JOURNAL OF RADIATION INDUSTRY

Original article

16(3) : 181-189 (2022)
https://doi.org/10.23042/radin.2022.16.3.181

전자빔 조사에 의한 폴리(에틸렌-co-초산비닐)/고밀도 폴리에틸렌/수산화 알루미늄 난연 복합재료의 제조 및 평가

신재환[1], 김동섭[1], 김현래[1], 박종석[2], 정성인[2], 정승태[1,3], 노영창[3], 최재학[1,*]

[1]충남대학교 고분자공학과, [2]한국원자력연구원 첨단방사선연구소, [3]이비테크(주)

Preparation and Characterization of Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/High Density Polyethylene/Aluminum Hydroxide Flame Retardant Composites by Electron Beam Irradiation

Jae-Hwan Shin[1], Dong-Seop Kim[1], Hyun-Rae Kim[1], Jong-Seok Park[2], Sung-In Jeong[2], Seung-Tae Jung[1,3], Young-Chang Nho[3] and Jae-Hak Choi[1,*]

[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]EB Tech. Co., Ltd., 170-9 Techno 2-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34028, Republic of Korea

Abstract In this study, poly(ethylene-co-vinyl acetate)/high density polyethylene/aluminum hydroxide (EVA/HDPE/ATH) flame retardant composites were prepared by electron beam irradiation. EVA and HDPE were used as matrix resins, and ATH was used as an eco-friendly halogen-free flame retardant. The prepared EVA/HDPE/ATH composites were characterized in terms of their gel contents, mechanical and thermal properties, and flame retardancy according to ATH content and electron beam irradiation conditions. As a result, the limiting oxygen index of the composites increased with an increasing content of ATH, while the mechanical properties, such as tensile strength and elongation-at-break, were reduced significantly. After electron beam irradiation, the gel content, tensile strength, and elongation-at-break remarkably increased with an increasing absorbed dose to 50 kGy due to the formation of crosslinked network structures, and then levelled off. The thermal stability of the composites improved with an increasing absorbed dose. The limiting oxygen index was not significantly changed with an increasing absorbed dose. These results indicate that electron beam irradiation can improve the mechanical and thermal properties of the composites without significant effect on the flame retardancy.

Key words: Poly(ethylene-co-vinyl acetate), High density polyethylene, Electron beam irradiation, Flame retardant, Aluminum hydroxide

1. 서 론

저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌, 폴리(에틸렌-co-초산비닐)(EVA) 등의 폴리올레핀 재료들은 우수한 물리적 특성, 가공 용이성, 높은 전기 저항성으로 인해 와이어 및 케이블용 절연 재료

http://www.ksri.kr/
Copyright © 2022 by
Korean Society of Radiation Industry
***Corresponding author.** Jae-Hak Choi
Tel. +82-42-821-6664 Fax. +82-42-821-8910 E-mail. jaehakchoi@cnu.ac.kr
Received 19 July 2022 **Revised** 27 July 2022 **Accepted** 22 August 2022

로 적용되고 있다. 그러나 폴리올레핀 재료들은 가연성이 매우 높다는 단점이 있다. 이러한 폴리올레핀 재료의 단점을 개선시키고자 매우 우수한 난연성을 갖는 할로겐계 난연제를 사용하였으나, 연소 중에 많은 양의 연기와 독성 가스가 발생되어 환경 오염 등의 문제를 일으킬 수 있기 때문에 비할로겐계 친환경 난연제에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1-5].

대표적인 비할로겐계 난연제로는 무기계 난연제인 수산화 마그네슘(magnesium hydroxide, $Mg(OH)_2$, MDH), 수산화 알루미늄(aluminum hydroxide, $Al(OH)_3$, ATH)과 같은 금속 수산화물이 있다. MDH와 ATH는 낮은 비용, 낮은 연기 발생, 상대적으로 높은 난연 효율성을 갖고 있기 때문에 와이어 및 케이블 산업에서 많이 사용되고 있다[6]. 연소 시 생성된 금속 산화물(MgO, Al_2O_3)은 매트릭스 수지 표면에 형성되어 열전달을 차단하고 수증기를 방출하여 열을 제거하고 가연성 가스를 희석시킨다. 그러나 충분한 난연 효과를 얻기 위해서는 무기계 난연제의 함량 60 wt% 이상을 첨가해야 하기 때문에, 기계적 및 열적 특성의 저하가 일어나는 단점이 있다[7-9]. 이러한 단점을 개선하기 위하여 상용화제 등의 첨가제를 사용하거나, 화학 혹은 전자빔 가교 방법을 이용한 연구들이 진행되고 있다. 상용화제는 매트릭스 기재 수지와 필러 간의 호환성을 향상시켜 기계적, 열적 특성을 향상시킬 수 있다. 가교 방법은 자유 라디칼을 이용한 분자 간의 공유 결합을 형성하여 3-D 네트워크 구조를 통해 폴리올레핀 기재 수지의 기계적 특성, 열적 특성, 난연성 등을 증가시킬 수 있다[10-12].

Djafar 등은 EVA에 ATH와 가교제를 첨가하여 전자빔 조사의 유무 및 가교제와 ATH 함량에 따른 물성 변화를 비교하였다. 전자빔 조사 후 흡수선량이 150 kGy까지 증가하였을 때 기계적 물성이 증가하였고 난연제 함량이 증가할수록 기계적 물성이 감소하는 것을 확인하였다[13]. Haurie 등은 montmorillonite를 EVA와 LDPE의 블렌드에 첨가하여 파단신율을 10~30%까지 증가시켰고 열분해 온도를 지연시켜 고분자 혼합물의 난연성을 개선하여 한계 산소 지수도 값이 최대 9% 증가하는 것을 확인하였다[14]. Beyer 등은 EVA와 ATH의 블렌드의 나노 필러의 유무에 따른 열적 특성 및 난연성을 비교하였다. 나노 필러의 함량이 5 wt%일 때 가장 우수한 내열성을 나타내었고, 10 wt%일 때 가장 우수한 난연성을 갖는 것을 확인하였다[15].

본 연구에서는 MDH와 비교하여 기계적 물성이 보다 우수한 ATH를 사용하여 EVA/HDPE/ATH 난연 복합재료를 제조하였으며, 제조된 복합재료의 ATH 함량 및 전자빔 조사 조건에 따른 겔화율, 형태학, 인장강도, 파단신율 및 난연성 등의 물성 변화를 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

EVA (VC640, 15 wt% vinyl acetate, melt index: 6 g 10 min^{-1}, density: 0.935 g cm^{-3})와 HDPE (5305E, melt index: 0.8 g 10 min^{-1}, density: 0.952 g cm^{-3})는 롯데케미칼(주)에서 구입하여 사용하였다. 난연제는 에이케이켐텍(주)의 ATH (AH-102S, average particle size: 1 μm)를, 가교제는 Sartomer사의 trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA)을 각각 사용하였다.

2.2. EVA/HDPE/ATH 난연 복합재료 제조

EVA/HDPE/ATH 난연 복합재료는 기재 수지 50 g (EVA : HDPE = 80 : 20)에 다양한 함량의 ATH (0, 90, 120, 150 phr)와 가교제(4 phr)를 용융 혼합기(melt mixer, 이스턴엔지니어링(주))를 이용하여 170°C의 온도에서 20분간 50 rpm의 속도로 혼합 후, 핫프레스(hot press, Qmesys, Korea)에서 170°C의 온도에서 15 MPa의 압력으로 10분간 압축한 후 급랭하여 시트 형태(100 mm × 100 mm × 2 mm)의 샘플을 제조하였다. 제조된 EVA/HDPE/ATH 난연 복합재료에 2.5 MeV 선형 전자빔 가속기(EB-Tech, Daejeon, Korea)를 이용하여 18.4 mA의 전류에서 25 kGy $scan^{-1}$의 선량률로 50, 100, 150, 200 kGy로 공기 분위기에서 전자빔을 조사하였다.

Table 1. Formulation of EVA/HDPE/ATH composites

Component	Specification	Amount (g)
EVA	Matrix resin (15% VA)	80
HDPE	Matrix resin	20
ATH ($Al(OH)_3$)	Flame retardant	0, 90, 120, 150
TMPTMA	Crosslinking agent	4

2.3. 분석

2.3.1. 형태학 분석

EVA/HDPE/ATH의 형태를 알아보기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, S-4800, Hitachi High-Technologies Corporation, Japan)으로 가속 전압을 10 kV로 측정하였다. 시편의 파단된 표면은 SEM 측정 전에 백금 코팅을 진행하였다.

2.3.2. 겔화율

EVA/HDPE/ATH 난연 복합재료의 가교도를 알아보기 위하여 용매 추출법을 통해 겔화율(gel content)을 측정하였다. 모든 시편을 SUS 망(400 mesh)으로 1 g씩 감싼 후 125°C 이상 끓는 자일렌(xylene) 용매에서 미가교 성분을 12시간 동안 추출하였다. 이후 50°C의 진공 오븐에서 12시간 동안 시편을 건조하였으며, 자일렌 함침 전후의 측정된 무게를 비교하여 다음 식을 통해 계산하였다.

$$Gel\ content\,(\%) = W_1/W_0 \times 100$$

위 식에서 W_1과 W_0는 각각 추출 후와 추출 전 시편의 무게이다.

2.3.3. 열적 특성 분석

열분해 특성은 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA, TGA 8000, PerkinElmer)를 사용하여 측정하였으며 샘플의 무게를 5.0 mg 정도로 하여 10°C min^{-1}의 승온 속도로 상온에서 800°C까지 질소 유량을 20 mL min^{-1}로 공급하여 측정하였다. 복합재료 시편의 용융 온도(T_m)는 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC, DSC 823e, Mettler Toledo)로 분석하였다. 샘플의 무게는 ~3 mg 정도로 하여 10°C min^{-1}의 승온 속도로 상온에서 200°C까지 질소 유량을 20 mL min^{-1}로 공급하여 측정하였다.

2.3.4. 기계적 특성 분석

인장강도와 파단신율은 상온에서 universal testing machine (UTM, Qmesys, Korea)을 사용하여 측정을 하였으며 시편은 ASTM D638 Type V에 따라 제조하여 cross-head 속도를 50 mm min^{-1}로 측정하였다.

2.3.5. 난연성 분석

한계 산소 지수(limited oxygen index, LOI, Oxygen Index, Fire Testing Technology)는 ASTM D2863에 따라 100 mm × 10 mm × 2 mm의 시편을 제조하여 질소와 산소 혼합기체에서 재료의 연소에 필요한 최소한의 산소의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 다양한 ATH 함량을 가진 EVA/HDPE/ATH 복합재료의 형태학적 분석 결과이다. Fig. 1a에서 보는 바

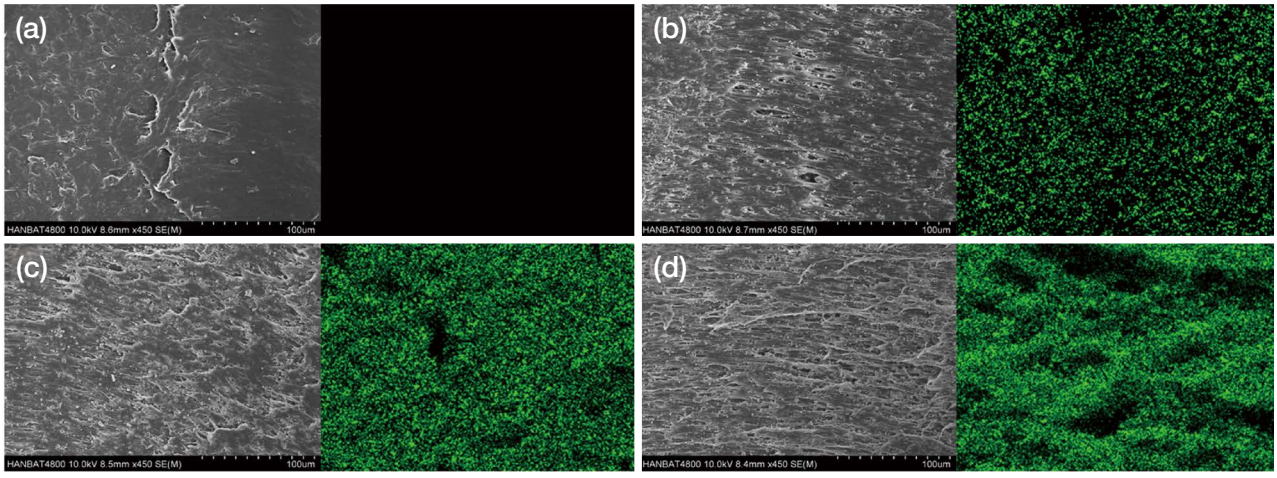

Fig. 1. SEM images and Al elemental mapping of EVA/HDPE/ATH composites containing various amounts of ATH: (a) 0, (b) 90, (c) 120, and (d) 150 phr.

와 같이, ATH 난연제가 첨가되지 않은 시편의 경우 단면이 매끈한 것을 확인할 수 있다. 반면 ATH 함량이 증가함에 따라 표면에 ATH 입자가 보다 많이 관찰되었고, 상대적으로 거칠어지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 1b에서 보는 바와 같이, ATH가 90 phr 첨가된 복합재료의 경우 ATH가 고르게 분산되어 있는 반면 ATH 함량이 증가함에 따라 ATH가 부분적으로 응집이 되어 있음을 확인할 수 있다. 결과적으로 ATH 난연제가 120 phr 이상 첨가 시 난연제가 고르게 분산되지 않고 응집되어 표면이 더 거칠어지는 것으로 나타났으며, 따라서 본 연구에서 최적의 ATH 함량은 90~120 phr 정도로 판단된다.

EVA/HDPE/ATH 복합재료의 전자빔 조사에 의한 겔화율 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 난연제를 함유하지 않은 미조사 샘플의 경우 기재 수지가 자일렌에 완전히 용해되어 겔화율 값이 0%로 나타났다. 그러나 ATH 난연제의 양이 증가할수록 겔화율 값이 증가하는 것을 확인하였는데, 이는 기재 수지가 완전히 용해된 후 SUS 망에 난연제가 녹지 않고 남아있기 때문으로 볼 수 있다. 전자빔이 조사된 시편의 경우 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 겔화율은 증가하였다. 50 kGy로 조사하였을 때 난연제를 함유하지 않은 샘플의 경우 71%로 겔화율이 크게 증가하였고 이후 100 kGy에서 81%, 150 kGy에서 86%, 200 kGy에서 88%로 나타났다. 이는 전자빔 조사에 의해 EVA, HDPE, 가교제 등에 자유 라디칼이 생성되어 자유 라디칼 간의 결합을 통해 3-D 네트워크 구조를 형성하기 때문이다[16]. 또한, ATH 함량 증가에 따른 겔화율 값은 증가하였으며, 이는 전자빔 조사에 의하여 형성된 EVA/HDPE 3-D 네크워크 구조 내에 ATH가 포획되었기 때문으로 판단된다.

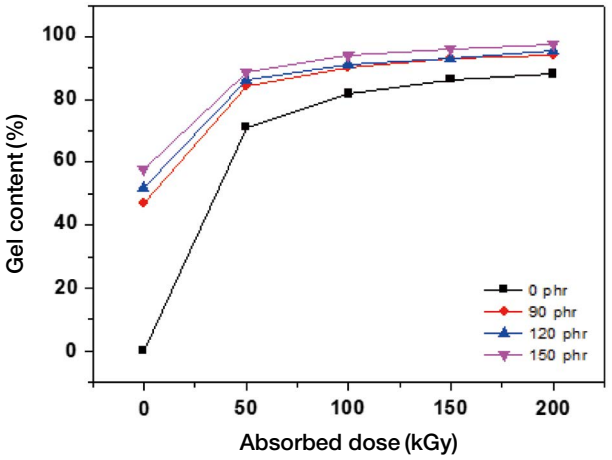

Fig. 2. Gel content of EVA/HDPE/ATH composites containing various amounts of ATH (0, 90, 120, and 150 phr) as a function of absorbed dose.

Fig. 3은 EVA/HDPE/ATH 복합재료의 ATH 함량과 전자빔 흡수선량에 따른 인장강도와 파단신율의 변화를 나타내었다. ATH 난연제 함량이 증가함에 따라 인장강도 및 파단신율이 감소하는 것을 확인하였다. 이는 Fig. 1의 분석을 통하여 알 수 있듯이, 난연제 함량이 증가할수록 ATH가 기재 수지와의 상용성이 나쁘기 때문에 기재 수지 내에 일정하게 분산이 일어나지 않고 응집이 일어나기 때문으로 판단된다. 전자빔 흡수선량이 50 kGy까지 증가함에 따라 인장강도는 급격히 증가하였으나 그 이상에서는 큰 변화 없는 것으로 나타났다(Fig. 3a). 파단신율의 경우

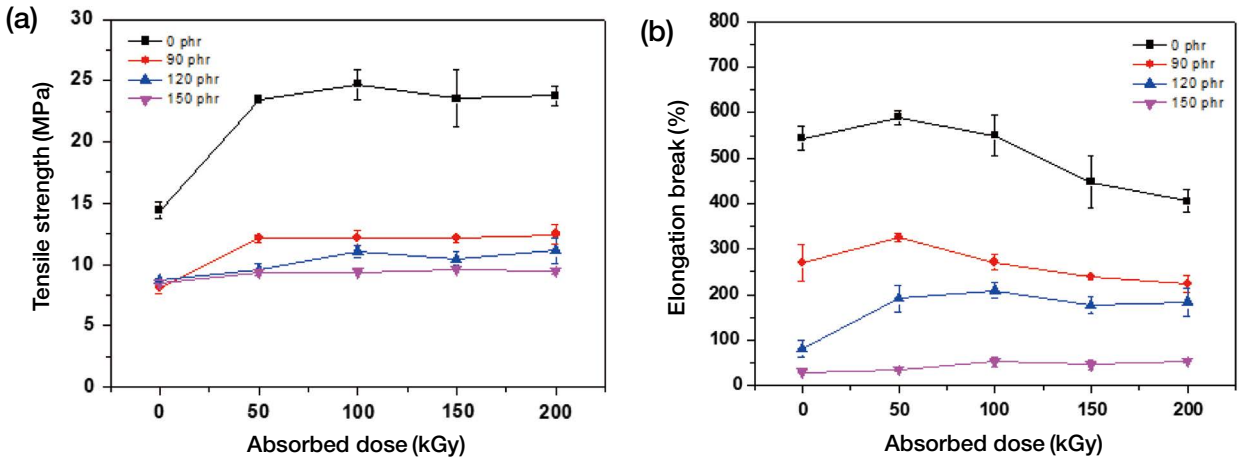

Fig. 3. Tensile strength (a) and (b) elongation-at-break of EVA/HDPE/ATH composites containing various amounts of ATH (0, 90, 120 and 150 phr) as a function of absorbed dose.

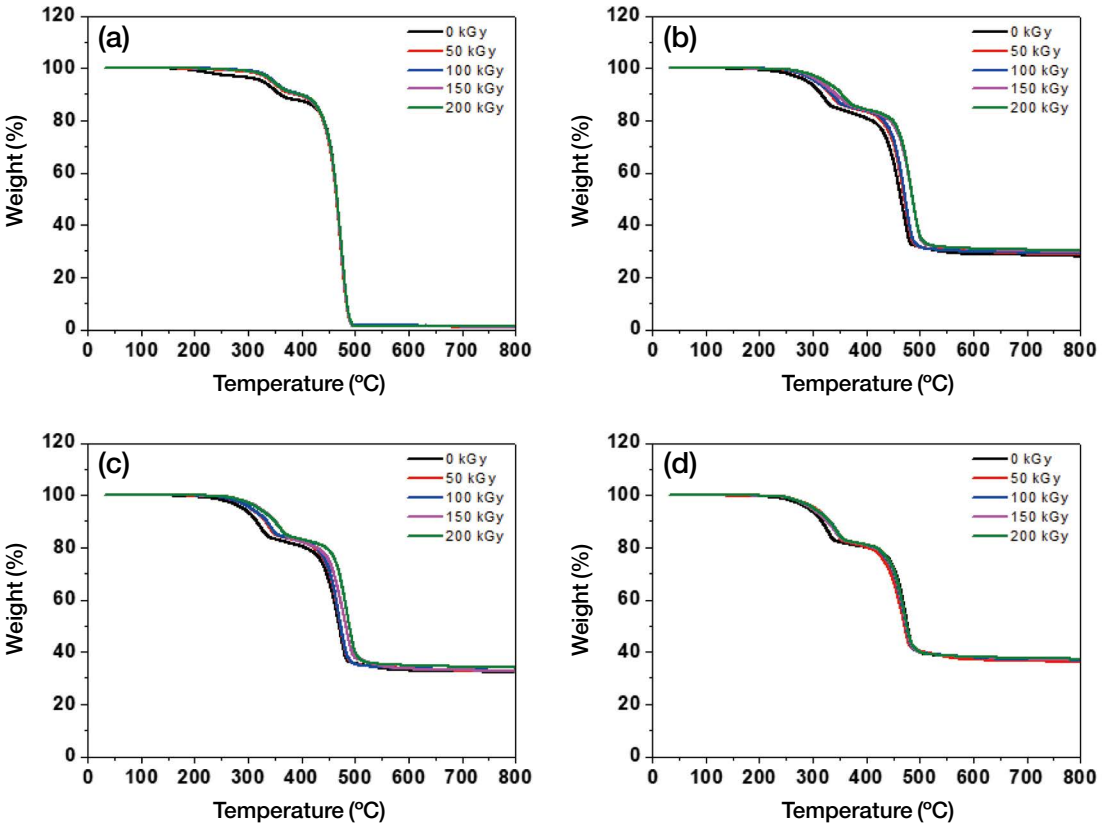

Fig. 4. TGA thermograms of EVA/HDPE/ATH composites containing various amounts of ATH: (a) 0, (b) 90, (c) 120, and (d) 150 phr.

50 kGy까지는 증가하였으나 그 이상에서는 감소하였다 (Fig. 3b). 이는 낮은 흡수선량에서는 3-D 네트워크 구조의 형성과 기재 수지와 난연제 사이의 계면 상호 작용 증가 등으로 연신율이 향상되었으나, 더 높은 흡수선량에서는 3-D 네트워크 구조의 증가로 인하여 내부 사슬의 이동성이 감소하기 때문으로 판단된다[17,18].

Fig. 4는 EVA/HDPE/ATH 복합재료의 ATH 난연제 함량과 전자빔 흡수선량에 따른 열분해 특성을 측정한 TGA 그래프이다. EVA/HDPE/ATH 복합재료의 열분해는 크게 두 단계로 이루어지는 것을 볼 수 있다. 첫 번째 단계는 180~350°C에서 $Al(OH)_3$의 탈수반응(dehydration)과 EVA의 아세테이트기의 분해(deacrylation)에 의한 것이고, 두 번째 단계는 380~500°C에서 EVA와 HDPE 주사슬의 열분해(decomposition)에 의해 나타나는 것이다[19-21]. 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 TGA 그래프의 두 단계 모두 열분해 온도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 2의 겔화율 결과를 통해 알 수 있듯이, 전자빔 흡수선량이 증가할수록 EVA/HDPE/ATH 복합재료의 가교도가 증가하여 열분해 온도가 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 5와 Table 2는 EVA/HDPE/ATH 복합재료의 난연제 함량과 전자빔 조사 조건에 따른 DSC 분석 결과이다. 난연제를 포함하지 않은 EVA/HDPE/ATH 복합재료의 EVA의 T_m은 85~91°C로 나타나고 HDPE의 T_m은 122~128°C로 나타났다. 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 EVA와 HDPE의 녹는점이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 전자빔 조사로 인한 일부 고분자 사슬 절단에 의한 분자량 감소와 결정 영역의 손상으로 인한 결정 크기 감소 때문으로 판단된다[22,23].

LOI 시험은 재료의 난연 특성을 평가하는 데 사용되는 분석 방법이다. Fig. 6은 난연제 함량에 따른 EVA/HDPE/ATH 복합재료의 LOI 값을 나타낸 것이다. LOI는 산소와 질소 혼합기체에서 산소의 농도를 변화시키면서 시편의 연소가 중지되는 지점과 지속되는 지점의 산소 농도를 기록하여 재료의 난연성을 평가하는 분석 방법이다. ATH가 첨가되지 않은 샘플의 미조사 EVA/HDPE 복합재료의 LOI 값은 19.5%이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 전자빔을

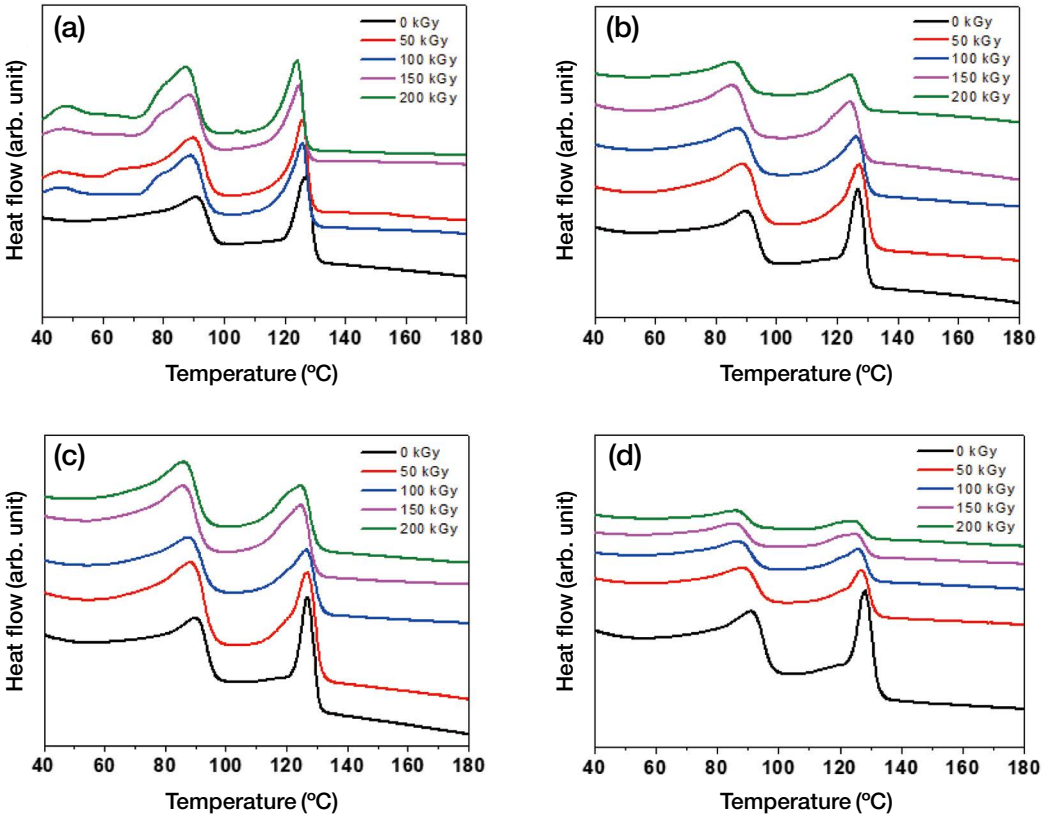

Fig. 5. DSC curves of EVA/HDPE/ATH composites containing various amounts of ATH: (a) 0, (b) 90, (c) 120, and (d) 150 phr.

Table 2. Melting temperature (T_m) of EVA/HDPE/ATH composites containing various amounts of ATH (0, 90, 120, 150 phr)

Absorbed dose (kGy)	Matrix resin	T_m (°C)			
		ATH 0 phr	ATH 90 phr	ATH 120 phr	ATH 150 phr
0	EVA	91.0	90.2	90.4	91.2
	HDPE	127.3	127	126.8	127.2
50	EVA	89.6	88.4	89	89.2
	HDPE	126.1	126.7	126	127.2
100	EVA	89.1	87.5	87.8	87.5
	HDPE	125.6	126	125.7	126.3
150	EVA	88.1	85.8	86.2	86.4
	HDPE	124.3	124.7	124.7	125.3
200	EVA	87.5	85.5	85.9	86.1
	HDPE	123.7	123.7	124	125

조사하기 전의 경우 ATH 함량이 증가함에 따라 LOI 값이 21%, 23%, 28%로 향상되는 것을 확인하였다. ATH의 경우 약 180~200°C에서 금속 산화물을 생성하여 열전달을 차단하고 생성된 물로 열을 제거하며 가연성 가스를 희석시켜 난연 효과를 나타낸다[24-26]. 따라서 ATH의 함량이 증가할수록 ATH에서 흡수되는 열과 방출되는 물의 양이

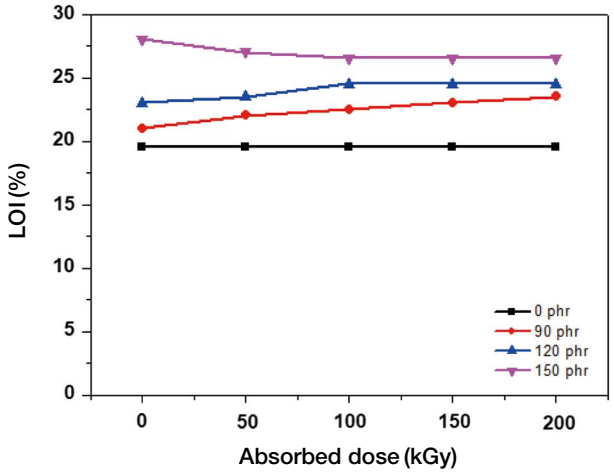

Fig. 6. LOI values of EVA/HDPE/ATH composites containing various amounts of ATH (0, 90, 120, and 150 phr) as a function of absorbed dose.

증가하기 때문에 난연성이 증가하여 LOI 값이 증가하는 것이다. 전자빔 조사 시 LOI 값이 약간 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 전자빔 조사를 통해 가교가 이뤄져 3-D 네트워크 구조를 형성하여 연소 시 필요한 산소 농도가 증가하여 LOI 값이 증가하는 것으로 판단된다[16,27].

4. 결 론

본 연구에서는 기재 수지를 EVA와 HDPE로 사용하고 비할로겐계 친환경 무기계 난연제인 ATH를 사용하여 EVA/HDPE/ATH 난연 복합재료를 제조하였으며, ATH 함량과 전자빔 조사 조건에 따른 다양한 물성을 평가하였다. 제조된 복합재료는 ATH 함량이 증가함에 따라 난연성은 향상되었으나, 기계적 물성은 크게 감소되었다. 전자빔 흡수선량이 50 kGy까지 증가함에 따라 복합재료의 겔화율, 인장강도, 파단신율이 향상되었다. 그러나 그 이상의 흡수선량에서는 겔화율과 인장강도는 큰 변화가 없었으나, 파단신율은 감소됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들로부터 본 연구에서 제조된 난연 복합재료의 물성을 향상시키기 위한 최적의 전자빔 흡수선량은 50 kGy로 판단된다. 또한 전자빔 조사를 통해 가교된 EVA/HDPE/ATH 난연 복합재료는 기계적 물성, 내열성, 난연성이 우수하여 자동차용 내열전선 등 다양한 분야로 적용이 가능할 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 방사선고부가신소재개발사업(NRF-2020M2D8A1045981)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Cross MS, Cusack PA and Hornsby PR. 2003. Effects of tin additives on the flammability and smoke emission characteristics of halogen-free ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polym. Degrad. Stabil.* **79**(2):309-318. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00294-X
2. Haurie L, Fernandez AI, Velasco JI, Chimenos JM, Cuesta JML and Espiell F. 2006. Synthetic hydromagnesite as flame retardant. Evaluation of the flame behaviour in a polyethylene matrix. *Polym. Degrad. Stabil.* **91**(5):989-994. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.08.009
3. Sabet M, Soleimani H, Hassan A and Ratnam CT. 2014. Electron beam irradiation of LDPE filled with calcium carbonate and metal hydroxides. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **53**(13):1362-1366. https://doi.org/10.1080/03602559.2013.854385
4. Wang Z, Qu B, Fan W and Huang P. 2001. Combustion characteristics of halogen-free flame-retarded polyethylene containing magnesium hydroxide and some synergists. *J. Appl. Polym. Sci.* **81**(1):206-214. https://doi.org/10.1002/app.1430
5. 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
6. 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**(6):569-580. https://doi.org/10.1007/s00289-009-0194-0
7. Sabet M, Soleimani H, Hassan A and Ratnam CT. 2014. The effect of addition EVA and LDPE-g-MAH on irradiated LDPE filled with metal hydroxides. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **53**(8):775-783. https://doi.org/10.1080/03602559.2014.886041
8. Zhang X, Guo F, Chen J, Wang G and Liu H. 2005. Investigation of interfacial modification for flame retardant ethylene vinyl acetate copolymer/alumina trihydrate nano-

composites. *Polym. Degrad. Stabil.* **87**(3):411-418. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.08.013

9. Zhou S, Ning M, Wang X, Yan Z, Guo D, He Q, Zhang Y, She S and Hu Y. 2015. The influence of γ-irradiation on the mechanical, thermal degradation, and flame retardant properties of EVA/LDPE/ATH blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* **119**(1):167-173. https://doi.org/10.1007/s10973-014-4101-z
10. 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**(4):1193-1201. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00856-X
11. Sabet M, Soleimani H, Hassan A and Ratnam CT. 2013. Effects of calcium stearate and metal hydroxide additions on the irradiated LDPE/EVA compound properties. *J. Polym. Eng.* **33**(7):651-657. https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0058
12. 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**(12):4227-4232. https://doi.org/10.1007/s10853-006-0630-6
13. Gheysari D and Behjat A. 2002. The effect of high-energy electron beam irradiation and content of ATH upon mechanical and thermal properties of EVA copolymer. *Eur. Polym. J.* **38**(6):1087-1093. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00281-6
14. Haurie L, Fernández AI, Velasco JI, Chimenos JM, Cuesta JML and Espiell F. 2007. Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures. *Polym. Degrad. Stabil.* **92**(6):1082-1087. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.014
15. Beyer G. 2001. Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate. *Fire Mater.* **25**(5):193-197. https://doi.org/10.1002/fam.776
16. Guo-hui W, Man-li H, Fan-chao C, Jun-dong F and Yao-dong D. 2019. Enhancement of flame retardancy and radiation shielding properties of ethylene vinyl acetate based radiation shielding composites by EB irradiation. *Prog. Nucl. Energy* **112**:225-232. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.01.001
17. Bee ST, Hassan A, Ratnam C, Tee TT and Sin LT. 2014. Effects of irradiation on the mechanical, electrical, and flammability properties of (low-density polyethylene)/(ethylene-[vinyl acetate] copolymer) blends containing alumina trihydrate. *J. Vinyl Addit. Technol.* **20**(2):91-98. https://doi.org/10.1002/vnl.21340
18. 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
19. Cárdenas MA, García-López D, Gobernado-Mitre I, Merino JC, Pastor JM, Martínez JDD, Barbeta J and Calveras D. 2008. Mechanical and fire retardant properties of EVA/clay/ATH nanocomposites - Effect of particle size and surface treatment of ATH filler. *Polym. Degrad. Stabil.* **93**(11):2032-2037. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.015
20. Sabet M, Hassan A, Wahit MU and Ratnam CT. 2010. Mechanical, thermal and electrical properties of ethylene vinyl acetate irradiated by an electron-beam. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **49**(6):589-594. https://doi.org/10.1080/03602551003652755
21. 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**(8):1432-1437. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.010
22. 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**(4):686-691. https://doi.org/10.1002/pi.1750
23. Liu H, Fang Z, Peng M, Shen L and Wang Y. 2009. The effects of irradiation cross-linking on the thermal degradation and flame-retardant properties of the HDPE/EVA/magnesium hydroxide composites. *Radiat. Phys. Chem.* **78**(11):922-926. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.06.013
24. 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
25. 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
26. Xu S, Li J, Ye Q, Shen L and Lin H. 2021. Flame-retardant

ethylene vinyl acetate composite materials by combining additions of aluminum hydroxide and melamine cyanurate: Preparation and characteristic evaluations. *J. Colloid Interface Sci*. **589**:525-531. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.026

27. Wang B, Wang X, Shi Y, Tang G, Tang Q, Song L and Hu Y. 2012. Effect of vinyl acetate content and electron beam irradiation on the flame retardancy, mechanical and thermal properties of intumescent flame retardant ethylene-vinyl acetate copolymer. *Radiat. Phys. Chem*. **81**(3):308-315. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.10.021