JOURNAL OF RADIATION INDUSTRY

Original article

16(3) : 213-220 (2022)
https://doi.org/10.23042/radin.2022.16.3.213

폴리(에틸렌-co-비닐 아세테이트)/고밀도 폴리에틸렌/수산화 알루미늄 복합재료의 기재 수지 함량 및 전자빔 조사 조건에 따른 물성 변화

김현래[1], 김동섭[1], 김재영[2], 박종석[3], 정성인[3], 정승태[1,4], 노영창[4], 최재학[1,*]

[1]충남대학교 고분자공학과, [2]충남대학교 바이오응용화학연구소, [3]한국원자력연구원 첨단방사선연구소, [4]이비테크(주)

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

Hyun-Rae Kim[1], Dong-Seop Kim[1], Jae-Young Kim[2], Jong-Seok Park[3], Sung-In Jeong[3], Seung-Tae Jung[1,4], Young-Chang Nho[4] 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]Institute of Chemical and Biological 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]EB Tech. Co., Ltd., 170-9 Techno 2-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34028, Republic of Korea

Abstract In this study, changes in properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/high-density polyethylene/aluminum hydroxide (EVA/HDPE/ATH) composites according to the matrix resin contents and electron beam irradiation conditions were investigated. EVA/HDPE/ATH composites with various HDPE contents were prepared by melt mixing and then irradiated with electron beams under various conditions. The tensile strength of the composites was not significantly changed with increasing HDPE contents, while the elongation-at-break of the composites was reduced due to the brittle nature of the HDPE. The gel contents, tensile strengths, and limiting oxygen index values of the composites were found to increase with an increasing absorbed dose due to the formation of crosslinked network structures. These results indicate that the electron beam irradiation is an effective method to improve the thermal stability, tensile strength, and flame retardancy of the composites.

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

1. 서 론

저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 폴리(에틸렌-co-비닐 아세테이트)(EVA) 등의 열가소성 플라스틱들은 우수한 물리적 특성, 우수한 가공성, 높은 전기절연성으로 인해 와이어 및 케이블용 절연 재료로 사용되고 있다[1]. 그러나 열가소성 플라스틱계 절연 재료들은 내열성 및 난연성이 취약하여 고내열성 및 고난연성이 요

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 17 August 2022 Revised 23 August 2022 Accepted 30 August 2022

구되는 제품 제조에는 적용되기 어렵다[2]. 열가소성 플라스틱계 재료의 난연성을 향상시키기 위하여 일반적으로 난연제를 사용하며, 대표적인 난연제로는 할로겐계 난연제, 인계 난연제, 무기계 난연제 등이 있다[3,4]. 이 중 할로겐계 난연제는 매우 우수한 난연성을 가지고 있으나, 연소 중 유해한 독성 가스들이 많이 발생하여 건강 및 환경 문제를 일으킬 수 있기 때문에 비할로겐계 친환경 난연제에 대한 요구가 증가하고 있다[5]. 인계 난연제의 경우 난연성 및 가공성이 우수하나 내열성이 저하되는 문제점이 있다[6]. 무기계 난연제인 수산화 마그네슘(magnesium hydroxide, MDH)과 수산화 알루미늄(aluminum hydroxide, ATH) 등의 금속 수산화물은 환경 측면에서 양호한 난연제이나 열가소성 플라스틱 재료들과의 상용성이 좋지 않고, 상대적으로 낮은 난연성으로 다량을 첨가해야 원하는 난연성을 얻을 수 있다[7,8]. 이러한 경우 기계적 물성 및 내열성이 저하되는 문제점이 발생하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 상용화제 첨가, 가교 구조 도입 등 다양한 방법들이 사용되고 있다[9]. 상용화제는 열가소성 플라스틱 재료와 난연제 사이의 상용성을 개선시켜 기계적, 열적 특성을 향상시킬 수 있다[10,11]. 가교 구조를 도입하는 방법은 열가소성 플라스틱계 절연 재료의 기계적 물성, 내열성 및 난연성을 향상시킬 수 있는 효과적인 방법으로 과산화물 가교, 실란 가교, 전자빔 가교 등의 다양한 가교 방법들이 있다[12]. 이 중 전자빔 가교 방법은 상온에서 진행되기 때문에 에너지 소모가 적으며, 과산화물, 커플링제 등이 필요 없어 친환경적이라는 장점들이 있다[13]. 전자빔 가교에 의하여 폴리올레핀 재료에 3차원적 가교 네트워크 구조를 형성시킬 수 있어 인장강도, 내열성, 난연성 등이 향상될 수 있다[14]. Cao 등은 MDH 100 phr (parts per hundred resin)을 포함하는 EVA/HDPE 블렌드의 기재 수지 비율에 따른 물성 변화를 분석하였다. EVA 함량이 증가할수록 연신율이 증가하고 모듈러스는 감소하였으며, 콘 칼로리미터 측정 결과 EVA/HDPE 블랜드를 이루었을 때 열 방출량이 줄어든 것을 확인하였다[15]. Entezam 등은 EVA와 HDPE로 다양한 기재 수지 비율의 블렌드를 제조하였으며, 전자빔 조사 조건에 따른 겔함량, 기계적 물성, 형태학을 비교 분석하였다. 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 가교도 증가로 겔함량이 증가하여 인장강도는 증가, 연신율은 감소하였으며, EVA의 함량이 많을수록 겔함량이 높아지고 연신율이 높아지는 것을 확인하였다[16]. 본 연구에서는 ATH 난연제를 포함하는 EVA/HDPE/ATH 복합재료를 제조하였으며, 기재 수지 비율 및 전자빔 조사 조건에 따른 겔화율, 난연성, 열적 특성 및 기계적 물성의 변화를 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

본 실험에서 기재 수지로는 롯데케미칼(주)의 EVA (VC590, 비닐 아세테이트(VA) 함량: 28 wt%, 밀도: 0.952 g cm^{-3})와 HDPE (5305E, 밀도: 0.952 g cm^{-3})를, 비할로겐계 난연제로는 에이케이켐텍(주)의 수산화 알루미늄 (ATH, OL-104C, $Al(OH)_3$)을 사용하였고, 가교제로는 trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA, Sartomer 사)), 상용화제로는 maleic anhydride-grafted EVA (EVA-g-MAH, Fusabond C250, Dow)를 사용하였다.

2.2. EVA/HDPE/ATH 복합재료 제조

EVA/HDPE/ATH 복합재료는 기재 수지인 EVA와 HDPE의 비율을 100 : 0, 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30으로 달리하여 기재 수지 총 100 g에 대하여 난연제 ATH 100 phr, 가교제 TMPTMA 4 phr, 상용화제 EVA-g-MAH 5 phr을 용융 혼합기 (이스턴엔지니어링(주))에 함께 넣어 170°C의 온도에서 20분간 용융 혼합하였다(Table 1). 혼합된 재료를 hot press (Qmesys, Korea)에서 크기 100 × 100 × 2 mm^3의 몰드

Table 1. Formulation of EVA/HDPE/ATH composites

Component	Specification	Amount (g)
EVA : HDPE	Matrix resin	100 (EVA : HDPE = 100 : 0, 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30)
ATH ($Al(OH)_3$)	Flame retardant	100
EVA-g-MAH	Compatibilizer	5
TMPTMA	Crosslinking agent	4

를 사용하여 170°C, 15 MPa에서 약 10분간 압력을 가하여 압축시킨 뒤, 냉수에 넣어 급속으로 냉각하여 시트 형태의 시편을 얻었다. 제조된 복합재료 시트는 대기 분위기에서 2.5 MeV 전자가속기(EB-Tech, Daejeon, Korea)를 사용하여 18.4 mA 전류와 10 m min^{-1}의 속도로 전자빔을 조사하였고, 전자빔 흡수선량은 25 kGy $scan^{-1}$의 선량률로 50, 100, 150, 200 kGy까지 조사하였으며, 조사 소요시간은 각각 6, 12, 18, 24초였다. 이때 시편이 한 번 지나갈 때를 1 scan이라고 하였으며, 1 scan당 25 kGy가 조사되었다.

2.3. 물성 분석

복합재료 시편의 전자빔 조사에 의한 가교율 변화는 용매 추출법을 이용한 겔화율(gel content) 측정을 통하여 분석하였다. 복합재료 시편을 SUS 메쉬에 잘 밀봉시킨 후 자일렌(xylene) 용매조에 넣고 125°C에서 12시간 동안 추출하였다. 이후 진공오븐에서 12시간 동안 건조한 뒤 자일렌으로 추출 전 후의 무게 변화를 측정하여 겔화율을 다음과 같은 식을 통해 계산했으며, W_1과 W_0는 각각 자일렌으로 추출 후와 추출 전 복합재료 시편의 무게이다.

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

기계적 물성(인장강도 및 파단신율)은 Universal Testing Machine (UTM, Qmesys, Korea)을 사용하여 측정하였다. 기계적 물성 측정용 시편은 ASTM D638에 따라 제작하였으며, ASTM D1822에 따라 cross-head의 속도를 분당 50 mm로 측정하였다. 열적 특성은 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA 8000, Perkin Elmer)와 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC 4000, Perkin Elmer)로 분석하였다. TGA는 시료를 질소 분위기하에서 분당 10°C의 승온 속도로 30에서 800°C까지 측정하였다. DSC는 시료를 질소 분위기하에서 분당 10°C의 승온 속도로 30에서 200°C까지 측정하였다. 한계 산소 지수(limiting oxygen index, LOI, Oxygen Index, Fire Testing Technology)는 ASTM D2863에 따라 $100 \times 10 \times 2\ mm^3$의 시편을 제조하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

EVA/HDPE/ATH 복합재료의 전자빔 조사 조건에 따른 겔화율 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, 전자빔이 조사되지 않은 시편의 경우 겔화율은 0%를 나타내었다. 그러나 전자빔 흡수선량이 50 kGy까지 증가함에 따라 겔화율이 급격히 증가하였으며, 이 이상의 흡수선량에서는 서서히 증가하였다. 이러한 결과는 50 kGy까지 전자빔 조사에 의하여 발생된 라디칼들이 서로 연결되어 3차원적인 가교 구조를 형성하기 때문이며, 그 이상의 높은 흡수선량에서는 가교 반응뿐만 아니라 분해 반응도 동시에 일어나기 때문에 겔화율 값이 크게 증가하지 않는 것으로 판단된다[17,18].

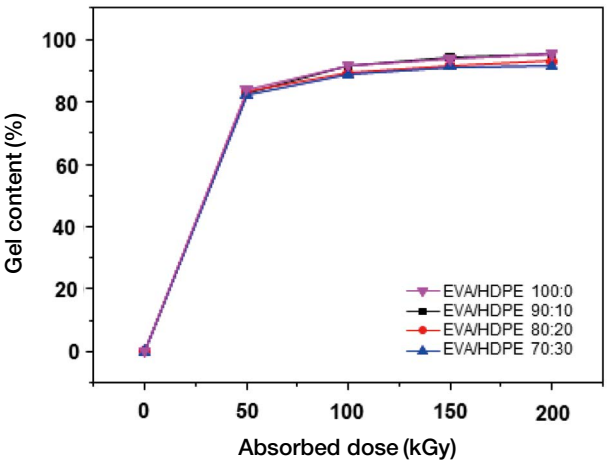

Fig. 1. Gel contents of EVA/HDPE/ATH composites containing various EVA/HDPE ratios (100/0, 90/10, 80/20, and 70/30) as a function of absorbed dose.

복합재료 시편의 기재 수지 함량 및 전자빔 흡수선량에 따른 인장시험 결과(인장강도, 파단신율)를 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 HDPE의 함량이 증가함에 따라 인장강도에는 큰 차이가 없었으나, 파단신율의 경우 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 HDPE가 EVA보다 결정화도가 높아 취성이 강하기 때문으로 판단된다. 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하였으며 파단신율은 감소하였다. 이는 전자빔 조사에 의하여 3차원 가교 네트워크 구조가 형성되었기 때문이다[19,20]. 또한 전자빔 조사 후 EVA 100%로 제조된 복합재료 시편의 인장강도가 HDPE를 포함하는 복합재료 시편보다 더 많이 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 EVA가 HDPE보다 높은 전자빔 조사에 의한 가교 효율을 갖기 때문이다[21].

복합재료 시편의 열분해 특성을 TGA로 분석하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 모든 시편이 2단계로 열분해되는 것을 확인할 수 있다[22]. 첫 번째 단계인 ~310°C까지는 ATH의 탈수반응과

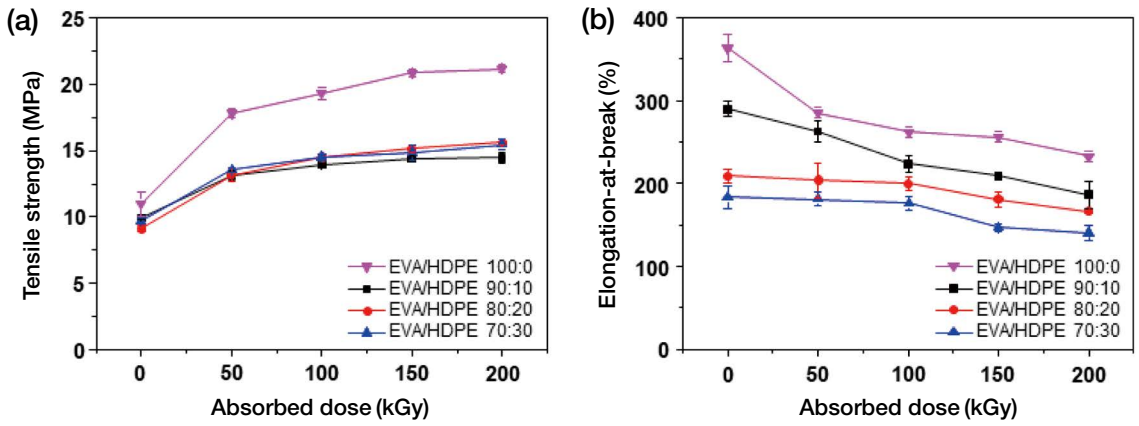

Fig. 2. Tensile strength (a) and elongation-at-break (b) of EVA/HDPE/ATH composites as a function of absorbed dose.

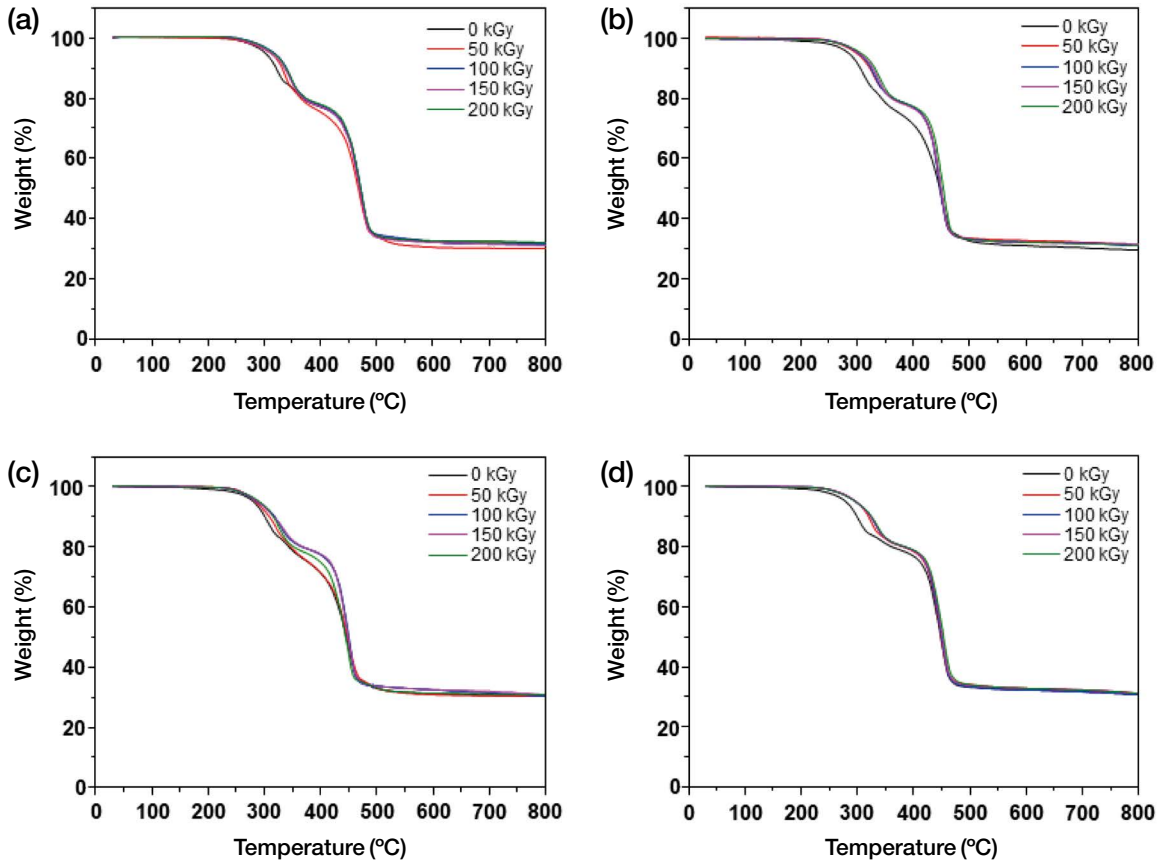

Fig. 3. TGA thermograms of EVA/HDPE/ATH composites containing various EVA/HDPE ratios: (a) EVA/HDPE 100/0, (b) EVA/HDPE 90/10, (c) EVA/HDPE 80/20, and (d) EVA/HDPE 70/30.

EVA의 아세테이트기의 분해(디아실레이션)에 의한 것이다. 두 번째 단계인 400~450°C까지는 EVA와 HDPE의 주사슬의 분해에 의한 것이다. 복합재료 시편에서 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 열분해 온도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 전자빔 조사에 의한 가교도 증가로 내열성이 향상되었기 때문으로 판단된다[23].

복합재료 시편의 기재 수지 함량 및 전자빔 조사 조건에 따른 DSC 분석 결과를 Fig. 4와 Table 2에 나타내었다. DSC 그래프에서 85~90°C에서는 EVA의 녹는점(Tm), 121~126°C에서는 HDPE의 Tm이 나타난다. HDPE 함량

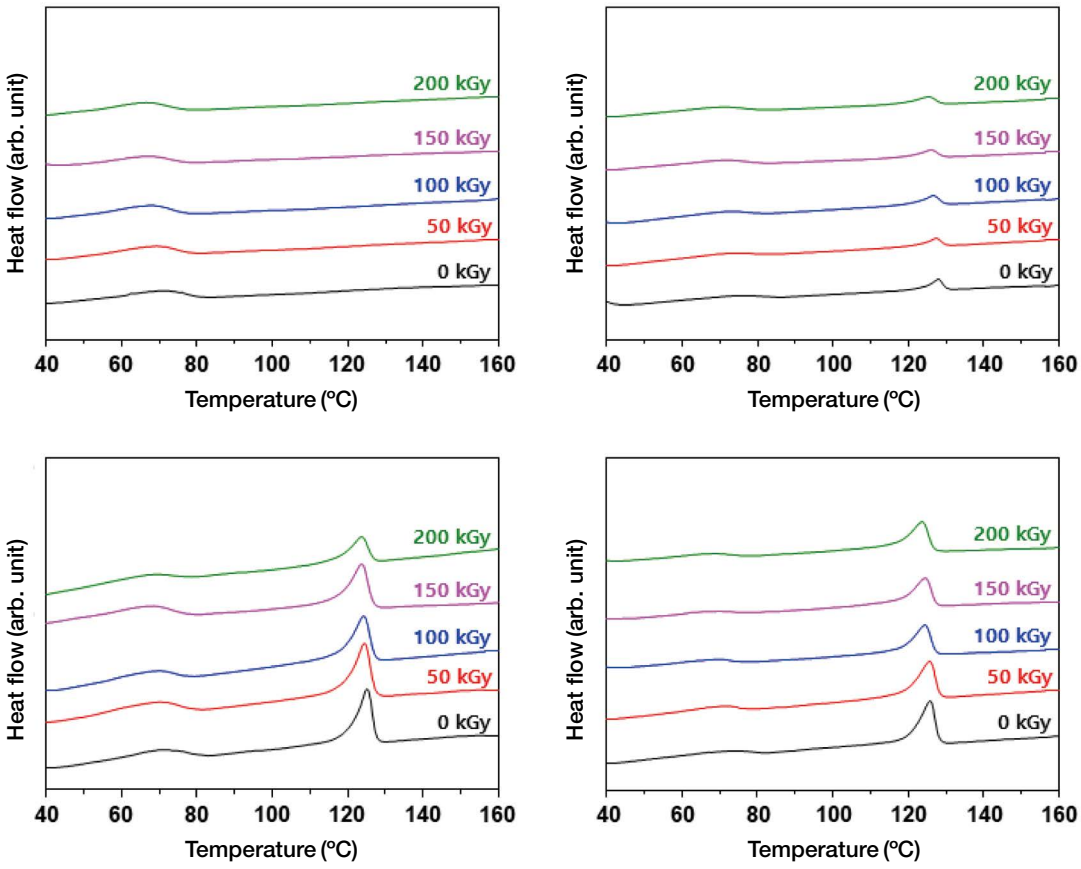

Fig. 4. DSC curves of EVA/HDPE/ATH composites containing various EVA/HDPE ratios: (a) EVA/HDPE 100/0, (b) EVA/HDPE 90/10, (c) EVA/HDPE 80/20, and (d) EVA/HDPE 70/30.

Table 2. Melting temperature (Tm) of EVA/HDPE/ATH composites containing various EVA/HDPE ratios: (EVA/HDPE 100 : 0, 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30)

Absorbed dose (kGy)	Matrix resin	Tm (°C)			
		EVA/HDPE 100 : 0	EVA/HDPE 90 : 10	EVA/HDPE 80 : 20	EVA/HDPE 70 : 30
0	EVA	71.20	73.06	72.21	74.55
	HDPE	–	124.50	125.02	125.80
50	EVA	70.21	71.86	70.20	71.88
	HDPE	–	123.85	124.34	125.70
100	EVA	67.85	69.37	70.22	70.07
	HDPE	–	123.02	124.02	125.58
150	EVA	67.25	68.86	68.52	70.05
	HDPE	–	122.52	123.67	125.52
200	EVA	66.52	67.52	69.35	69.07
	HDPE	–	122.01	123.67	123.71

이 증가함에 따라 HDPE의 Tm에 해당하는 피크가 더 커지고, Tm이 약간 증가하는 것을 확인할 수 있다. 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 Tm이 모두 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 전자빔 조사에 의하여 가교 구조 형성뿐만

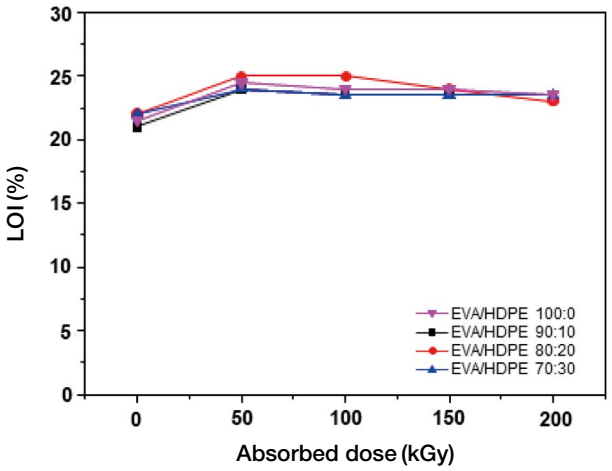

Fig. 5. LOI values of EVA/HDPE/ATH composites containing various EVA/HDPE ratios (100/0, 90/10, 80/20, and 70/30) as a function of absorbed dose.

아니라 분해 반응도 일어나 분자량 감소 및 결정 영역의 손상이 발생했기 때문이다[24,25].

Fig. 5는 기재 수지 함량 및 전자빔 흡수선량에 따른 복합재료 시편의 LOI 값을 측정한 결과이다. 전자빔 조사되지 않은 복합재료 시편의 경우 21~22 정도의 LOI 값을 나타내었으며, 기재 수지 함량에 따른 큰 차이는 나타나지 않았다. 이는 순수한 EVA와 HDPE는 각각 18.2와 18.5%의 거의 비슷한 LOI 값을 가지고 있기 때문이다[26]. 전자빔 흡수선량이 50 kGy까지 증가함에 따라 Fig. 1의 겔화율 결과에서 확인한 바와 같이 3차원 가교 네트워크 구조가 형성됨에 따라 LOI 값이 증가하였으며, 그 이상의 흡수선량에서는 큰 차이 없이 유지되는 것을 확인할 수 있다[27,28]. 전자빔 조사에 의하여 LOI 값이 증가하는 이유는 전자빔 조사에 의하여 형성된 가교 구조가 연소 중에 공액구조 및 방향족 고리 구조로 쉽게 변경되어 연소를 어렵게 만들기 때문으로 판단된다. 높은 흡수선량에서 LOI 값이 더 이상 증가하지 않는 이유는 전자빔에 의하여 가교뿐만 아니라 분해 반응도 일어나며, ATH의 일부 분해로 물이 형성될 수 있어 난연성이 더 이상 증가하지 않는 것으로 판단된다[29,30].

4. 결 론

본 연구에서는 ATH 난연제를 포함하는 EVA/HDPE/ATH 복합재료를 제조하였으며 기재 수지인 EVA와 HDPE의 비율 및 전자빔 조사 조건에 따른 물성 변화를 평가하였다. 기재 수지 중 HDPE의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 큰 변화 없었으나 파단신율은 감소하였으며, 이는 HDPE가 EVA와 인장강도는 비슷하나 취성이 강하기 때문이다. 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 기재 수지 함량에 큰 차이 없이 인장강도는 증가하였으나 파단신율은 감소하는 경향을 나타내었다. EVA로만 제조된 복합재료 시편의 경우 인장강도가 다른 시편보다 높게 나타났으며 이는 EVA가 HDPE보다 높은 가교 효율을 갖기 때문으로 판단된다. 난연성 분석 결과, 기재 수지 함량에 큰 차이 없이 전자빔 흡수선량이 50 kGy까지 증가함에 따라 LOI 값이 증가한 후 큰 변화 없이 유지되는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 전자빔 조사에 의하여 가교 구조가 형성되었기 때문이다. 이러한 결과들로부터 전자빔 조사에 의하여 EVA/HDPE/ATH 복합재료의 인장강도, 내열성 및 난연성을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

사 사

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

참고문헌

1. Beyer, G. 2021. The global cable industry: materials, markets, products. 1st ed. Weinheim, Germany, Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/9783527822263
2. Jung ST, Kim YR, Kim JK, Park JS, Choi JH and Nho YC. 2021. Crosslinking technology of electrical wire and cables by electron beam. *J. Radiat. Ind.* **15**(1):9-17. https://doi.org/10.23042/radin.2021.15.1.9
3. 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
4. He W, Song P, Yu B, Fang Z and Wang H. 2020. Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants. *Prog. Mater. Sci.* **114**:100687. https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2020.100687

5. 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**(3):173-179. https://doi.org/10.23042/radin.2021.15.3.159
6. Castrovinci A, Camino G, Drevelle C, Duquesne S, Magniez C and Vouters M. 2005. Ammonium polyphosphate-aluminum trihydroxide antagonism in fire retarded butadiene-styrene block copolymer. *Eur. Polym. J.* **41**(9):2023-2033. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.03.010
7. Ray SS and Kuruma M. 2020. Halogen-free flame-retardant polymers. 1st ed. Switzerland, Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-35491-6
8. Liu BW, Zhao HB and Wang YZ. 2022. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials. *Adv. Mater.* 2107905. https://doi.org/10.1002/adma.202107905
9. 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
10. Sabet M, Avory RMS, Assan AH and Ratnam CT. 2013. The effect of TMPTMA addition on electron-beam irradiated LDPE, EVA and blend properties. *Int. Polym. Process.* **28**(4):386-392. https://doi.org/10.3139/217.2723
11. Makuuchi K and Cheng S. Radiation processing of polymer materials and its industrial application. 1st ed. New Jersey, USA, John Wiley & Sons. https://doi.org/10.1002/9781118162798
12. Haurie L, Fernández 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
13. Ramarad S, Ratnam CT, Khalid M and Chuah L. 2020. Influence of electron beam irradiation on crosslink behaviour of reclaimed tire rubber/EVA blend in the presence of radiation sensitizers. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **957**:012067. https://doi.org/10.1088/1757-899X/957/1/012067
14. Ray Chowdhury S, Sharma, BK, Mahanwar P and Sarma KS. 2016. Vinyl acetate content and electron beam irradiation directed alteration of structure, morphology, and associated properties of EVA/EPDM blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **133**(21):43468. https://doi.org/10.1002/app.43468
15. Cao R., Deng ZL, Ma YH and Chen XL. 2017. Effect of EVA on thermal stability, flammability, mechanical properties of HDPE/EVA/$Mg(OH)_2$ composites. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **213**(1):012002. https://doi.org/10.1088/1757-899X/213/1/012002
16. 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
17. 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
18. Ramarad S, Ratnam CT, Khalid M and Chuah L. 2020. Influence of electron beam irradiation on crosslink behaviour of reclaimed tire rubber/EVA blend in the presence of radiation sensitizers. *OP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **957**:012067. https://doi.org/10.1088/1757-899X/957/1/012067
19. Ramazani SAA, Rahimi A, Frounchi M and Radman S. 2008. Investigation of flame retardancy and physical-mechanical properties of zinc borate and aluminum hydroxide propylene composites. *Mater. Des.* **29**(5):1051-1056. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2007.04.003
20. Cárdenas MA, García-López D, Gobernado-Mitre I, Merino JC, Pastor JM, Martínez J De D, 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
21. Bahattab MA, Mosnáček J, Basfar AA and Shukri TM. 2010. Cross-linked poly(ethylene vinyl acetate) (EVA)/lowdensity 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
22. 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
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. Reyes-Labarta JA, Olaya MM and Marcilla A. 2006. DSC and TGA study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixtures of PE and EVA copolymer with a crosslinking agent. *Polymer* **47**(24):8194-8202. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.054

25. Yang C, Wang M, Xing Z, Zhao Q, Wang M and Wu G. 2018. A new promising nucleating agent for polymer foaming: Effects of hollow molecular-sieve particles on polypropylene supercritical CO_2 microcellular foaming. *RSC Adv*. **8**(36): 20061-20067. https://doi.org/10.1039/c8ra03071e
26. Alnajrani MN, Alosime EM and Basfar AA. 2020. Influence of irradiation crosslinking on the flame-retardant properties of polyolefin blends. *J. Appl. Polym. Sci*. **137**(18):48649. https://doi.org/10.1002/app.48649
27. Guo X, Liu N, Li L, Bai Z, Chen X, Zhou D, Qin J, Zhang K and Lu Z. 2020. The synergistic flame retardancy of modified expandable graphite and metal hydroxides on HDPE/EVA composites. *J. Thermoplast. Compos. Mater*. **20**(10): 782-798. https://doi.org/10.1177/0892705720925137
28. 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
29. Jiao C, Wang Z, Chen X, Yu B and Hu Y. 2006. Irradiation crosslinking and halogen-free flame retardation of EVA using hydrotalcite and red phosphorus. *Radiat. Phys. Chem*. **72**: 557-263. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.11.003
30. Wang B, Wang X, Chi 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**:308-315. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.10.021