation and characterization of ethylene-propylene-diene monomer rubber/metal hydroxide composites by electron beam irradiation. *Polym. Eng. Sci*. **64**:1454-1461. https://doi.org/10.1002/pen.26631.
6. 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.
7. 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*. **97**:284-291. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.12.026.
8. Liu H, Tong L, Fang Z, Wang Y and Alkadasi NAN. 2008. Effects of high-energy electron beam irradiation on the properties of flame-retardant HDPE/EVA/$Mg(OH)_2$ composites. *Polym-Plast. Technol. Mater*. **47**:1097-1100. https://doi.org/10.1080/03602550802355859.
9. Sabet M, Hassan A, Ratnam CT 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. stab*. **97**:1432-1437. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.010.
10. Ye L, Miao YY, Yan H, Li Z, Zhou YL. Liu JX and Liu H. 2013. The synergistic effects of boroxo siloxanes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA/MH blends. *Polym. Degrad. Stab.* **98**:868-874. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.001.
11. Wang M, Zeng XF, Chen JY, Wang JX, Zhang LL and Chen JF. 2018. Magnesium hydroxide nanodispersion for polypropylene nanocomposites with high transparency and excellent fire-retardant properties. *Polym. Degrad. Stab.* **146**:327-333. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.016.
12. 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.
13. Li Y, Qi L, Liu Y, Qiao J, Wang M, Liu X and Li S. 2022. Recent advances in halogen-free flame retardants for polyolefin cable sheath materials. *Polymers* **14**:2876. https://doi.org/10.3390/polym14142876.
14. Chen P, Gao X, Wang Y, Xu T, Fang Y and Zhang Z. 2016. Metal foam embedded in SEBS/paraffin/HDPE form-stable PCMs for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **149**:60-65. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.041.
15. Wu Y, Shentu B and Weng Z. 2017. Synergistic effect of SBS and trimethylopropane trimethacrylate (TMPTMA) on dynamically vulcanized SEBS/PP blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **134**:44392. https://doi.org/10.1002/app.44392.
16. Ádám B and Weltsch Z. 2021. Thermal and mechanical assessment of PLA-SEBS and PLA-SEBS-CNT biopolymer blends for 3D printing. *Appl. Sci*. **11**:6218. https://doi.org/10.3390/app11136218.
17. de Oliveira CIR, Rocha MCG, de Assis JT and da Silva ALN. 2022. Morphological, mechanical, and thermal properties of PP/SEBS/talc composites. *J. Thermoplast. Compos. Mater*. **35**:281-299. https://doi.org/10.1177/0892705719876678.
18. Lee SH, Lee BM, Kim HR, Park S, Park JS, Kim YS, Park S and Choi JH. 2023. Preparation and characterization of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/magnesium hydroxide composites by electron beam crosslinking. *J. Radiat. Ind*. **17**:225-232. https://doi.org/10.23042/radin.2023.17.3.225.
19. 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.

20. 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.
21. Kim S, Hong IK and Lee SM. 2013. Compatibilization of linear PPS/PET blends with SEBS copolymers. *Polym. Korea* **37**:405-410. https://doi.org/10.7317/pk.2013.37.3.405.
22. Chowdhury R. 2007. Electron-beam-induced crosslinking of natural rubber/acrylonitrile-butadiene rubber latex blends in the presence of ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate used as a crosslinking promoter. *J. Appl. Polym. Sci.* **103**:1206-1214. https://doi.org/10.1002/app.25383.
23. Ghomi ER, Khosravi F, Mossayebi Z, Ardahaei AS, Dehaghi FM, Khorasani M, Neisiany RE, Das O, Marani A, Mensah RA, Jiang L, Xu Q, Försth M, Berto F and Ramakrishna S. 2020. The flame retardancy of polyethylene composites: from fundamental concepts to nanocomposites. *Molecules* **25**:5157. https://doi.org/10.3390/molecules25215157.
24. Vuluga Z, Panaitescu DM, Radovici C, Nicolae C and Iorga MD. 2012. Effect of SEBS on morphology, thermal, and mechanical properties of PP/organoclay nanocomposites. *Polym. Bull.* **69**:1073-1091. https://doi.org/10.1007/s00289-012-0780-4.
25. Quan Y, Zhang Z, Tanchak R and Wang Q. 2022. A review on cone calorimeter for assessment of fame-retarded polymer composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **147**:10209-10234. https://doi.org/10.1007/s10973-022-11279-7.
26. Bray RJ, Tretsiakova-McNally S and Zhang J. 2023. The controlled atmosphere cone calorimeter: a literature review. *Fire Technol.* **59**:2203-2245. https://doi.org/10.1007/s10694-023-01423-6.
27. Shen R, Hatanaka LC, Ahmed L, Agnew RJ, Mannan MS and Wang Q. 2017. Cone calorimeter analysis of flame retardant poly (methyl methacrylate)-silica nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **128**:1443-1451. https://doi.org/10.1007/s10973-016-6070-x.