

طراحی جدید تولید اسفنج پلی اتیلن به روش اکستروژن با عامل پف زای آزودی کاربامید

Die Design for Polyethylene Foam Extrusion with Azodicarbonamide as Foaming Agent

طلعت خلخالی زاویه*، همایون حسین خانلی، فرح سرابی

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، صندوق پستی ۱۸۷۴۵/۴۱۶۳

دریافت: ۸۴/۴/۱۴، پذیرش: ۸۵/۸/۹

چکیده

تهیه اسفنجهای پلیمری به روش اکستروژن در دهه‌های اخیر اهمیت بسزایی یافته است. امروزه پرمصرفترین اسفنجهای پلیمری که با این روش تهیه می‌شوند، اسفنجهای پلی استیرن و پلی اتیلن سبک هستند. پلی اتیلن به دلیل جذب آب بسیار کم، فرایندپذیری مناسب، قابلیت تولید اسفنجهایی با چگالی مختلف و سلولهای بسته به روش پیوسته، خواص الکتریکی و مقاومت آب و هوایی عالی ویژگی ممتازی در تولید اسفنج دارد. در این پژوهش، تولید اسفنج پلی اتیلن سبک با عوامل پف‌زای شیمیایی به روش اکستروژن با طراحی جدید و کالیبره‌کننده مناسب بررسی شده و اثر زاویه ورودی جدید و اجزای فرمولبندی بر مقدار انبساط و شکل‌شناسی اسفنجها بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهند که تولید اسفنج پلی اتیلن در اکستروژنهای معمول برای پلی اولفینها تنها با تغییر طراحی جدید ممکن و میسر است.

واژه‌های کلیدی

اسفنج پلی اتیلن، اکستروژن، جدید، کالیبره‌کننده، چگالی مذاب

مقدمه

بنابراین، مواد اولیه مورد استفاده در تولید اسفنج، پلیمر و عامل انبساط هستند. سایر مواد افزودنی شامل عوامل کنترل اندازه سلول، اصلاح‌کننده‌های گرانی (عوامل شبکه‌ای کننده)، پایدار کننده‌ها، کندسوز کننده‌ها، رنگدانه‌ها و پرکننده‌ها هستند [۱]. استحکام پلیمر و محدوده ذوب آن از عوامل

اسفنجهای پلی اولفینی با پراکنش فاز گازی در زمینه پلیمر تهیه می‌شوند. این عمل با پراکنش فاز گازی در مذاب پلیمر و سپس انبساط مخلوط حاصل یا پراکنش فاز جامد که قابلیت تجزیه و آزادسازی گاز را در شرایط تجزیه دارد و پس از آن انبساط مخلوط حاصل انجام می‌شود.

* مؤلف مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: khalkhalit@ripi.ir

Key Words

polyethylene foam, extrusion, die, calibrator, melt density

پلی اتیلن سبک اهمیت خاصی دارد، زیرا بیشترین بازده گاز را در بین تمام عوامل انبساط دارد (230 mL/g) در دمای (120°C). ADCA مخلوطی از گازهای نیتروژن، کربن مونوکسید و کربن دیوکسید را تولید می کند [5]. چون دمای تجزیه ADCA زیاد است، شروع کننده های خاصی مانند روی اکسید و روی استئارات برای کاهش دمای تجزیه استفاده می شوند. عوامل پف زای فیزیکی برای پلاستیک های اسفنجی به طور عمده شامل هیدروکربنهای آلیفاتیک و مشتقات هالوژن دار آنها، نیتروژن و کربن دیوکسید هستند [8-6، 1].

عوامل هسته زا و سایر مواد افزودنی

عوامل هسته زا بر ساختار و چگالی اسفنج اثر می گذارند. در غلظتی معین از عوامل پفزا، مقدار عامل هسته زا، تعداد سلولها و اندازه آنها را معین می کند. مواد افزودنی دیگر در اسفنجها پرکننده های آلی، رنگدانه ها، کند سوز کننده ها و مواد افزودنی برای افزایش چسبندگی پودرها به سطوح دانه های پلیمری هستند [9].

سامانه اکستروژن پلی اتیلن اسفنجی

فرایند تهیه اسفنج با عوامل پف زای شیمیایی شامل پراکنش عامل پفزا، تجزیه آن و انبساط پلیمر است. برای جلوگیری از تجزیه زودرس عامل پفزا باید دمای تجزیه آن بیشتر از دمای فرایند پلی اولفین باشد. انبساط در شرایطی رخ می دهد که گرانروی مذاب بسیار کم باشد، پس اگر درجه انبساط زیاد باشد پدیده پارگی دیواره های سلول و چسبندگی آنها رخ می دهد. برای حفظ ساختار سلول، شبکه ای کردن زنجیر پلیمر ضروری خواهد بود. بنابراین، فرایندهای تولید اسفنج با عوامل پف زای شیمیایی بدون عوامل شبکه ای کننده محدود به تولید محصولات اسفنجی با نسبت انبساط کم هستند. در این پژوهش، تولید اسفنجهایی با چگالی حدود 0.2 g/cm³ در اکسترودرهای معمولی تولید پلی اولفینها تنها با طراحی جدید و کالیبره کننده مناسب بررسی شده است.

وجوه طراحی جدید

در طراحی جدید تولید اسفنج علاوه بر سطح مقطع، سرعت جریان و تورم ویسکوالاستیک، انبساط رشته اکستروژن شده نیز باید مد نظر قرار گیرد تا از انبساط زودرس در حیدیه جلوگیری شود.

عوامل مؤثر بر مشخصات رشته خروجی از حیدیه، سرعت کشش، آثار کشسان و رفتار انبساط هستند. در حیدیه اکستروژن اسفنج چند ناحیه مؤثر وجود دارد: ناحیه تغذیه (feed zone)، ناحیه ورودی حیدیه (inlet zone)

مؤثر در فرایند تهیه اسفنجهای پلی اولفینی است. با ذوب ساختار بلوری، استحکام پلیمر به طور ناگهانی کاهش می یابد. این کاهش در پلیمرهای بلوری قابل توجه تر است. پدیده کاهش ناگهانی استحکام در تهیه اسفنج و حفظ حبابهای هوا در زمینه، مذاب را با مشکل مواجه می سازد. مشکل تغییر استحکام پلی اولفینها در نزدیکی دمای ذوب با ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیرهای مولکولی بهبود می یابد. اتصالات عرضی پلی اولفین گرمانرم را به ماده ای گرماسخت تبدیل می کند و از کاهش شدید سختی یا گرانروی پلی اولفین در دمای ذوب جلوگیری می کند. در بین پلی اولفینها شبکه ای کردن پلی اتیلن با پروکسیدهای خاص یا تابش پراثری امکان پذیر است، ولی شبکه ای شدن پلی پروپیلن بسیار دشوارتر است [2، 3].

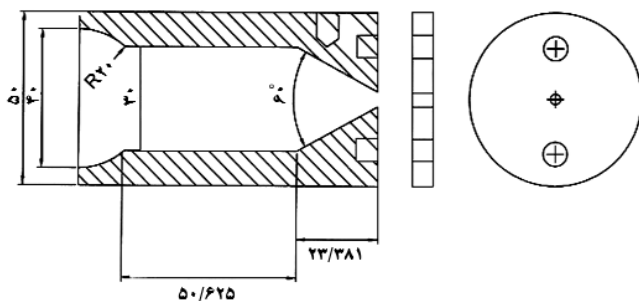
سرعت تبلور از حالت مذاب عامل مطرح دیگری در تهیه اسفنجهای پلی اولفینی است. به طوری که سرعت تبلور بیشتر منجر به انجماد سریعتر مذاب پلیمر می شود و ساختار سلولی را بهتر حفظ می کند. سرعت تبلور پلی اتیلن بسیار زیاد است، حال آن که پلی پروپیلن سرعت تبلور بسیار کمی دارد.

کم بودن سرعت تبلور پلی پروپیلن باعث می شود زمان لازم برای ایجاد مدول مناسبی که بتواند از پارگی دیواره های سلول و بهم چسبیدن آنها طی انبساط جلوگیری کند، افزایش یابد. این مسئله تهیه اسفنجهای پلی پروپیلن را دشوارتر می کند [2، 4]. بنابراین، در بین پلی اولفینها پلی اتیلن سبک بیشترین کاربرد را برای ساخت اسفنج دارد. مقدار MFI پلی اتیلن سبک مناسب برای تولید اسفنج بین 1 تا 5 g در 10 min ذکر شده است [1].

عوامل پف زا

عوامل منبسط کننده پلی اولفینها گازها یا مواد جامد قابل تجزیه هستند. البته روشهای دیگری چون شستن نمکهای محلول (leaching) و آزاد کردن هیدروژن با تابش الکترونی پراثری وجود دارد که موفقیت تجاری چندانی نداشته اند. عوامل پفزا به دو گروه شیمیایی و فیزیکی دسته بندی می شوند. در عوامل پف زای شیمیایی، ویژگی مهم دمای تجزیه این مواد و مقدار گاز حاصل از تجزیه است. عوامل پفزا قبل از آزاد کردن گاز به طور یکنواخت در پلیمر پراکنده می شوند. اگر دمای تجزیه عامل پفزا بسیار نزدیک به دمای فرایند پلیمر باشد، آزاد شدن زودرس گاز منجر به انبساط پیش از موعد پلیمر خواهد شد. از سوی دیگر بیشتر بودن دمای تجزیه عامل انبساط، آزاد شدن گاز به مقدار کافی را با اشکال مواجه می کند.

آزودی کربن آمید (azodicarbonamide, ADCA) در تولید اسفنج



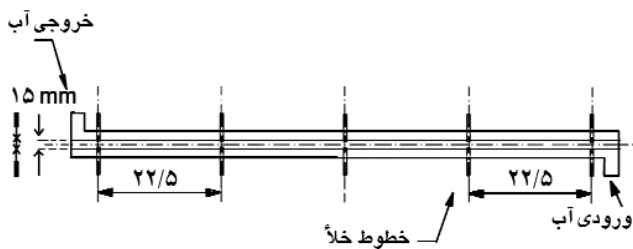
شکل ۳ طرح ساده حدیده طراحی شده با زاویه همگرایی ۶۰ درجه.

با چگالی 0.916 g/cm^3 و MFI (190°C و $2/160 \text{ kg}$) برابر $2/1 \text{ g/min}$ بوده است. عامل پفزای مصرفی آزودی کربن آمید (ADCA) محصول Bayer است. همچنین، از کلسیم کربنات 21060 محصول Fluka بدون پوشش با قطر ذره متوسط $3-7 \mu\text{m}$ به عنوان عامل هسته‌زا و از روی استئارات به عنوان بهبود دهنده فرایند استفاده شده است.

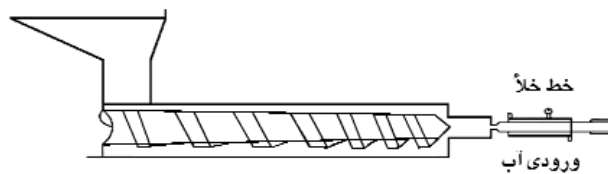
دستگاهها

تولید اسفنج در سامانه‌ای متشکل از اکسترودر تک پیچ مجهز به حدیده با طراحی ویژه برای تولید میله اسفنجی و کالیبره‌کننده خلأ انجام شده است (شکل ۱). اکسترودر تک پیچ بکار رفته مدل EA-60 با قطر پیچ 4 cm و نسبت L/D برابر با ۲۶ بود. سرعت پیچ ثابت و برابر 20 rpm انتخاب شد.

با توجه به اینکه تولید اسفنج با استفاده از حدیده معمول در ساخت میله غیراسفنجی امکان پذیر نبود، بنابراین دو حدیده با زوایای ورودی 30° و 60° درجه طراحی شدند که تصاویر مربوط در شکل‌های ۲ و ۳ آمده است. در هر دو حالت، قطر خروجی حدیده ثابت و 3 mm انتخاب شد. اسفنج خروجی از اکسترودر استحکام مذاب کمی دارد و برای حفظ ساختار سلولی باید سریع سرد شود. بنابراین، عمل سرمایش در هوا و در



شکل ۴ طرح ساده کالیبره‌کننده خلأ.



شکل ۱ طرح ساده سامانه تولید اسفنج پلی اتیلن.

یا ناحیه شکل دهی اولیه و ناحیه تثبیت شکل (die land) [۱۰]. ناحیه تغذیه، ناحیه انتقال از سطح مقطع خروجی اکسترودر به ناحیه ورودی حدیده است. سرعت جریان مذاب در ورودی حدیده افزایش می‌یابد. چون اختلاف سطح مقطع ورودی حدیده و خروجی آن زیاد است، بنابراین کانال برای جلوگیری از راکد ماندن مواد مخروطی یا همگرا ساخته می‌شود. جریان مذاب در ناحیه ورودی حدیده یا ناحیه شکل دهی اولیه باید طوری کنترل شود که سرعت مذاب در نواحی مختلف یا سطح مقطعی متفاوت تا حد امکان یکنواخت باشد.

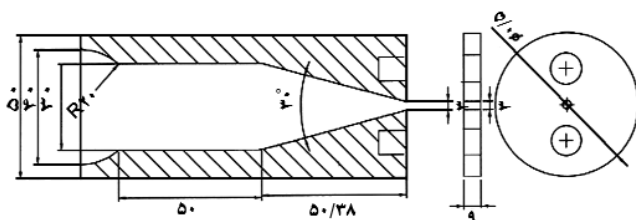
با کاهش زاویه ورودی، طول حدیده افزایش می‌یابد و کاهش فشار حدیده بیشتر می‌شود. از طرفی افزایش زاویه ورودی به کوتاهتر شدن طول حدیده و شکست مذاب در تنشهای برشی کمتر منجر می‌شود. بنابراین، در انتخاب زاویه حدیده این دو وجه باید مد نظر قرار گیرد.

در این پژوهش با طراحی حدیده و کالیبره‌کننده مناسب، تولید اسفنج پلی اتیلن سبک با عوامل پفزای شیمیایی به روش اکستروژن بررسی شد. همچنین، اثر زاویه ورودی حدیده و اجزای فرمولبندی بر مقدار انبساط و شکل شناسی اسفنجهای ارزیابی شده است.

تجربی

مواد

پلی اتیلن مصرفی برای ساخت اسفنج از نوع پلی اتیلن سبک LDPE Polisar SM



شکل ۲ طرح ساده حدیده طراحی شده با زاویه همگرایی 30° درجه.

جدول ۱ فرمولبندی نمونه‌های اسفنجی با تغییر غلظت ADCA.

فرمولبندی	A۱	A۲	A۳	A۴	A۵
(g) LDPE	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
(g) ADCA	-	۰/۵	۱	۱/۵	۲
روغن پارافین (g)	-	۰/۴	۰/۴	۰/۴	۰/۴

کالیبره‌کننده خلأ انجام شد.

کالیبره‌کننده بکار رفته برای سرمایش و تکمیل انبساط رشته اکستروژن شده، مطابق طرح شکل ۴ دوجداره با قطر داخلی ۱۵ mm است که با چرخش آب عمل سرمایش اسفنج را انجام می‌دهد و با اعمال خلأ و کاهش فشار منجر به انبساط بیشتر سلولهای اسفنج می‌شود. رشته خروجی از اکستروژر به وسیله تسمه نقاله از میان کالیبره‌کننده کشیده می‌شود که در فاصله ۴ cm از سرحدیده قرار گرفته است. سرعت بهینه کشش ۱/۵ m/min، دمای آب ۲۵°C و مقدار خلأ ۴۵۰ mmHg انتخاب شد. شکل شناسی اسفنجها با دستگاه SEM مدل ۳۶۰ Steroscan ساخت شرکت Cambridge بررسی شد.

روشها

در این پژوهش، پس از آماده سازی سامانه تولید اسفنج مجهز به حدیده برای بررسی اثر ADCA، کلسیم کربنات و روی استئارات و نیز اثر زاویه همگرایی، نمونه‌های اسفنجی با فرمولبندیهای مختلف تهیه شد و تغییرات قطر اسفنج خروجی و چگالی مذاب و جامد آنها اندازه‌گیری شد.

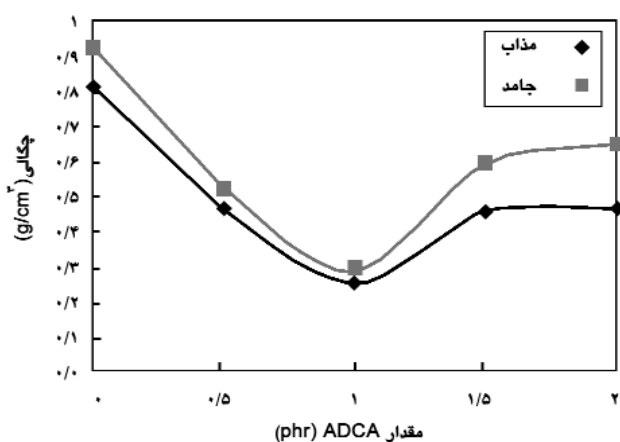
جدول ۲ فرمولبندی نمونه‌های اسفنجی با تغییر غلظت کلسیم کربنات.

فرمولبندی	B۱	B۲	B۳	B۴
(g) LDPE	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
(g) ADCA	۱	۱	۱	۱
(g) CaCO _۳	۰/۵	۱	۱/۵	۲
روغن پارافین (g)	۰/۴	۰/۴	۰/۴	۰/۴
قطر اسفنج خروجی (mm)	۱۲	۱۲/۷	۱۲/۵	۱۱/۵

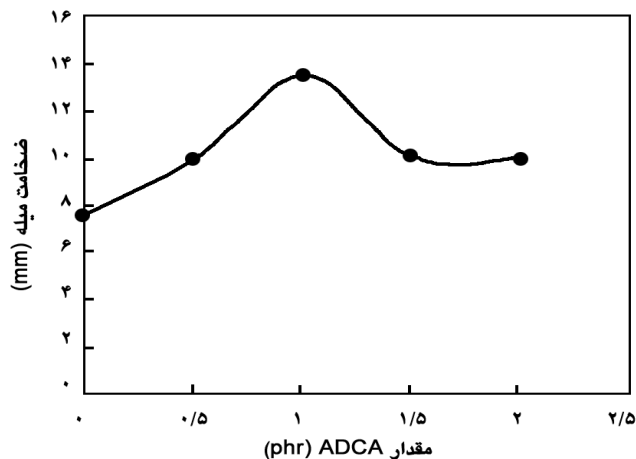
نتایج و بحث

پس از آماده سازی سامانه تولید اسفنج مجهز به حدیده با زاویه همگرایی ۳۰ درجه، نمونه‌های اسفنجی مطابق جدول ۱ تهیه شد. شکل ۵ تغییرات قطر اسفنج خروجی و شکل ۶ تغییرات چگالی مذاب و جامد را با افزایش غلظت ADCA نشان می‌دهند. با افزایش غلظت ADCA تا ۱ phr، درصد انبساط افزایش و چگالی اسفنج کاهش می‌یابد، پس از آن چگالی افزایش پیدا می‌کند. علت این موضوع تولید و آزاد شدن زودرس گاز در حدیده و پارگی دیواره سلولهاست که موجب افزایش چگالی و ناهمواری شدید سطح می‌شود. با توجه به نتایج حاصل در این بخش غلظت بهینه ADCA برابر ۱ phr انتخاب شد.

اندازه سلولهای ایجاد شده در مجموعه A درشت و توزیع آنها غیریکنواخت است. بنابراین، برای کاهش اندازه سلولها و توزیع یکنواخت تر آنها، در فرمولبندیهای مجموعه B (جدول ۲) از عامل



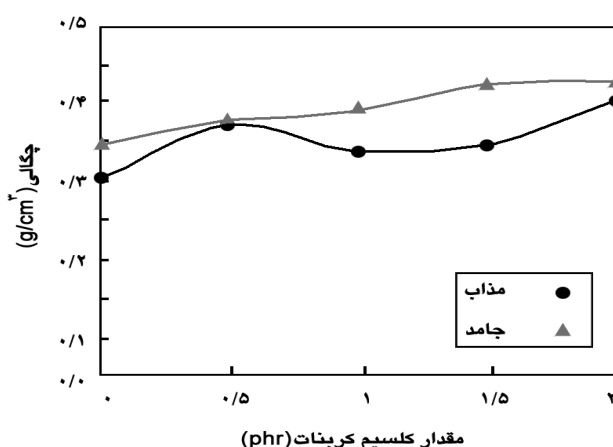
شکل ۶ تغییرات چگالی مذاب و جامد اسفنجها با افزایش غلظت ADCA.



شکل ۵ تغییرات قطر میل خروجی با افزایش غلظت ADCA.

جدول ۳ فرمولبندی نمونه‌های اسفنجی با تغییر غلظت روی استئارات.

C۴	C۳	C۲	C۱	فرمولبندی
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	(g) LDPE
۱	۱	۱	۱	(g) ADCA
۱	۱	۱	۱	کلسیم کربنات (g)
۲	۱/۵	۱	۰/۵	روی استئارات (g)
۰/۴	۰/۴	۰/۴	۰/۴	روغن پارافین (g)
۱۲/۸	۱۲/۹	۱۲/۸	۱۱/۸	قطر اسفنج خروجی (mm)

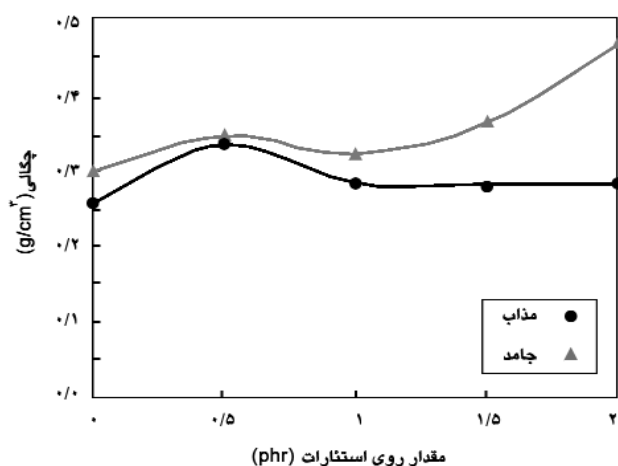


شکل ۷ تغییرات چگالی مذاب و جامد اسفنجها با افزایش غلظت کلسیم کربنات.

هسته‌زای کلسیم کربنات استفاده شد، در حالی که غلظت بهینه ۱ phr برای ADCA ثابت بود.

شکل ۷ تغییرات چگالی مذاب و جامد اسفنجها را با افزایش غلظت کلسیم کربنات نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار کلسیم کربنات در غلظت ثابت ADCA، ابتدا قطر اسفنج خروجی تا غلظت ۱ phr کلسیم کربنات افزایش می‌یابد و پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند. همچنین، با افزودن کلسیم کربنات اندازه سلولها کوچکتر و توزیع آنها یکنواخت‌تر می‌شود. در مرحله بعد از روی استئارات به عنوان عامل هسته‌زا، بهبود دهنده فرایند و کاهش دهنده دمای تجزیه ADCA استفاده شد (جدول ۳).

شکل ۸ اثر افزایش غلظت روی استئارات را بر چگالی مذاب و جامد



شکل ۸ تغییرات چگالی مذاب و جامد اسفنجها با افزایش غلظت روی استئارات.

جدول ۴ فرمولبندی نمونه‌های اسفنجی برای جدید به زاویه همگرایی ۶۰ درجه.

D۰۳	D۲	D۱	فرمولبندی
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	(g) LDPE
۲	۱	۰	(g) ADCA
۰/۴	۰/۴	۰/۴	روغن پارافین (g)
۸/۵	۱۱/۸	۷/۵	قطر اسفنج خروجی (mm)
۰/۷۹	۰/۳۴۷	۰/۹۱	چگالی جامد (g/cm³)

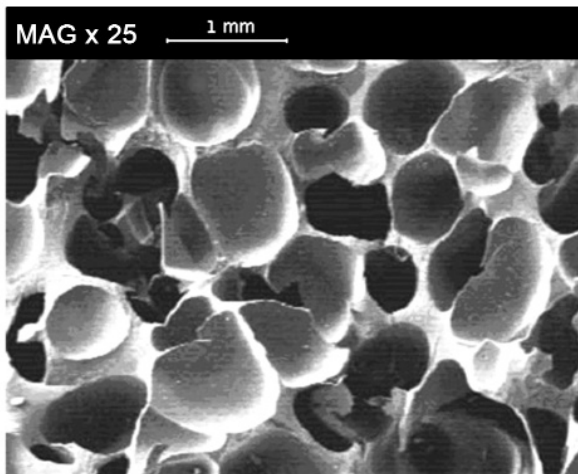
جدول ۵ تغییرات قطر و چگالی نمونه‌های بهینه با روش سرد کردن.

نمونه	سرمایش در هوا		سرمایش در کالیبره‌کننده خلأ	
	قطر (mm)	چگالی (g/cm³)	قطر (mm)	چگالی (g/cm³)
A۳	۱۳/۵	۰/۲۹	۱۵	۰/۲۸
C۲	۱۲/۸	۰/۳۲	۱۴	۰/۲۵

اسفنجها نشان می‌دهد. با توجه به شکل، غلظت ۱ phr به عنوان غلظت بهینه روی استئارات انتخاب شد.

اثر زاویه ورودی بر انبساط اسفنج

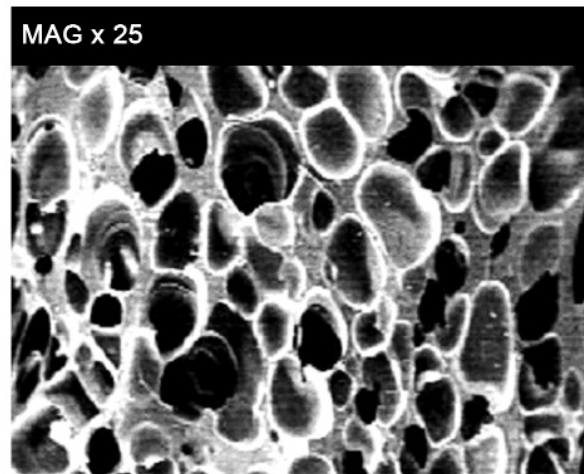
با تغییر زاویه همگرایی جدید از ۳۰ به ۶۰ درجه و بررسی نمونه‌های D۱ تا D۳ در جدول ۴ مشاهده شد که با افزایش زاویه همگرایی درصد انبساط کاسته شده است.



شکل ۱۱ تصویر SEM سطح شکست نمونه A^۳ (سرمایش در کالیبره کننده خلأ).

حمام نیتروژن مایع سطح شکست نمونه‌های پوشش داده شده با بخارات طلا بررسی شد. شکل‌های ۹ و ۱۰ توزیع سلول نمونه‌های بهینه A^۳ و C^۲ را پس از سرمایش در هوا و شکل‌های ۱۱ و ۱۲ توزیع سلول‌های نمونه‌های A^۳ و C^۲ را پس از سرمایش در کالیبره کننده خلأ نشان می‌دهند.

مقایسه شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان می‌دهد که افزودن عوامل هسته‌زای کلسیم کربنات و روی استنارات موجب کاهش اندازه سلولها و توزیع یکنواخت‌تر آنها می‌شود. شکل‌های ۱۱ و ۱۲ نشان می‌دهند که در هر دو نمونه دارای عامل هسته‌زا و بدون هسته‌زا سرمایش در کالیبره کننده به دلیل کاهش فشار خارجی و توزیع یکنواخت‌تر سلولها موجب افزایش درصد انبساط می‌شود.



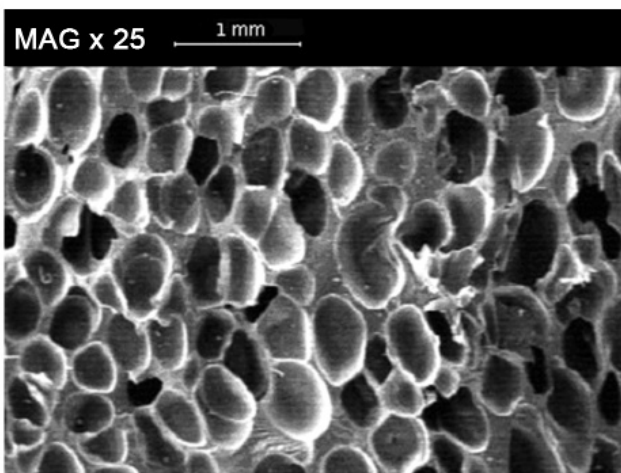
شکل ۹ تصویر SEM سطح شکست نمونه A^۳ (سرمایش در هوا).

بررسی اثر کالیبره کننده

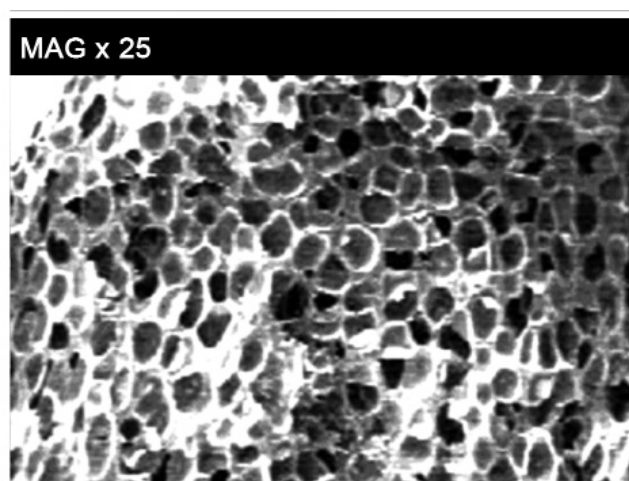
برای دستیابی به درجه انبساط بیشتر، سطح یکنواخت‌تر و توزیع همگن‌تر سلولها از کالیبره کننده خلأ برای سرمایش اسفنجها استفاده شد. پس از عبور از کالیبره کننده خلأ با سرعت بهینه ۱/۵ m/min، درصد انبساط نمونه‌ها بررسی شد. این نتایج برای نمونه‌های A^۳ و C^۲، که کمترین چگالی را در سرمایش هوا داشته‌اند، در جدول ۵ درج شده است.

بررسی شکل‌شناسی اسفنجها با SEM

ابتدا نمونه‌های اسفنجی در نیتروژن مایع قرار گرفتند، پس از خروج از



شکل ۱۲ تصویر SEM سطح شکست نمونه C^۲ (سرمایش در کالیبره کننده خلأ).



شکل ۱۰ تصویر SEM سطح شکست نمونه C^۲ (سرمایش در هوا).

نتیجه‌گیری

انبساط و نایکنواختی سطح اسفنج می‌شود. بررسی اثر غلظت ADCA، کلسیم کربنات و روی استتارات نشان می‌دهد که غلظت بهینه برای هر سه جزء ۱ phr است، در این غلظتها اسفنجهایی با اندازه سلول یکنواخت و چگالی کم تولید می‌شود. با بررسی چگالی مذاب و جامد اسفنجها مشخص شد که چگالی مذاب همواره کمتر از چگالی جامد است، این امر نشانگر از بین رفتن برخی از سلولها پس از انجماد اسفنج است و به لزوم شبکه‌ای کردن مذاب پلیمر پیش از انبساط برای دستیابی به درصدهای انبساط بیشتر تأکید دارد.

در این پژوهش، بررسی فرایند تولید اسفنج پلی اتیلن به روش اکستروژن نشان می‌دهد که تولید اسفنجهایی با چگالی حدود 0.2 g/cm^3 به وسیله اکسترودرهای معمولی پلی‌اولفینها و عوامل پف‌زای شیمیایی بدون نیاز به شبکه‌ای کردن تنها با طراحی مناسب حدیده و کالیبره‌کننده مناسب امکان‌پذیر است. بررسی اثر زاویه همگرایی حدیده نشان می‌دهد که افزایش زاویه همگرایی از 30° به 60° درجه منجر به کاهش درصد

مراجع

1. Ramesh N.S. and Georgel L., Method for Making Oriented Polyethylene Foam and Foam Produced thereby, *US Pat. 6,245,266*, Jun 12, 2001.
2. Park C.B. and Cheong L.K., A Study of Cell Nucleation in the Extrusion of Polypropylene Foam, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1-10, 1997.
3. Cardoso E.C.L., Lugao A.B., Andrade L.G. and Silva E., Crosslinked Polyethylene Foams, via EB Radiation, *Radiat. Phys. Chem.*, **52**, 197-200, 1998.
4. Gabriele M.C., High Melt Strength PP Permits Foam Sheet Extrusion, *Plast. Technol.*, **36**, 27, 1990.
5. Prasad A. and Shanker M., Quantitative Analysis of Azodicarbonamide a Chemical Blowing Agent for Foamed Plastics by Differential Scanning Calorimeter, *Cell. Polym.*, **18**, 35-51, 1999.
6. Almanza O., Rodriguez-Perez M.A. and de Saja J.A., The Microstructure of Polyethylene Foams Produced by a Nitrogen Solution Process, *Polymer*, **42**, 7117-7126, 2001.
7. Lee S.T. and Ramesh N.S., Expandable Composition, Blowing Agent, and Process for Extruded Thermoplastic Foams, *US Pat. 6,872,757*, March 29, 2005.
8. Chaudhary B.I. and Eschenlauer G., Closed Cell Low Density Ethylenic Polymer Foam Produced with Inorganic Halogen-free Blowing Agents, *US Pat. 5,554,661*, Sept. 10, 1996.
9. Barsema J.N., Bostoen C.L. and Jansen R.H.S., Analysis of Cell-stabilizing Additives in Low-density Polyethylene Foams Using Low-frequency Dielectric Spectroscopy, *Macromolecules*, **36**, 6817-6823, 2003.
10. Han C.D. and Ma C.Y., Foam Extrusion Characteristics of Thermoplastic Resin with Fluorocarbon Blowing Agent in Low Density Polyethylene Foam Extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2961-2982, 1983.