



Çinko Borat Katkılı CTP Kompozit Malzemelerin Üretimi, Mekanik Ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Sinan Göktaş^{1*}, Erhan Duru², Serdar Aslan³

^{1*} Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, (ORCID: 0000-0001-9107-6024),

sinan.goktas@ogr.sakarya.edu.tr

² Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye (ORCID: 0000-0002-6205-6566),

erhanduru@sakarya.edu.tr

³ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye (ORCID: 0000-0001-5061-6338), saslan@sakarya.edu.tr

(1st International Conference on Innovative Academic Studies ICIAS 2022, September 10-13, 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1174469)

ATIF/REFERENCE: Göktaş, S., Duru, E., & Aslan, S. (2022). Çinko Borat Katkılı CTP Kompozit Malzemelerin Üretimi, Mekanik Ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (40), 111-116.

Öz

Bu çalışmada, elektrik sanayinde yoğun olarak kullanılan cam elyaf takviyeli polyester malzemenin, çinko borat katkısı ile üretimi, malzemede meydana gelen mekanik ve kimyasal etkileri araştırılmıştır. Elektrik sanayinde oldukça sık kullanılan cam elyaf takviyeli kompozit malzemelerin tercih edilme sebebi öncelikle, mukavemetlerinin yüksek, yoğunluklarının düşük olması, yalıtkan olması ve alev geciktirici özellikte olmasıdır. Bu malzemeler sadece polyester ve cam elyaf olarak bu özellikleri tam anlamıyla karşılayamamaktadır. Bu yüzden katkı malzemelerine ihtiyaç vardır. Bu çalışmada bunun için çinko borat kullanılmıştır. Malzemeyi üretmek için el yatırması + soğuk pres yöntemi kullanılmıştır. Malzemelere farklı oranlarda çinko borat eklenerek mekanik ve yanmazlık etkisi incelenmiştir. Üretilen malzemelere çekme, 3 noktalı eğme, ve yanma testleri uygulanmıştır. Çekme deneyleri sonucunda en yüksek çekme gerilmesi 130 MPa ile %10 çinko borat katkılı malzemede görülmüştür. Yine %10 katkılı malzemede 250 MPa ile en yüksek eğilme dayanımı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Cam elyaf, Kompozit, Alev Geciktirici, Çinko borat, Polyester,

Zinc Borate-Containing GFRP Production and Examination of Mechanical and Chemical Properties

Abstract

In this study, the physical and chemical effects of zinc borate to glass fiber reinforced polymer and processing of the composite are examined. Glass fiber reinforced polyester is commonly used material in electric industry. The main reason for this, GFRP is an insulator and flame retardant material also it has high strength and low density. Separately polyester or glass fiber can not provide these properties. So additive materials is needed. In this study zinc borate is used for that purpose. Hand lay-up and cold press methods are used for processing. Different ratios of zinc borate is added to samples. The mechanical and non-flammability effects were investigated by adding zinc borate at different rates to the materials. Tensile, 3-point bending and burning tests were applied to the produced materials. As a result of the tensile tests, the highest tensile stress with 130 MPa was observed in the 10% zinc borate added material. Again, the highest flexural strength of 250 MPa was observed in the 10% doped material.

Keywords: Glass fiber, Composite, Flame retardant, Zinc borate, Polyester

* Sorumlu Yazar: sinan.goktas@ogr.sakarya.edu.tr

1. Giriş

Literatürde çok çeşitli katkı maddeleri polyesterin içerisine katılarak fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu katkı maddeleri içerisinden özellikle alev geciktirici özelliği olanlar daha ön plana çıkmaktadır. Bu tozların hangi oranlarda malzemeye ne gibi özellikler kazandıracığını belirlemek için birçok araştırma yapılmıştır.[1]

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla malzemenin makroskobik yapıda bir araya getirilmesiyle, yeni bir malzemenin yapılması olarak tanımlanabilir. Kompozitler matriks ve fiberlerden meydana gelir. [2] Kompozitler sadece yapısal özellikleri için değil aynı zamanda elektriksel, termal, tribolojik ve çevresel uygulamalar için de kullanılmaktadır.[3] Polimer bazlı kompozit malzemeler, uygulama alanlarını genişleten yüksek oranda işlenebilir polimerler ile fonksiyonel dolgu maddeleri ile kullanıldığında çoklu işlevleri ortaya çıkar. [4] Doymamış polyester reçine, ısıyla sertleşen en önemli reçinedir ve mükemmel mekanik performans, düşük yoğunluğa, iyi korozyon direncine, düşük maliyete ve yüksek mukavemet-ağırlık oranına sahiptir. Polyesterin küresel kullanımının yaklaşık %60'ı, cam elyaf takviyeli plastik kompozitler üretmek için, geri kalanı ise esas olarak dekoratif dökümler için kullanılır.[5] Polimerler doğası gereği yanıcıdır, düşük sınırlı oksijen indeksine (LOI) sahiptir ve UL-94 yanma testini geçemez ve bu nedenle evrensel kullanımları insan hayatı ve mülkiyeti için büyük bir yangın tehdidi oluşturur. Yanabilirlik, arzu edilen bir alev geciktirme gereksiniminin, örneğin dikey yanma testleri sırasında bir V-0 derecesinin gerekli olduğu elektrik ve elektronik endüstrilerinde olduğu gibi, pratik uygulamalarını önemli ölçüde kısıtlamıştır. Dolayısıyla bu, alev geciktiricili epoksi ve polyester termosetleri oluşturmak için verimli alev geciktiricilerin geliştirilmesine yol açmıştır.[6] Bununla birlikte, tipik polyester malzemeleri, zayıf alev geciktiriciliğe ve zayıf yaşlanma direncine sahiptir ve yanma sırasında yüksek düzeyde ortaya duman çıkma sorunu vardır. Bu dezavantajlar pratik uygulamasını büyük ölçüde sınırlar. Ancak alev geciktirici katkıları yaprak uygulama yelpazesini genişletmek mümkündür. Yaygın halojen içeren alev geciktiriciler, yanma sırasında büyük miktarlarda zehirli gazlar ve duman üretir. Bu nedenle, son çalışmalar, iki kategoriye ayrılabilen alternatif halojensiz alev geciktiricileri, yani katkı tipi ve reaktif tipi üzerine yoğunlaşmıştır. Katkı alev geciktirici, polimeri alev geciktirici hale getirmek için mekanik karıştırma yoluyla polimere eklenir. Reaktif alev geciktiriciler polimerizasyona bir monomer olarak katılır, böylece polimerin kendisi alev geciktirici bileşenler içerir. [5]

Literatürde alevi önlemek veya en azından belirli bir süre geciktirmek için yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Bu noktada çinko borat, çevre dostu bir alev geciktirici ve aynı zamanda duman bastırıcı olarak dikkat çekmektedir. Ayrıca anti bakteriyel malzeme olarak da kullanılır.[7]

Literatürde çinko borat dışında farklı alev geciktirici maddeler ile yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Beycioğlu ve ark. yapmış oldukları çalışmada cam elyaf takviyeli polyester kompozitlere alev geciktirici özellik kazandırmak için antimon tripoksit(Sb₂O₃), alüminyum hidroksit (Al(OH)₃) ve çinko borat (2ZnO₃.BrO₃.3H₂O) farklı oranlarda kullanarak etkilerini araştırmışlardır.[8] Shui-Yu Lu ve Hamerton yapmış oldukları araştırmada halojensiz alev geciktiricili polimerlerin kimyasındaki son gelişmeleri ele almışlardır. Çeşitli polimerlere farklı

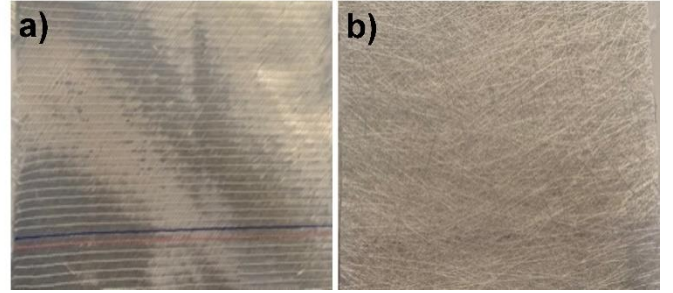
halojensiz alev geciktiriciler ekleyerek karşılaştırmalar yapmıştır.[9]

Bu çalışmada %10, 15, 20 ve 25 oranlarında çinko borat cam elyaf polimerin içine katılarak mekanik ve kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca çinko borat katkılı malzemelerin katkısız cam elyaf polimer ile karşılaştırılması yapılmıştır. Kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini karşılaştırmak için çekme ve 3 noktalı eğme testleri yapılmıştır. Çinko boratın alev geciktirici etkisini görmek için de UL94 yanmazlık testi yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

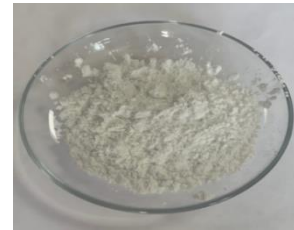
2.1 Materyal

Araştırmada çinko borat, cam elyaf, polyester ve yardımcı malzemeler kullanılmıştır. Matris elemanı tiksotropik olmayan, hızlandırıcı ihtiva etmeyen, düşük reaktif, düşük viskoziteli, ortofталik esaslı bir doymamış polyester reçine kullanılmıştır. Takviye elemanı olarak Şekil.2.1.a biaxial dokuma kumaş +/- 45 (800 gr/m²) ve Şekil.2.1.b'deki mat keçe elyaf (450 gr/m²) kalıp ölçüsü olan 250x250 mm olarak kesilerek birlikte kullanılmıştır.



Şekil 2.1. a) Biaxial dokuma kumaş, b) keçe elyaf

Kimyasal formülü 2ZnO.3B₂O₃.3,5H₂O olan ZnBor (Çinko Borat), endüstride yaygın olarak kullanılan beyaz katı, kokusuz, nem çekmez, viskoz ve granül/toz yapıda bulunan bir borattır. Yüksek dehidrasyon sıcaklığına (290-300°C) sahiptir. Suda çözünürlüğü çok düşüktür. Borik asit (H₃BO₃) ve çinko oksit (ZnO) reaksiyonu sonucu elde edilir. Numune üretiminde kullanılan çinko boratın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1 ve Tablo 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Çinko borat

Tablo 2.1. Çinko Borat'ın Fiziksel Özellikleri

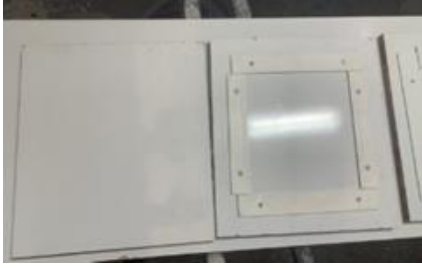
Fiziksel Özellikler	
Özgül ağırlık	2,71 (25 C)
Molekül ağırlığı	434,6 g/mol
Erime noktası	650°C

Tablo 2.3. Çinko Borat'ın Kimyasal Bileşimi

Kimyasal İçerik	
B ₂ O ₃	%46,80 - 49,20
ZnO	%36,30 - 38,70
H ₂ O	%12,1 - 16,9

2.2. Üretim Yöntemi

Çinko boratın, cam elyaf takviyeli polyester (C.T.P) kompozit malzemeye etkilerini incelemek için el-yatırması + soğuk press yöntemiyle farklı oranlarda numuneler üretildi. Numune üretimi için 3x250x250 mm ve 4x250x250 mm parlak MDF'den Şekil 2.4'deki gibi kalıplar hazırlanmıştır.



Şekil 2.4. Numune kalıpları

%10,%15,%20,%25, oranında çinko borat tartılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çinko borat 1'kglık polyester içerisine karıştırılmıştır.



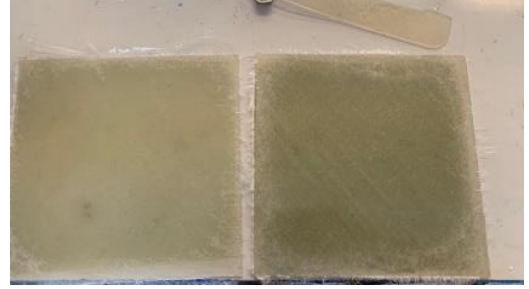
Şekil 2.5. (a) Çinko boratın ağırlıkça tartılması, (b) çinko boratın polyestere eklenmesi, (c) çinko borat ve polyestere karıştırılması

Sertleştirici olarak meg-peroksit ve kobalt hızlandırıcı olarak hazırlanan polyester çinko borat karışımına ilave edilmiştir. Kalıp ölçüsünde hazırlanan takviye elemanına rulo fırça yardımıyla Şekil 2.6'daki gibi uygulanmıştır.



Şekil 2.6. Kalıplara takviye ve matrisin rulo fırça ile uygulanması

3 mm kalınlıkta olan kalıp için 3 adet keçe elyaf ve 1 adet biaxial (-/+ 45) dokuma kumaş kullanılmıştır. 4 mm kalınlıkta olan kalıp için 4 adet keçe elyaf ve 2 adet biaxial (-/+ 45) dokuma kumaş kullanılmıştır. Bu yöntemde kalıp iki taraflı olduğu için üretilen malzemenin iki yüzü de parlak olarak çıkmaktadır. Numuneleri üretirken kullanılan katkı malzemesinin yüzeyi nasıl etkilediğini anlaşılması için jelkot uygulanmamıştır. Kalıp kapatıldıktan sonra soğuk press yardımıyla 50 barr basınç altında kürlenmeye bırakıldı. Numunelerin donması için yaklaşık 2 saat preste bırakıldı. Süre sonunda kalıplardan çıkarıldı.



Şekil 2.7. Üretilen numune plakalar

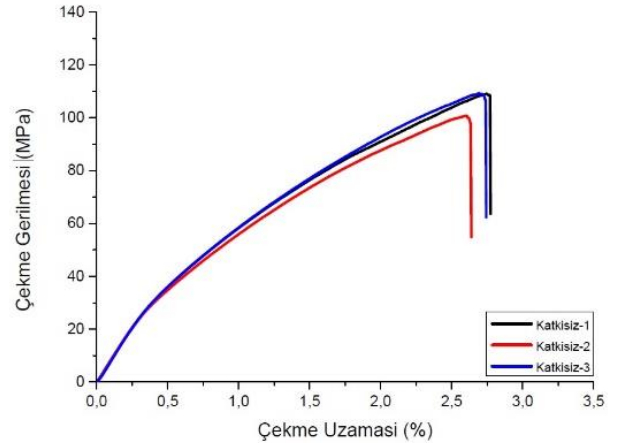
2.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Üretilen malzemelerin çekme deneyleri ISO 527-1 standardına göre, eğilme özelliklerinin belirlenmesi için ISO 178 standardına göre 3 noktali eğme testi yapılmıştır. Çekme ve 3 noktali eğme deneyleri üçer kez tekrarlanmış ve ortalama çekme, eğilme gerilmesi dayanımı hesaplanmıştır. Alevlenebilirlik özelliklerinin belirlenmesi için UL-94 standartlarına göre yatay ve dikey yanma testi yapılmıştır.

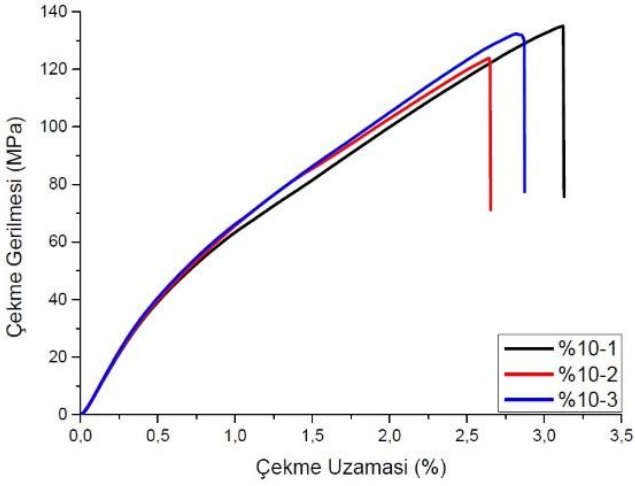
3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Çekme Deneyi

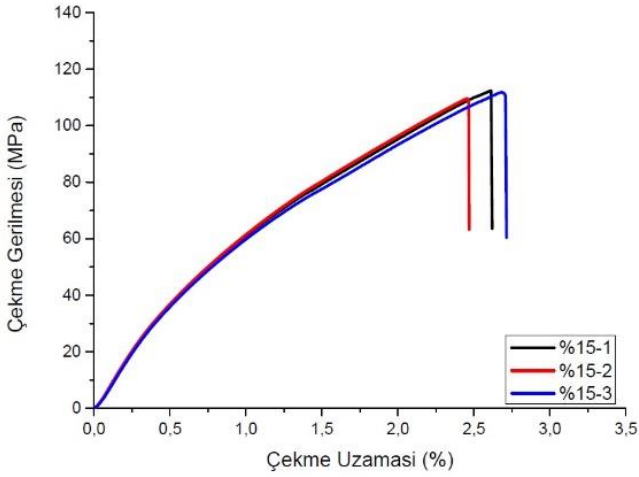
Farklı oranlarda çinko borat katkıli kompozit malzemelerin çekme deneyi sonuçları Şekil 3.1-3.5'de verilmiştir. Katkisiz malzemelerde ortalama 106 MPa ile en düşük çekme gerilmesi görülmüştür. %10 çinko borat katkısı yapıldığında çekme gerilmesi, yaklaşık %22'lik bir artışla 130 MPa olmuştur. Çinko borat katkı oranı %15, 20 ve 25'lere çıkarıldığında ise sürekli bir düşüş görülmüştür. Dört farklı katkı oranında en yüksek çekme gerilmesi %10 numunelerinde görülmüştür.



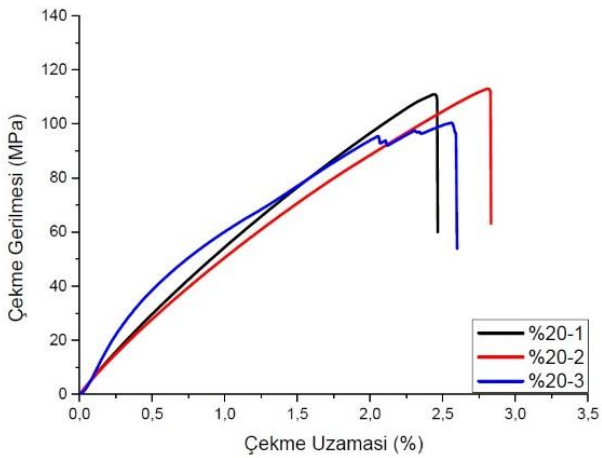
Şekil 3.1. Çinko Borat katkısı eklenmemiş numunelerin çekme deneyi grafiği (K1 1.numune, K2 2.numune, K3 3.numune)



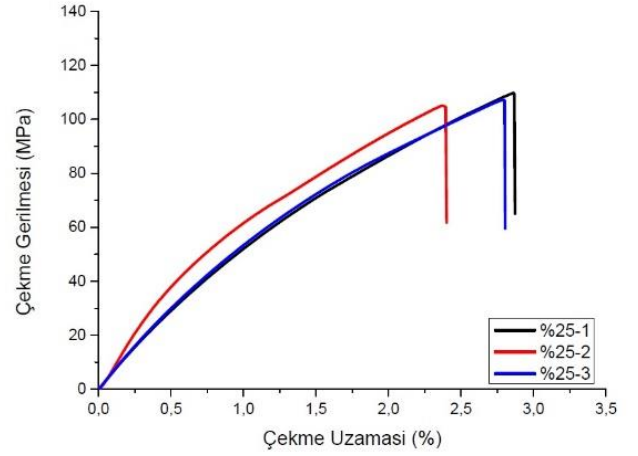
Şekil 3.2 %10 Çinko Borat katkı eklenmiş numunelerin çekme deneyi grafiği(%10-1 1.numune, %10-2 2.numune, %10-3 3.numune)



Şekil 3.3 %15 Çinko Borat katkı eklenmiş numunelerin çekme deneyi grafiği(%15-1 1.numune, %15-2 2.numune, %15-3 3.numune)



Şekil 3.4. %20 Çinko Borat katkı eklenmiş numunelerin çekme deneyi grafiği(%20-1 1.numune, %20-2 2.numune, %20-3 3.numune)



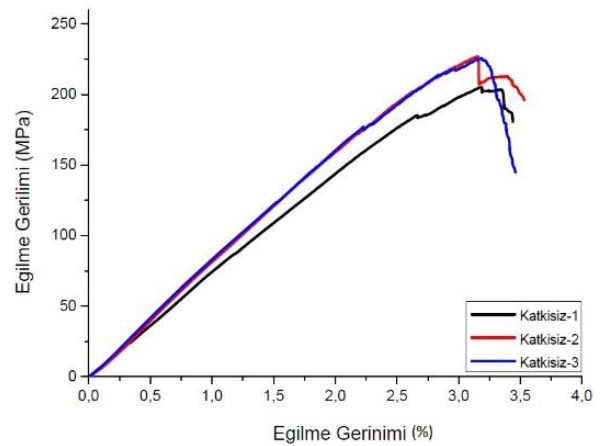
Şekil 3.5 %25 Çinko Borat katkı eklenmiş numunelerin çekme deneyi grafiği(%25-1 1.numune, %25-2 2.numune, %25-3 3.numune)

Tablo 3.1. Çekme Deneyi Sonuçları

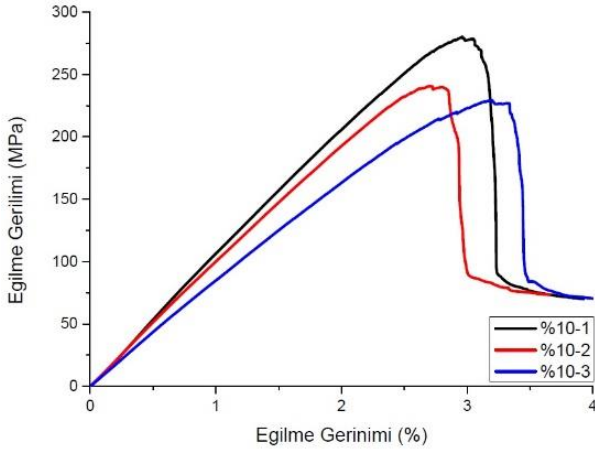
Katkı Oranı	σ (MPa)	Uzama(%)
%0	106,37	2,71
%10	130,43	2,88
%15	111,85	2,59
%20	108,09	2,62
%25	107,37	2,68

3.2 Eğilme Deneyi

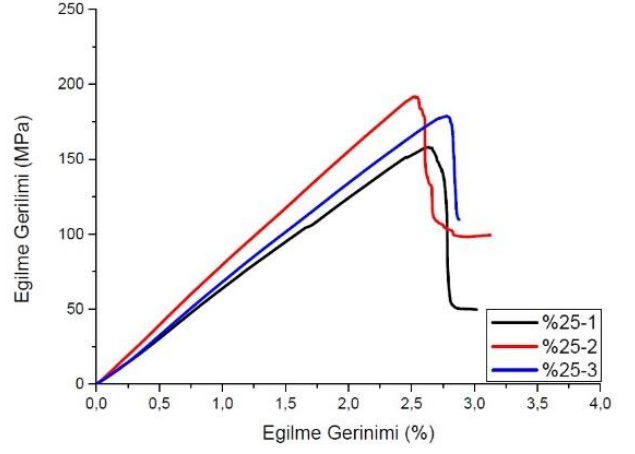
Farklı oranlarda çinko borat katkıli kompozit malzemelerin 3 nokta eğilme deneyi sonuçları Şekil 3.6-3.10'da verilmiştir. Katkisiz malzemelerde ortalama 219 MPa ile en düşük eğilme gerilmesi görülmüştür. %10 çinko borat katkı yapıldığında eğilme gerilmesi, yaklaşık %14'lük bir artışla 250 MPa olmuştur. Çinko borat katkı oranı %15, 20 ve 25'lere çıkarıldığında ise sürekli bir düşüş görülmüştür. Dört farklı katkı oranında en yüksek eğilme gerilmesi %10 numunelerinde görülmüştür.



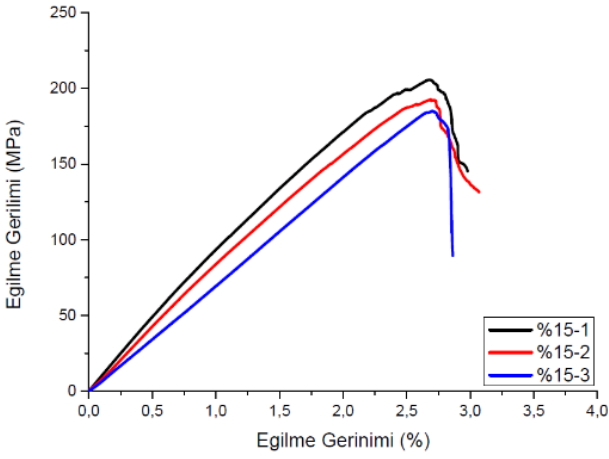
Şekil 3.6. Çinko Borat katkı eklenmemiş numunelerin eğilme deneyi grafiği(K1 1.numune, K2 2.numune, K3 3.numune)



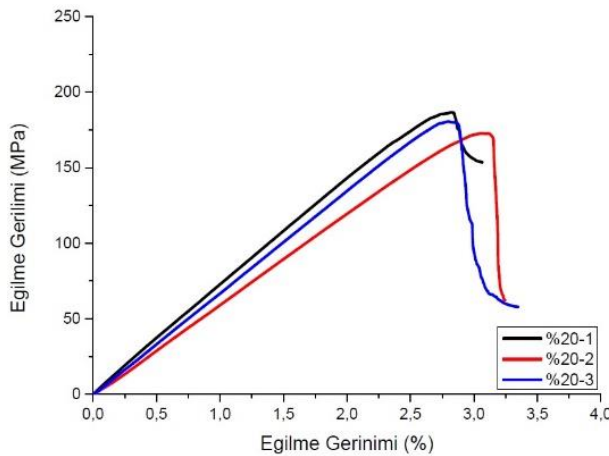
Şekil 3.7. %10 Çinko Borat katkısı eklenmiş numunelerin eğilme deneyi grafiği(%10-1 1.numune, %10-2 2.numune, %10-3 3.numune)



Şekil 3.10. %25 Çinko Borat katkısı eklenmiş numunelerin eğilme deneyi grafiği(%25-1 1.numune, %25-2 2.numune, %25-3 3.numune)



Şekil 3.8. %15 Çinko Borat katkısı eklenmiş numunelerin eğilme deneyi grafiği(%15-1 1.numune, %15-2 2.numune, %15-3 3.numune)



Şekil 3.9. %20 Çinko Borat katkısı eklenmiş numunelerin eğilme deneyi grafiği(%20-1 1.numune, %20-2 2.numune, %20-3 3.numune)

Tablo 3.2. Eğilme Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı	Eğilme Gerinimi(MPa)
%0	219,29
%10	250,13
%15	194,49
%20	180,08
%25	176,23

3.3. UL94 Yatay ve Dikey Yanma Bulguları

3.3.1. Yatay Yanma Testi Bulguları

Tablo 3.4. Çinko borat eklenmemiş numunelerin yanma süreleri

Numune	Yanma Süresi(s)
K-1	306.00
K-2	326.00
K-3	315.00
Ort.	315.67

Tablo 3.5. %10 Çinko borat eklenmiş numunelerin yanma süreleri

Numune	Yanma Süresi(s)
%10-1	335.00
%10-2	342.00
%10-3	339.00
Ort.	338.67

Tablo 3.6. %15 Çinko borat eklenmiş numunelerin yanma süreleri

Numune	Yanma Süresi(s)
%15-1	367.00
%15-2	352.00
%15-3*	266.00
Ort.	359.50

*3.numune 100mm sınırına ulaşmadan erken söndüğü için ortalamaya katılmamıştır.

Tablo 3.7. %20 Çinko borat eklenmiş numunelerin yanma süreleri

Numune	Yanma Süresi(s)
%20-1	390.00
%20-2	373.00
%20-3	364.00
Ort.	375.67

Tablo 3.8. %25 Çinko borat eklenmiş numunelerin yanma süreleri

Numune	Yanma Süresi(s)
%25-1	412.00
%25-2	401.00
%25-3	389.00
Ort.	400.67

Yatay yanma sonuçlarına göre 30 sn alev sonrası bütün numuneler 25 mm'lik referans çizgisini geçmiştir. Ancak katkı oranı artıka 100 mm referans çizgisine hızı düşerek daha yavaş yanarak ulaşmıştır. Bu nedenle çinko borat katkılı numuneler UL94 HB olarak sınıflandırılmıştır.

3.3.2. Dikey Yanma Bulguları

Tablo 3.9. UL94 Dikey yanma sınıflandırma tablosu

Katkı Oranları	Yanma Süresi (s) ≤10 - ≤30	Toplam Yanma Süresi(s) ≤50 - ≤250	Numunenin Tamamının Yanması	Alev Parçacıkları Tarafından Tutuşan Pamuk	V0	V1	V2
%0	X	X	EVET	HAYIR	X	X	X
%10	X	X	EVET	HAYIR	X	X	X
%15	X	X	EVET	HAYIR	X	X	X
%20	X	√	EVET	HAYIR	X	X	X
%25	X	√	EVET	HAYIR	X	X	X

UL94 Dikey yanma testi sonuçları Tablo 3.9'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre %0, %10, %15 çinko borat eklenmiş numunelerin yanma süreleri 30 sn fazla sürmektedir. Sınıflandırmanın yapılabilmesi için gerekli olan maksimum süre olan 250 saniyeyi geçmektedir. Ve numunelerin tamamı yanmaktadır. Bu nedenle numunelerin hiçbirisi UL94 dikey yanma sınıflarından hiç birine girmemektedir. %20 ve %25 çinko borat eklenmiş numunelerin toplam yanma süresi 250 saniyenin altında değer vermektedir. Ancak yanma süresi 30 saniyeden fazla olduğu için ve numunenin tamamı yandığı için herhangi bir UL94 dikey yanma sınıflandırması için uygun değildir. Ancak hiçbir numune deney düzeneğinin altında bulunan pamuğu parça kaybederek yakmamıştır. Bu nedenle çinko borat eklenmiş numuneler V0 ve V1 sınıfındaki gerekliliği sağlamıştır. Ancak bütün gereklilikler ele alındığında çinko borat katkılı numuneler UL94 dikey yanma testindeki V0, V1 ve V2 standartlarının hiçbirini karşılamamaktadır.

4.Sonuç

Üretilen numunelere %10, %15, %20, %25 oranında çinko borat eklenmiştir. Numunelerin çekme özellikleri tayini için ISO-527-1 standardında çekme testi ve 3 noktalı eğme deneyi ISO-178 standardına göre yapılmıştır.

Çinko borat cam elyaf takviyeli polyester malzemeye %10 oranında eklendiğinde %22'lik bir çekme dayanım

kazandırmıştır. Katkı oranının artması çekme dayanımında kayba neden olmuştur.3 nokta eğme testinde çinko borat %10 oranında eklendiğinde eğilme gerilmesinde %14' lük artış meydana gelmiştir.

Alevlenebilirlik deneyi UL94 standartlarına göre dikey ve yatay olarak yapılmıştır. Yatay yanma sonuçlarına göre çinko borat katkılı numuneler UL94 HB olarak sınıflandırılmıştır. Dikey yanma sonuçlarına göre %20 ve %25 çinko borat eklenmiş numuneler V0 ve V1 sınıfındaki gerekliliği sağlamıştır. Ancak bütün şartlar ele alındığında çinko borat katkılı numuneler UL94 dikey yanma testindeki V0, V1 ve V2 standartlarını karşılamamaktadır.(Tablo 3.9)

Sonuç olarak çinko borat, cam elyaf takviyeli polyester kompozit malzemenin mekanik özelliklerine olumlu olarak etki etse de, alevlenebilirlik özelliklerine etksi sınırlı kalmıştır.

5.Teşekkür

Deneyisel çalışmalarım sırasında her türlü imkânından yararlandığım Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ve Dr.Öğr.Üyesi Serdar ASLAN' teşekkür ederim.

Kaynakça

- [1] Taşgın, Y., Katalizör olarak katılan bor oksit ve boric asidin polyester üzerindeki etkilerinin mekanik ve mikroyapı açısından incelenmesi, Science and Eng. Of Fırat Univ,30(2),303-311, 2018.
- [2] Sayer, M., Hibrit kompozitlerin darbe davranışlarının incelenmesi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, 2009.
- [3] ASM Handook Composite (2001), ASM International, USA.
- [4] Prashanth S., Subbaya KM., Nithin K., Sachhidananda S., Fiber reinforced composites - A review, J Material Sci, 6:341. doi: 10.4172/2169-0022.1000341
- [5] Jiang, M., Zhang, Y., Yu, Y., Zhang, Q., Huang, B., Chen, Z., Chen, T., Jiang J., Flame retardancy of unsaturated polyester composites with modified ammonium polyphosphate, montmorillonite, and zinc borate, Applied Polymer Sci, 2018.
- [6] Huo, S., Song P., Yu, B., Ran, S., Chevali, V., Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives, Progress in Polymer Science 114, 2021.
- [7] Yıldız, B., Seydibeyog, M., Güner, F., Polyurethane-zinc borate composites with high oxidative stability and flame retardancy, Polymer Degradation and Stability 94, 2009, 1072-1075.
- [8] Beycioğlu, A., Yılmaz, E., Çetin, S., Göçe, N., Aruntaş, H.Y., Usage of antimony trioxide, aluminum hydroxide and zinc borate in grp composite production as fire-retardant additives: An experimental research, International Journal of Engineering Research and Development, 13(1),265-277,2021.
- [9] Lu, SY., Hamerton I., Recent Developments in chemistry of halogen-free flame retardant polymers, Prog. Polym. Sci. 27, 2002, 1661-1712.