Journal of RADIATION INDUSTRY
Vol. 18, No. 3, pp. 227-233, 2024
https://doi.org/10.23042/radin.2024.18.3.227

Original article

# 방사선 가교 기술로 제조된 Polyolefin/Metal Hydroxide 복합재료의 고온 열화 특성 및 난연성

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

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

# High Thermal Degradation and Flame Retardancy of Polyolefin/Metal Hydroxide Composite Prepared by Radiation Crosslinking Technology

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

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

**ABSTRACT** Polyolefins (PO) are used in various industrial fields due to their excellent mechanical properties, processability, and chemical resistance. However, they have low flame retardancy, and when exposed to high temperatures, there are problem that mechanical properties deteriorate due to oxidation. In this study, we developed PO/metal hydroxide composites that exhibit excellent mechanical strength, heat resistance, and flame retardancy by using antioxidants and radiation crosslinking technology. To improve mechanical strength, heat resistance, and flame retardancy, PO/metal hydroxide/antioxidant composites were prepared and irradiated with an electron beam. Specifically, at temperatures above 200°C, the PO/metal hydroxide composites with primary and secondary antioxidants added and irradiated with a 100 kGy electron beam exhibited excellent thermal stability with a thermal shrinkage rate of less than 3%. In addition, the flame retardancy of the PO/metal hydroxide/antioxidant composites was improved due to enhanced thermal stability from electron beam irradiation and reduced thermal decomposition rate from the antioxidants. These results indicate that radiation crosslinking and antioxidants are effective method to simultaneously achieve mechanical properties, heat resistance, and flame retardancy.

**Key words:** Polyolefins, Metal hydroxide, Heat resistance, Flame retardancy, Antioxidant

## 1. 서 론

세계적으로 환경오염을 해결하기 위해 전기자동차와 같은 친환경 기술에 대한 수요가 증가하고 있다. 이에 따라 전기자동차용 친환경 전선 절연 재료에 대한 연구가 집중적으로 진행되고 있다[1,2]. 고밀도 폴리에틸렌(high-density polyethylene, HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(low-density polyethylene, LDPE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA), 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체(ethylene-propylene-diene monomer, EPDM)와 같은 폴리올레핀(polyolefin, PO)은 전선 및 케이블의 절연 재료로 널리 사용되고 있다. 이러한 PO는 높은 전기 절연성, 우수한 기계적 물성과 내화학성, 용이한 가공, 저렴한 비용 등의 여러 가지 장점을 가지고 있다[3-7]. 하지만, PO는 고온에 노출되면 공기 중의 산소와 반응하여 과산화물을 형성하고 PO 분자 사슬의 분해를 촉진시킨다[8]. 또한, 자외선에 장기간 노출시에도 광화학 반응에 의해 자유라디칼이 형성되며, 자유라디칼이 산소와 반응하여 분자구조가 파괴되고 변색 현상이 발생하여 기계적 특

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 19 September 2024 Revised 23 September 2024 Accepted 23 September 2024

성이 크게 감소되는 결과를 초래한다[9].

산화방지제는 열과 자외선에 의해 고분자가 산화하여 열화되는 것을 방지하기 위해 첨가제로 사용된다. 산화방지제는 1차 산화방지제(primary antioxidant)와 2차 산화방지제(secondary antioxidant)가 있다. 1차 산화방지제는 고분자의 열화로 인해 생성된 자유 라디칼에 수소 원자를 제공하여, 라디칼의 연쇄 반응을 억제한다. 일반적으로 사용되는 페놀계 1차 산화방지제는 열 안정성이 우수하고, 친환경적이며, 변색이 되지 않는 장점이 있다[10,11]. 2차 산화방지제는 고분자가 열과 자외선에 노출될 때 발생하는 자유 라디칼과 반응하여 발생한 과산화물 등의 산화 생성물을 알코올 화합물로 분해해, 자유 라디칼의 추가 생성을 억제하는 역할을 하며, 1차 산화방지제와 함께 사용된다. 2차 산화방지제는 대표적으로 인계 산화방지제가 있으며 페놀계 1차 산화방지제와 함께 사용할 경우 1차 산화방지제가 라디칼 연쇄반응을 억제하고, 2차 산화방지제는 과산화물을 제거함으로써 고분자의 산화에 의한 열화를 억제하는 시너지 효과가 있다[12-14]. PO는 탄소-탄소(C-C)와 탄소-수소(C-H) 결합으로 이루어진 포화 탄화수소 구조를 가지는데, 고온에 노출되면 C-H 결합이 깨지면서 자유 라디칼이 생성된다. 이 라디칼은 산소와 결합해 산화 반응을 일으키며, 결과적으로 열분해와 열화가 진행되어 PO의 열적 특성과 기계적 물성 등이 저하된다. 그러므로, PO에 적절한 산화방지제의 종류와 첨가량 관련 처방 연구가 필요하다[15,16].

본 연구에서는 기재 수지로 EVA와 HDPE를 사용하고, 난연제로 ATH와 MDH를 첨가하여 PO/금속수산화물 난연 복합재료를 제조하였다. 이에 PO/금속수산화물 난연 복합재료의 기계적 물성, 내후성 등을 향상하기 위해 polystyrene-*b*-poly(ethylene-*ran*-butylene)-*b*-polystyrene (SEBS)를 첨가하였다. SEBS는 styrene block이 강성을 제공하고, ethylene/butylene block이 탄성을 제공하는 공중합체 구조로 구성된 열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer, TPE)이다. SEBS는 가공이 용이하고, 이중 결합 구조가 없기 때문에 내열성과 내후성이 우수하여 많이 사용되고 있다[17,18]. 제조한 복합재료의 가교는 전자빔 조사를 이용하여 진행하였다. 전자빔 가교는 PO에 전자빔을 조사하여 가교하는 방법으로 전자빔 조사 시 PO 구조 내 형성된 자유 라디칼에 의해 3차원의 망상 구조가 형성되어 열적 특성과 기계적 물성 등을 향상시킨다. 또한, 화학 가교 방법에 비해 짧은 시간에 상온에서 균일한 가교가 가능하고 잔류물이 남지 않으므로 효율적이고 친환경적인 장점을 가지고 있다[19-21].

따라서, 본 연구에서는 우수한 기계적 강도와 유연성, 난연성을 동시 충족하면서 고온 환경에서 산소에 의한 열화를 방지하여 내후성을 향상시키는 연구를 수행하였다. 기계적 강도와 내열성, 난연성 향상을 위해 PO/금속수산화물/산화방지제 복합재료를 제조하고 전자빔을 조사하였다. 하지만, 산화방지제가 다른 첨가제와 상호작용하여 고분자 가교반응에 영향을 미쳐 가교율, 기계적 특성, 열안정성 등과 같은 물리적 특성을 감소시킬 수 있기 때문에 페놀계 1차 산화방지제인 Irganox 1076, 인계 2차 산화방지제인 Irgafos 168을 이용하여 산화방지제의 종류 및 함량별 물리적 특성을 분석하여 우수한 기계적 강도와 유연성, 난연성, 내후성을 동시 충족하는 PO/금속수산화물 복합재료 개발에 관한 연구를 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 재료

EVA (VC590, vinyl acetate: 28 wt%, density: 0.952 g $cm^{-3}$, MI: 4 g/10 min)와 HDPE (5305E, density: 0.952 g $cm^{-3}$, melt index: 0.8 g/10 min)는 롯데케미칼로부터 제공받았다. SEBS (G1652M)는 KRATON에서 구매하였다. 마그네슘 하이드록사이드($Mg(OH)_2$, 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 구매하였다. Maleic anhydride-grafted EVA (EVA-g-MAH, Fusabond C250, DOW)는 상용화제로 사용되었다. Irganox 1076 (녹는점: 110~125°C, 밀도: 1.04 g $cm^{-3}$, BASF)과 Irgafos 168 (녹는점: 183~186°C, 밀도: 1.03 g $cm^{-3}$, BASF)은 각각 1차 및 2차 산화방지제로 사용되었다. Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA, Sartomer)는 가교제로 사용되었다.

### 2.2. PO/금속수산화물 복합재료 제조

PO/금속수산화물 복합재료는 Table 1에 나타낸 조성에 따라 제조하였다. 재료들은 180°C에서 15분 동안 용융 혼합기(Bra-

**Table 1.** Formulation of PO/metal hydroxide/antioxidant composites

| Sample | Irganox 1076 (phr) | Irgafos 168 (phr) | SEBS (g) | ATH (g) | MDH (g) | EVA (g) | HDPE (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Non | 0 | 0 | 15 | 50 | 50 | 70 | 30 |
| A13 | 3 | 0 | | | | | |
| A16 | 6 | 0 | | | | | |
| A23 | 0 | 3 | | | | | |
| A33 | 3 | 3 | | | | | |

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

bender 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 전자 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. 전자빔 흡수선량은 각각 50, 100, 150 kGy이었다.

### 2.3. 물성 분석

겔 함량(gel content)은 ASTM D2765 규격에 따라 측정하였으며, SUS 망으로 밀봉한 시편을 120°C의 자일렌(xylene)에서 8시간 동안 추출한 후, 80도의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 겔 함량은 자일렌 추출 전후의 시료의 무게로부터 다음과 같은 공식으로 계산하였다.

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

이때 $W_0$와 $W$는 각각 자일렌 추출 전과 후의 시편 무게이다.

인장강도와 연신율은 만능재료시험기(UTM, AGX-100KNV, Shimadzu, Japan)를 사용하고, ASTM D638 규격에 따라 시편(타입 IV)을 제작한 후, ASTM D1822 규격에 따라 측정하였다. 열중량 분석은 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA, TGA 8000, PerkinElmer)를 이용하여 실시하였다. 질소 분위기에서 10°C $min^{-1}$의 승온 속도로 상온에서 800°C까지 분석하였다. 콘 칼로리미터(cone calorimeter) 시험은 ISO 5660-1 규격에 따라 iCone calorimeter (Fire Testing Technology, 영국)를 사용하여 수행하였다. 한계 산소 지수(limiting oxygen index, LOI) 값의 측정은 ASTM D2863 규격에 따라 oxygen index tester (Fire Testing Technology, 영국)를 사용하여 질소와 산소의 혼합 분위기에서 시편(100 mm×10 mm×2 mm)이 연소될 때 필요한 산소 농도를 다음과 같은 공식으로 계산하였다.

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

이때$[O_2]$와$[N_2]$는 각각 산소와 질소의 체적이다.

열 수축률은 샘플(4 cm×4 cm×1 mm)을 150, 180, 200°C로 미리 가열된 오븐에 1시간 동안 넣어 평가하였다. 열 수축률은 가열 전후 샘플의 치수 변화를 기준으로 계산되었다. 콘 칼로리미터 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 측정하는 일반적인 방법으로 사용되고 있다. EVA와 HDPE와 같은 PO는 일반적으로 xylene으로 Soxhlet 추출 시, 가교되지 않은 PO는 용해되고 가교된 PO는 용해되지 않는 원리를 이용한 것이다. Fig. 1은 100 kGy의 전자빔 흡수선량을 조사한 복합재료의 산화방지제 종류와 양에 따른 겔화율 측정 결과이다. 산화방지제가 첨가되지 않은 PO/금속수산화물 복합재료(Non)의 경우 겔화율은 92.7%이었다. 산화방지제가 첨가된 PO/금속수산화물 복합재료(A13, A23, and A33)의 겔화율은 산화방지제의 종류와 양에 상관없이 75.8~79.3%로, 오차 범위 내에서 비슷한 수준으로 측정이 되었다. 100 kGy의 전자빔 흡수선량을 조사한 경우, 겔화율이 높게 측정된 것은 전자빔 조사에 의해 PO 구조 내에 자유 라디칼이 충분히 생성되어 3차원의 가교 구조가 형성되었기 때문이다. 반면, 산화방지제를 첨가한 PO/금속수산화물 복합재료의 경우, 1차 산화방지제가 전자빔 조사에 의해 생성된 자유 라디칼에 수소 원자를 제공하여 자유 라디칼의 연쇄반응을 억제하고, 2차 산화방지제는 자유 라디칼의 추가 생성을 억제하여 산화방지제를 첨가하지 않은 PO/금속수산화물 복합재료와 비교하여 가교율이 저하된 것으로 사료된다[10,11,22,23]. 결과적으로 전자빔 조사를 이용한 가교는 PO/금속수산화물 복합재료 구조 내 분자 사슬이 서로 연결된 3차원의 가교 네트워크를 형성하므로 기계적 물성, 열안정성 등이 향상될 것으로 예상된다.

전자빔을 조사하지 않은 복합재료와 100 kGy의 전자빔 흡수선량이 조사된 복합재료의 응력-변형률(stress-strain) 곡선은 Fig. 2에, 그 결과는 Table 2에 요약되어 있다. Fig. 2(a)에서 전자빔을 조사하지 않은 PO/금속수산화물 복합재료는 산화방지제의 종류와 양에 관계없이 비슷한 응력과 변형률을 보인다. 그러나 Fig. 2(b)에서는 전자빔을 조사한 PO/금속수산화물 복합재료의 응력과 변형률이 모두 향상된 것을 확인할 수 있다. Table 2에서 전자빔을 조사하지 않은 PO/금속수산화물 복합재료(Non)의 인장강도(tensile strength, TS)와 파단 시 연신율(elongation-at-break, EB)은 각각 13.2 MPa와 413%였다. 산화방지제의 종류와 함량

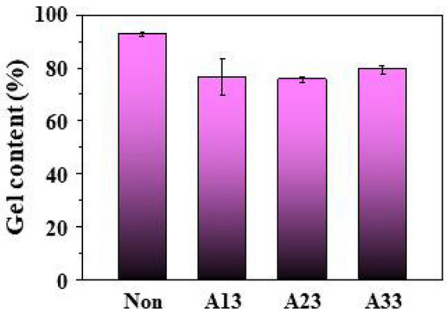


**Fig. 1.** Gel content of PO/metal hydroxide/antioxidant composites at 100 kGy of radiation dose.

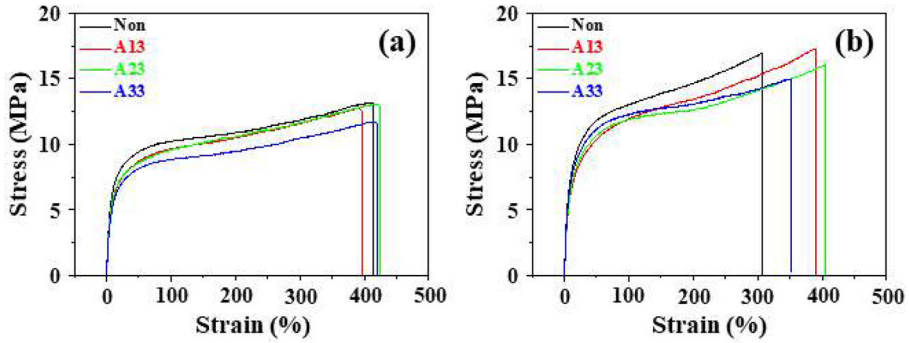


**Fig. 2.** Stress-strain curves of PO/metal hydroxide/antioxidant composites; (a) 0 kGy and (b) 100 kGy.

**Table 2.** Mechanical properties of PO/metal hydroxide/antioxidant composites

| Sample | Non-irradiated | | 100 kGy-irradiated | |
|---|---|---|---|---|
| | TS (MPa) | EB (%) | TS (MPa) | EB (%) |
| Non | 13.2 | 413 | 16.9 | 300 |
| A13 | 12.7 | 396 | 17.3 | 390 |
| A23 | 13.1 | 425 | 16.0 | 405 |
| A33 | 11.7 | 420 | 15.0 | 352 |

에 따른 인장강도와 연신율은 각각 11.7~12.7 MPa와 396~425%로 측정되어 별다른 변화를 보이지 않았다. 반면, Fig. 2(b)에서 전자빔을 조사한 PO/금속수산화물 복합재료는 Fig. 2(a)의 전자빔을 조사하지 않은 PO/금속수산화물 복합재료에 비해 인장강도가 15~17.3 MPa로 크게 향상되었다. 그러나 연신율은 감소하는 경향을 보였는데, 이는 전자빔 조사를 통해 가교가 이루어져 고분자 사슬의 움직임이 제한되었기 때문이다. 또한 Fig. 2(b)에서 산화방지제가 첨가되지 않은 PO/금속수산화물 복합재료에 비해 인장강도는 큰 변화가 없었지만, 연신율은 크게 증가하였다. 이러한 결과는 산화방지제의 첨가가 PO의 산화로 인한 사슬 절단과 분자량 감소를 방지하여 열화를 억제하고, 그로 인해 산화방지제가 첨가되지 않은 PO/금속수산화물 복합재료에 비해 기계적 물성이 향상된 것으로 사료된다[24,25].

Fig. 3은 PO/금속수산화물 복합재료의 전자빔 조사와 산화방지제 첨가의 영향을 알아보기 위해, 150, 180, 200°C로 미리 가열된 오븐에 1시간 동안 넣어 열 수축률을 시험한 결과이다. Fig. 3(a)는 전자빔을 조사하지 않은 복합재료의 열 수축률을 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에서 전자빔을 조사하지 않은 PO/금속수산화물 복합재료의 열 수축률은 150에서 180, 200°C로 온도가 높아질수록 증가한다. 이는 가교가 되지 않아 기재수지인 PO가 용융점 이상에서 열 안정성이 좋지 않아 물리적 형태를 유지하지 못했기 때문이다. 그러나, PO/금속수산화물 복합재료에 산화방지제가 첨가되면 대체로 감소하는 경향을 보인다. 이는 산화방지제 첨가로 인해 고분자의 열적 분해를 지연시켜 열 안정성이 향상된 결과이다[26]. Fig. 3(b)에서 100 kGy의 전자빔 흡수선량을 조사한 경우, PO/금속수산화물 복합재료의 열 수축률은 확연히 감소하였다. 150과 180°C의 온도에서는 산화방지제의 첨가와 상관없이 전자빔 조사에 의한 가교 구조 형성으로 용융흐름성이 저하되어 우수한 열적 안정성을 가지므로 매우 낮은 열 수축률을 보인다. 200°C의 온도에서는 약 4.5% 수준의 열 수축률을 보이지만, 산화방지제가 첨가되면 약 3% 수준의 열 수축률을 보여, 전자빔 조사보다 산화방지제 첨가가 열 수축률 감소에 더 지배적인 영향을 미친다고 판단된다. 특히 200°C에서 100 kGy 전자빔을 조사한 1, 2차 산화방지제가 동시 첨가된 PO/금속수산화물 복합재료는(A33), 1차 또는 2차 산화방지제만 첨가된 PO/금속수산화물 복합재료(A13, A16, A23)보다 우수한 열

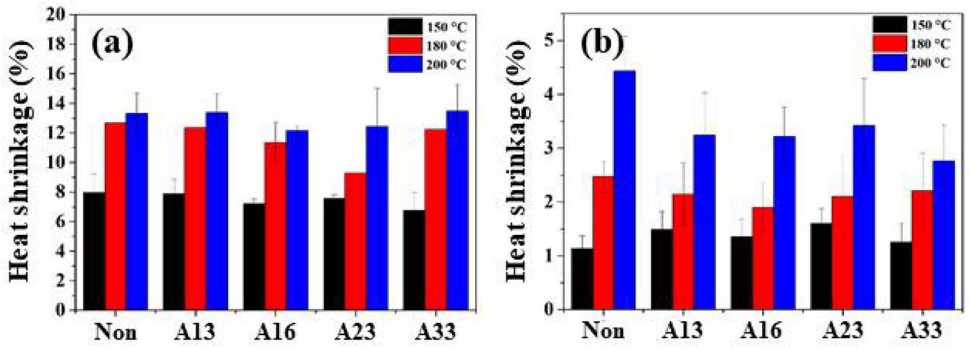


**Fig. 3.** Heat shrinkage of PO/metal hydroxide/antioxidant composites; (a) 0 kGy and (b) 100 kGy.

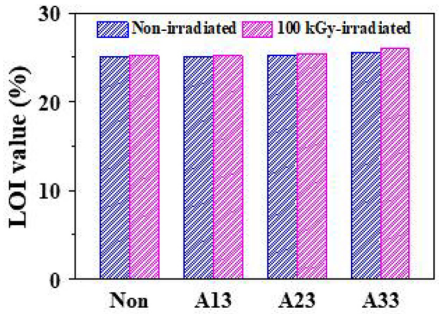


**Fig. 4.** LOI value of PO/metal hydroxide/antioxidant composites.

안정성을 나타냈다.

Fig. 4는 전자빔 조사와 산화방지제 유무에 따른 PO/금속수산화물 복합재료의 LOI 값 측정 결과이다. 전자빔을 조사하지 않은 복합재료의 LOI 값은 25%였고, 산화방지제를 첨가하면 최대 25.6%까지 증가하는데, 이는 산화방지제로 인해 열분해되는 PO가 감소하여 연소가 적게 일어나 미세하게 난연성이 증가한 것으로 판단된다. 100 kGy의 전자빔 흡수선량을 조사한 복합재료의 LOI 값은 25.2%였으며, 산화방지제를 첨가함에 따라 최대 26%까지 증가했다. 재료의 난연성은 전제적으로 난연제의 종류와 양에 의존하지만, 전자빔 조사에 의한 가교 분자구조 형성으로 고온에서도 비교적 안정적인 분자구조를 유지하고 열전도율이 낮아져서 난연성을 일부 향상 시킬수 있었으며, 연소 과정중 산화방지제가 산화 저항성을 높여서 산화방지제가 첨가되지 않은 PO/금속수산화물 복합재료와 비교하여 난연성이 향상된 것으로 사료된다[27,28].

100 kGy의 전자빔 흡수선량을 조사한 PO/금속수산화물 복합재료의 난연성을 CC 시험을 통해 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 5와 Table 3에 나타내었다. PO/금속수산화물 복합재료의 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)과 같은 다양한 분석을 통해 실제 화재 특성을 평가하였다. 산화방지제가 첨가되지 않은 PO/금속수산화물 복합재료의 TTI, PHRR, THR, FPI 값은 각각 70초, 517.7 kW $m^{-2}$, 53.98 MJ $m^{-2}$, 0.135 $m^2$s $kW^{-1}$이었다. 반면, 산화방지제를 첨가한 PO/금속수산화물 복합재료의 TTI와 THR, FPI 값은 증가하였고, PHRR 값은 감소하였다. THR 값은 연소로 인해 발생한 총 열 방출률을 나타내기 때문에, TTI 값의 증가와 THR 값의 감소는 PO/금속수산화물 복합재료의 난연성이 향상되었음을 의미한다. 또한, 산화방지제를 첨가한 PO/금속수산화물 복합재료의 FPI 값은 0.168~0.228 $m^2$s $kW^{-1}$로 증가하여 점화가 느리고 열 방출이 적다는 것을 나타내어 난연성이 개선된 것을 의미한다. 이러한 결과는 산화방지제가 열분해 중 생성되는 자유라디칼과 과산화물 등의 산화로 인한 분해 생성물을 억제하여 고온에서 고분자의 열분해 속도를 감소시켰으며, 일부 산화방지제는 고온에서 탄화층을 형성하여 열과 산소의 전달을 차단하여 연소를 지연시킨 것으로 사료된다[26,29,30].

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

| | TTI (s) | PHRR (kW $m^{-2}$) | THR (MJ $m^{-2}$) | FPI ($m^2$s $kW^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| Non | 70 | 517.7 | 53.98 | 0.135 |
| A13 | 70 | 416.5 | 54.25 | 0.168 |
| A23 | 105 | 459.9 | 54.24 | 0.228 |
| A33 | 85 | 434.5 | 61.36 | 0.195 |

## 4. 결 론

본 연구에서는 1차, 2차 산화방지제와 방사선 가교 기술을 이용하여 우수한 기계적 강도와 내열성, 난연성을 동시 충족하면서 고온 환경에서 산소에 의한 열화 특성이 향상된 PO/금속수산화물 복합재료 개발에 관한 연구를 수행하였다. 전자빔 조사에 의해 형성된 3차원 가교 구조는 PO/금속 수산화물 복합재료의 인장강도와 열 수축률을 향상시켰다. 1차 및 2차 산화방지제의 첨가는 PO의 산화로 인한 사슬 절단과 분자량 감소를 방지하여 열화를 억제하고 기계적 물성을 향상시켰다. 또한, 열분해 중 생성되는 자유 라디칼과 과산화물 등의 산화로 인한 분해 생성물

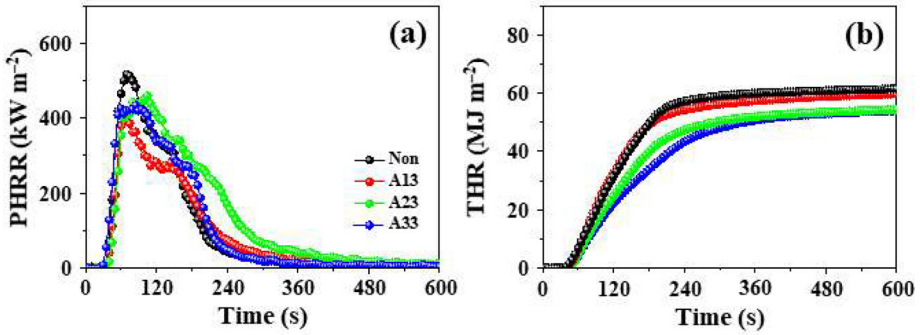


**Fig. 5.** (a) PHRR and (b) THR profiles of 100 kGy-irradiated PO/metal hydroxide/antioxidant composites.

을 억제하여 고온에서 고분자의 열분해 속도를 감소시켰고, 결과적으로 열 수축률이 대폭 향상되며 난연성이 증가하였다. 따라서 본 연구에서 제조된 PO/금속 수산화물 복합재료는 우수한 기계적 물성과 난연성을 갖추고 있으며, 고온 환경에서도 안정성을 유지할 수 있는 전선 및 케이블의 절연재료로서의 가능성을 확인하였다.

## 사 사

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

## 참고문헌

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Ko YS, Kwon WS, No MH and Yim JH. 2015. A study on the control of microstructures of polyalphaolefins via cationic polymerization. *Polym. Korea* **39**:346-352. https://doi.org/10.7317/pk.2015.39.2.346.
9. Han JG, Park SJ, Fanzhu L and Park HW. 2021. Effects on the tensile strength and discharge volume of the white biodegradable plastic film added compatibilizer. *Korean J. Packag. Sci. Technol.* **27**:169-174. https://doi.org/10.20909/kopast.2021.27.3.169.
10. Allen NS, Hoang E, Liauw CM, Edge M and Fontan E. 2001. Influence of processing aids on the thermal and photostabilisation of HDPE with antioxidant blends. *Polym. degrad. stab*. **72**:367-376. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00040-4.
11. Zheng Q, Hu D and Fan J. 2022. Rapid Determination of Antioxidant Irganox 1076 in Polyethylene. *MATEC Web Conf*. **358**:01029. https://doi.org/10.1051/matecconf/202235801029.
12. Xu A, Roland S and Colin X. 2021. Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with an excess of Irganox 1076®. *Polym. degrad. stab*. **189**:109597. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109597.
13. Reingruber E and Buchberger W. 2010. Analysis of polyolefin stabilizers and their degradation products. *J. Sep. Sci*. **33**:3463-3475. https://doi.org/10.1002/jssc.201000493.
14. Wang Y, Ren H, Yan Y, He S, Wu S and Zhao Q. 2021. Hindered phenolic antioxidants as heat-oxygen stabilizers for HDPE. *Polym. Polym. Compos*. **29**:1403-1411. https://doi.org/10.1177/0967391120971167.
15. Mouren A, Pollet E and Avérous L. 2024. Synthesis and assessment of novel sustainable antioxidants with different polymer systems. *Polymers* **16**:413. https://doi.org/10.3390/polym16030413.
16. Kim SY, Kim HG, Park SC and Min KE. 2013. Effect of phenolic antioxidants system on yellowing of amorphous poly-α-olefin. *Polym. Korea* **37**:156-161. http://dx.doi.org/10.7317/pk.2013.37.2.156.
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. 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.
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. 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.
22. Khanji AN, Michaux F, Petit J, Salameh D, Rizk T, Jasniewski J and Banon S. 2018. Structure, gelation, and antioxidant properties of curcumin-doped casein micelle powder produced by spray-drying. *Food Funct.* **9**:971-981. https://doi.org/10.1039/C7FO01923H.
23. Kivelä R, Gates F and Sontag-Strohm T. 2009. Degradation of cereal beta-glucan by ascorbic acid induced oxygen radicals. *J. Cereal Sci*. **49**:1-3. https://doi.org/10.1016/j.jcs.2008.09.003.
24. Gensler R, Plummer CJG, Kausch HH, Kramer E, Pauquet JR and Zweifel H. 2000. Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS. *Polym. degrad. stab*. **67**:195-208. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00113-5.
25. Ismail MN, Yehia AA and Korium AA. 2002. Preparation and evaluation of some novel organo-phosphorus compounds as antioxidants and antifatigue agents in rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **83**:2984-2992. https://doi.org/10.1002/app.2327.

26. Zhu S, Gong W, Luo J, Meng X, Xin Z, Wu J and Jiang Z. 2019. Flame retardancy and mechanism of novel phosphorus-silicon flame retardant based on polysilsesquioxane. *Polymers* **11**:1304. https://doi.org/10.3390/polym11081304.
27. Shin BW and Chung KS. 2012. Combustion Characteristics and Thermal Properties fodoi.org/10.7731/KIFSE.2012.26.1.089r Wood Flour-High Density Polyethylene Composites. *J. Korean Inst. Fire Sci. Eng.* **26**:89-95. https://doi.org/10.7731/KIFSE.2012.26.1.089.
28. Kim S, Yoon DS, Choi JK and Jo BW. 2007. Thermal Properties and Flame Retardancy of Poly(amic acid)/organoclay Nanocomposites. *Elastomer* **42**:177-185. https://doi.org/10.12941/jkors.2007.42.3.177.
29. Xiang S, Feng J, Yang H and Feng X. 2023. Synthesis and Applications of Supramolecular Flame Retardants: A Review. *Molecules* **28**:5518. https://doi.org/10.3390/molecules28145518.
30. Shen J, Liang J, Lin X, Lin H, Yu J and Wang S. 2022. The Flame-Retardant Mechanisms and Preparation of Polymer Composites and Their Potential Application in Construction Engineering. *Polymers* **14**:82. https://doi.org/10.3390/polym14010082.