

微孔塑料的成型原理、制备和最新发展

李洪春 张广成 顾军渭 陈 挺 刘铁民

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要 主要介绍微孔塑料的概念、发泡原理、发展简史和热诱导相分离法、单体聚合反应法、超饱和气体法、压缩流体反溶剂沉淀法四种常用的制备技术,并详细综述了国外在微孔复合材料、微孔生物医学材料、微孔橡胶材料和其它方面的最新发展动态及应用。

关键词 微孔塑料 超临界 CO_2 成型原理 制备 发展

微孔塑料(MCP)是指泡孔尺寸小于 $100\ \mu\text{m}$ 且泡孔均匀的发泡塑料^[1]。1981 年美国麻省理工学院首先提出了微孔塑料的概念和制备方法。其设计思想主要有两点:(1)当发泡塑料中泡沫微孔尺寸小于材料内部的缺陷时,泡沫微孔的存在将不会降低材料的强度;(2)由于微孔的存在使材料中原有的裂纹尖端钝化,有利于阻止裂纹在应力作用下扩展,从而改善材料的力学性能。

与未发泡塑料相比,微孔塑料的密度下降 5%~95%,缺口冲击强度比未发泡塑料高 5 倍^[2],刚性质量比比未发泡塑料高 3~5 倍^[3],疲劳寿命比未发泡塑料高 5 倍^[4],热稳定性高,介电常数小,热导率更低^[5]。而且由于微孔的存在,起到了类似橡胶颗粒增韧塑料的效果,使其许多力学性能优于普通发泡和未发泡塑料;同时在生产过程中,未使用化学和氯、氟烃等发泡剂,无环境污染的问题。在建筑、航空、汽车和生物医学等行业有着广阔的应用前景,因此被认为是一种新型绿色材料。

1 成型原理

微孔塑料的形成条件是^[6]:要有很高的泡孔成核速率(是传统发泡工艺的数十倍),而且成核速率要大大高于发泡剂扩散进泡孔的速率(即泡孔增长速率)。在这种条件下,泡孔开始增长之前会产生大量的泡核,而且泡核尺寸不会很大,当气体扩散成为发泡过程的主导时,所有泡核以几乎相同的速率同时开始增长,这样就得到了泡孔分布均匀、尺寸均匀的微孔塑料。

微孔塑料发泡过程一般可以分为 3 个过程,即聚合物/气体均相体系的形成、气泡成核、泡孔的长大和控制。首先是聚合物/气体均相体系的形成,气体必须通过机械混合或者渗透作用扩散到聚合物中并达到热力学平衡,形成均相体系;然后,突然降低压力或升高温度,聚合物/气体均相体系会在热力学不稳定作用下成核,并随着体系内的过饱和气体不断扩散进入泡核,泡孔逐渐长大,直到气泡内的气体最终压力等于泡孔表面张力和粘弹性聚合物的应力时停止生长;最后冷却定型得到所需的泡孔结构。

2 发展简史

微孔塑料最早源于 Eastman Kodak 公司提出的一个论题^[7]:如何使 Eastman Kodak 公司在保证制品的物理力学性

能和外观不变差的基础上,通过减少生产原料的使用量来降低生产成本?随后通过美国 MIT-工业聚合物加工项目的资助,麻省理工学院最先开始了这种新型材料的研究,并将其最终扩大到工业化规模。

麻省理工学院的 Suh 教授领导的小组在 20 世纪 80 年代初选择聚苯乙烯(PS)作为基材进行微孔塑料的研究,因为 PS 的常规发泡已非常成功和成熟,对 PS 材料的性能研究也比较清楚。Suh 领导的小组首先以 CO_2 和 N_2 作发泡剂,成功研制了 PS 微孔塑料,随后 J. R. Youn 等^[8]建立了热固性树脂的泡孔成核和增长的模型。C. B. Park 研究了微孔塑料制品的连续挤出,特别是在一个可接受的生产速率下气体的溶解状况和将快速压力降喷嘴作为成核设备使用的情况。S. Cha 研究了应用超临界流体,特别是超临界 CO_2 ,使气体快速溶解,增加溶解量来产生“超”微孔塑料制品,使泡孔密度从 10^9 个/ cm^3 增加到 10^{15} 个/ cm^3 。基于随着溶解气体浓度增加,玻璃化转变温度将下降这一事实,Pham 等成功的进行了常温发泡。Tate 研究了用不相容的聚合物共混来生产开孔微孔塑料制品。Jhon 和 Patil 研究用氟聚合物形成微孔塑料。在 Herrmann 等的共同努力下,微孔塑料连续生产设备也在麻省理工学院设计出来。

1995 年 Texel 公司取得了麻省理工学院关于微孔塑料的独家专利,开始了工业化规模生产,并推出了 MuCellTM 发泡技术,开辟了微孔塑料生产的新途径。

3 微孔塑料的制备技术

目前,微孔塑料的制备技术主要有以下四种^[9,10]。

3.1 热诱导相分离法

热诱导相分离法出现得较早,它首先将聚合物溶于溶剂中,然后升高温度使溶液形成均相体系,再迅速降温,使体系发生相分离,从而得到带有微孔结构的聚合物,最后通过升华、干燥或超临界萃取的方法将溶剂与聚合物分开。这种制备方法主要利用聚合物-溶剂体系相容性对于温度的依赖性加以实现,但往往聚合物和溶剂形成均相体系是一个困难且耗时的过程,且该方法操作较复杂,而且由于温度的骤然降低,加上溶剂的分离,会使泡孔内的气压迅速降低导致泡

孔塌陷。因此这种制备方法前景不是很好。

3.2 单体聚合反应法

单体聚合反应法是通过利用微乳液稳定有序的微观结构,将聚合单体分散在微乳液中进行聚合,从而得到微孔泡沫固体材料。这种方法制取的微孔结构比较均匀。研究显示,聚合物的泡孔结构和体系中的含水量有密切的关系。当水的质量分数小于20%时会形成闭孔结构;当水的质量分数在20%~80%时会形成开孔结构,而且水的含量越高,泡孔的直径就越大。笔者认为这是因为聚合并不是在水相中进行的,水在乳液中成微球结构,进而形成聚合物中的微孔,因此水的含量越高,泡孔直径会越大;水含量高到一定程度,会使水相成为体系的主体,变成“水包油”,因此会形成通孔。但是,如果各组分之间存在静电作用和位阻效应,那么就会破坏材料的微乳液状态,形成不了均匀的微孔结构。如果那些因素的影响较小,可以通过适当的加快聚合反应速度使反应在相重构之前完成,这样会使问题得以解决。

3.3 超饱和气体法

超饱和气体法的基本过程为:使聚合物在高压(6~30 MPa)下被惰性气体(CO_2 或 N_2 等)所饱和,形成聚合物/气体均相体系,然后升高温度或降低压力,使气体在聚合物中的溶解度降低,利用含有超饱和气体的聚合物的热力学不稳定性促使气泡成核并长大,最后通过降温定型得到微孔塑料。

超饱和气体法按照生产方式可分成两类:间歇法和连续法。间歇法包括两步:第一步,把聚合物放入装有某种惰性气体(常为 CO_2 和 N_2)的压力容器中,使之在足够长的时间内浸润,浸润后的试样移出压力容器,成为超饱和试样。第二步,将超饱和的试样加热到发泡的温度,此温度接近于聚合物的玻璃化转变温度,并保持一定的压力,以使这一阶段中形成的大量气泡不至于直径过大而破裂。由于气体在固态的聚合物中达到超饱和和所需时间较长,因此间歇法的周期较长,不能连续生产,效率很低。在早期微孔塑料的研究中多使用这种方法。20世纪90年代以来,连续挤出法由D. F. Baldwin等^[11]开发成功,大大提高了生产效率。具体的方法是:首先使聚合物在挤出机中熔融,再用高压泵向机筒内注射超临界 CO_2 (或其它惰性气体),利用挤出机良好的混合作用和气体的扩散性,快速形成聚合物/气体均相体系。再使熔体经过特殊的口模,快速降低体系压力,使体系达到超饱和态,引发气泡核的形成。最后通过降低成型口模的温度,抑制泡孔增大,得到微孔塑料。连续挤出法是目前微孔塑料制备方法中的主要研究方向。

3.4 压缩流体反溶剂沉淀法

压缩流体反溶剂沉淀法是以过饱和 CO_2 液体上面的过饱和蒸气为反溶剂,将聚合物溶液通过毛细管喷射进入液态 CO_2 之中,当溶剂与过饱和 CO_2 接触时,由于溶剂对过饱和 CO_2 的吸收而使其体积稀释膨胀,从而改变溶剂与溶质间的作用力、降低溶剂的溶解能力,使溶质过饱和而沉淀析出微孔颗粒。最后经过滤或由过饱和 CO_2 携带出溶剂。研究表

明,通过控制压力、温度、溶液初始浓度及溶剂引入速率等条件,可以控制过饱和度的变化,从而方便地控制成核速率及微孔的尺寸。

在这四种方法中,以第三种方法的应用最为广泛,大部分的研究集中于这种方法,这主要是因为这种方法采用价格便宜及对环境没有污染的 CO_2 或 N_2 作为发泡剂,同时具有很高的成核效率,不需要添加额外的成核剂。

4 微孔塑料的最新发展

微孔塑料凭借其优异的物理、力学性能,在生活、工程领域得到了广泛的应用,一些新的改进技术、新品种,如生物可降解医学材料、聚合物/木纤维复合材料、聚合物纳米复合材料等也开始使用微孔发泡技术。

4.1 微孔复合材料

以前的微孔塑料往往为单一品种树脂制造,这样的微孔塑料性能上往往不能满足工程上的应用,因此仿照普通复合材料的原理,出现了两种树脂或多种树脂混合发泡塑料,制得的微孔塑料能结合各个组分性能上的优点,达到取长补短的效果,以满足工程上耐高温、高强度、高抗冲击等需要。Su Hongliu等^[12]利用聚醚砜和聚苯砜,采用一种两步成型的方法,制得一种平均泡孔尺寸为2~13 μm ,泡孔密度为 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{11}$ 个/ cm^3 ,材料密度为0.35~0.90 g/cm^3 的高性能微孔复合材料。这种微孔复合材料在高的密度下,其压缩弹性模量和强度均比理论预测值高;拉伸弹性模量却和理论值非常吻合。Su Hongliu等^[13]还利用胺基聚砜、聚苯砜和聚苯并咪唑复合制成一种耐高温微孔复合材料。扫描电镜显示,这三种聚合物已经达到分子级的混合,从而产生协同效应,使材料的耐热性、抗氧化性大大改善。这种微孔复合材料的性能和形态与那些单一品种的聚合物微孔塑料相比,最大的区别就是它们的泡孔尺寸通常为双峰分布,平均泡孔尺寸0.2~5 μm ,并且为开孔或者部分开孔结构。

微孔塑料成型用的物理法发泡剂常为 CO_2 或 N_2 等小分子气体,目前常用的发泡剂为超临界流体,如超临界 CO_2 。超临界流体具有类似液体的密度和类似气体的高扩散系数,容易在聚合物中迅速溶解,其自成核能力有利于在发泡初期形成大量的气泡核;而且超临界流体的使用,避免了传统发泡塑料发泡过程中大量使用的对臭氧层有害的氯氟烃和易燃的碳氢化合物,因此采用超临界流体制备微孔塑料符合当前绿色化学的要求。Srinivas Siripurapu等^[14]用超临界 CO_2 作为发泡剂来制取聚偏二氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PVDF/PMMA)微孔复合材料。纯PVDF是一种半结晶材料,挤出发泡成型效果非常不好。研究发现,PMMA的加入,使超临界 CO_2 的溶解度从2.0%增加到6.0%(质量分数),这样随着PMMA含量的增加和 CO_2 浓度的增加,塑化体系粘度减小,塑化程度提高,发泡温度降低,成核点增加,泡孔密度增加,从而制得泡孔均一、泡孔尺寸10 μm 、泡孔密度 1×10^{10} 个/ cm^3 的微孔复合材料。

聚合物纳米复合材料以其独特的力学、热力学、光学、化

学、电磁学等方面的特征,成为当今材料科学的重要研究领域。而聚合物纳米复合材料与微孔发泡连续挤出过程的结合,为微孔发泡提供了一项新的技术。制成的微孔聚合物纳米复合材料比填充了微米级粒子的微孔复合材料有更好的泡孔结构。特别是剥离型聚合物纳米复合材料具有更小的泡孔尺寸和更大的泡孔密度,同时挤出的微孔制品具有非常好的表面特性及更好的阻燃性。Han Xiangmin等^[15]研究了微孔PS/粘土纳米复合材料。他们采用超临界CO₂连续挤出发泡,机头温度200℃、螺杆转速10 r/min、CO₂质量分数4%,得到的泡孔结构非常好,只有极少的泡孔合并,泡孔尺寸4.9 μm,泡孔密度11×10⁹个/cm³;并且制品表面非常平整光滑。他们的研究还表明,泡孔密度会随粘土含量的增加和降压速率的增加而呈线性增加。而在粘土含量较低,降压速率较低时,泡孔直径随粘土含量的增加和降压速率的增加而迅速降低,但当粘土含量和降压速率大到一定程度时,泡孔直径几乎不再变化。另外,随温度的升高,粘土含量低的聚合物的泡孔密度降低,粘土含量高的聚合物的泡孔密度几乎不变,但质量密度都降低。

聚合物纳米复合材料中,球形的纳米填充颗粒因其极其微小的尺寸和较大的比表面积使制得的微孔塑料有更小的泡孔尺寸和更大的泡孔密度。如果把球形纳米颗粒换成圆柱形的纳米级填充物如木纤维和碳纳米纤维,不仅能获得良好的成核效果和均匀的泡孔尺寸,而且能提高材料的物理、力学性能。

K. B. Andrzej等^[16]利用木纤维作为聚合物基体的增强纤维,制成一种具有独特性能的新型微孔复合材料。研究中以PP/木纤维微孔复合材料为例,研究了纤维类型(硬的和软的)、发泡剂类型(吸热型、放热型和复合型)对复合材料密度、物理力学性能及表面粗糙度、泡孔形态的影响。研究表明,放热型发泡剂的使用,会使泡孔尺寸均一,分布均匀,同时使密度减小了30%,达到0.74 g/cm³。吸热型发泡剂的使用,会使材料表面的粗糙程度比未发泡时减小70%。同时化学发泡剂的加入会减少复合材料的吸水 and 膨胀。另外,马来酸酐/聚丙烯(MAH/PP)共聚物被使用以进一步提高这种微孔复合材料的力学性能。

Shen Jiong等^[17]用碳纳米纤维(CNFs)作为成核剂,采用超临界CO₂来生产PS/CNFs微孔复合材料。研究表明,CNFs因具有均一的分布、良好的表面及几何弯曲特性,所以与纳米粘土和单壁碳纳米管相比,有更高的成核效率,也会使泡孔尺寸分布更加均匀。加入质量分数0.3%的CNFs,泡孔密度会从8.23×10⁷个/cm³增加到1.07×10⁹个/cm³,泡孔尺寸从20 μm减小到9.02 μm;如果CNFs质量分数增加到1%,泡孔密度会增加到2.61×10⁹个/cm³,泡孔尺寸减小到6.2 μm;如果CNFs质量分数增加到1.5%,泡孔密度会增加到4.59×10⁹个/cm³,泡孔尺寸减小到4.82 μm。

4.2 微孔生物医学材料

发泡材料因其多孔渗水和透气性而在生物医学工程中

的应用非常广泛。而微孔发泡材料因其更加微小的泡孔尺寸,使其更加适用于生物细胞(如造骨细胞)的成活和生长,达到生物分子级的相容。如果材料是可降解生物材料,制成的微孔发泡材料也可以用来包覆药物,使药物在体内的分布和释放更加均匀;还可以制成可降解的医学材料,不仅无毒,而且多孔透气,使其应用在人体上比起传统的生物医学材料更加舒适和安全。

G. Akay等^[18]通过高内相乳液(HIPE)聚合,并用羟磷灰石(主要的骨盐)来改性,制成一种新颖、均一微孔结构的微孔聚合物材料——PolyHIPE Polymer (PHP)。这种材料孔隙率达90%,而且非常适合支撑体外造骨细胞生长及骨骼的形成。这是因为这种多孔聚合物和造骨细胞是相容的,并且造骨细胞能在聚合物表面形成多细胞层,并且在35天后居然达到了1.4 mm厚。同时实验中还发现,造骨细胞在不同泡孔尺寸的泡沫材料上的生长效果是不同的,当泡孔尺寸为100 μm时,造骨细胞渗透进入聚合物生长的速度明显高于其它泡孔尺寸的聚合物。

Yoon-Sung Nam等^[19]利用热致相分离技术(TIPS)制作多孔渗水的生物医学材料。这种微孔材料的原料为聚乳酸和它的D-乳酸的共聚物,或者和乙酸的共聚物。平均泡孔尺寸为1~30 μm,这主要与聚合物的类型及浓度、晶粒长大条件、溶剂成分、添加剂的种类和工艺参数有关;实验中还加入聚丙二醇与环氧乙烷的加聚物(聚醚)作为表面活性剂,来控制泡孔尺寸和形态。制成的微孔材料主要用于药物控制释放。

Lakhwant Singh等^[20]用超临界CO₂作发泡剂,丙交酯与乙二醇的投料比率为85:15,采用加压的办法来生产多孔渗水的(丙交酯/乙二醇)共聚物(PLGA)微孔材料。这种微孔材料的密度为0.107~0.232 g/cm³,显示出了明显的泡孔相连续性,且孔隙率高达89%、泡孔尺寸为30~100 μm。而且它能降解成乳酸,对身体无害,因此是一种理想的生物降解材料,可用来制成再生棉纱。研究中还通过吸附试验,研究了不同的压力条件下,CO₂在PLGA中的浸入速率和浓度;同时也研究了渗透压力和温度对泡孔尺寸和材料密度的影响。

4.3 微孔橡胶材料

传统的橡胶发泡材料使用的发泡剂为化学发泡剂,化学发泡剂发泡虽然在工艺上比较容易实现,发泡效果也比较好,但其缺点也很明显,主要是分解后的残留物全部留在聚合物体系之中,且分解的气体中常混有毒气体,气味也难闻。另外,橡胶发泡材料因其强度、刚度较差,不常用于工程领域,而常用于体育器材、汽车和生物医学中,因以上缺点使其应用受到限制。超临界流体的出现使这一问题得以解决。M. A. Jacobs等^[21]利用超临界CO₂作为发泡剂制成了一种新颖的软橡胶例如(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)开孔泡沫材料。实验中发现,吸附压力、温度和减压时间决定了泡孔尺寸和材料密度,298 K时,平均泡孔尺寸为17 μm;323 K时平均泡孔尺寸为7 μm。吸附压力增大,并快速释放,且

温度越高时,泡孔越小,但在材料熔点之上发泡时,容易出现泡孔塌陷。这种材料常被用作运动设备减震材料、绝缘材料和药物释放材料等。

橡胶发泡材料虽然广泛用于电子电器、汽车、鞋业、运动器械、家具等诸多领域,但也存在模量过低、尺寸稳定性很差等缺点。若加入短纤维制成复合微孔橡胶材料,短纤维的加入在一定程度上起到了承载应力、使应力转向、阻止裂纹扩展的作用,进一步增大了橡胶发泡复合材料泡壁的刚度,从而使橡胶微孔材料的力学性能得以改善。Lin Gui 等^[22]利用短纤维来增强制成一种短纤维/橡胶发泡复合材料。这种复合材料的纤维质量分数为 20%,平均泡孔直径为 100 μm ,密度为 0.67 g/cm^3 。实验主要研究了未填充、用预处理过的短纤维增强和未处理的短纤维增强的三组微孔橡胶材料样品的微观结构和力学性能。通过扫描电镜和力学性能测试,预处理和未处理的短纤维在复合材料中的双向分布都是非常均匀的,使用预处理剂预处理过的短纤维和橡胶基体有更好的粘附性,对微孔橡胶的力学性能的增强效果最好。

4.4 其它

微孔塑料除了以上各种新的品种和应用,在其它领域还有很多特殊用途。

D. P. Manning 等^[23]发现微孔聚氨酯(PUR)例如 T66/103(简称 T66)是应用在光滑地板表面的最好的防滑材料。实验中采用 8 个牵引试验和移动探测设备来进一步证明 T66 是一种潮湿地面上用的超级防滑材料。通过测试表明,T66 被磨损之后,其表面的粗糙程度对防滑有重要贡献,为此试验人员通过比较 T66 和其它五种具有同样性质的微孔橡胶样品,发现在通过用水或者用水和润湿剂润湿的地面上的平均摩擦系数,T66 都要高于其它样品。实验中还发现,6 mm 厚的 T66 比 12 mm 厚的 T66 有更高的摩擦系数。

Laurence Moine 等^[24]首先通过合成高浓度乳液来合成“支架”,然后在表面聚合异丁烯酸酯制成一种微孔 Poly-HIPE 微粒。这种微粒的泡孔平均尺寸为 6 ~7 μm ,同时孔壁上还有一些小孔,平均尺寸为 1.2 ~1.4 μm ,这种官能结构对胺具有高亲和性,使其能在很短的时期内清除胺,因此常被用作胺净化剂。

Dai Xinhua 等^[25]用超临界 CO_2 作发泡剂生产出一种绿色高效的 PUR 微孔薄膜。泡孔分布非常均一,泡孔尺寸小

于 18 μm ,且尺寸和形态很容易通过改变加工参数来控制。这种特殊泡孔结构和形态的 PUR 微孔薄膜,其阻尼减震性能被大大改善,并在 63 Hz 有一个极大值, $\tan \delta = 3.88$ 。

5 结语

微孔发泡技术的研究涉及多个学科,因此具有广阔的理论研究前景。微孔塑料具有的优异性能,使其有广泛的应用范围和经济价值。但是我国对这项技术的研究尚处于起步阶段,只有华南理工大学等少数单位对此作了较为详细的研究,与国外相比,差距较大,特别是离产业化还相距甚远,因此还需要在此方面做很多基础性的工作,并促进产业化的尽快发展。

参考文献

- Okamoto K T. 微孔塑料成型技术. 张玉霞译. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- Colton J S, et al. Polym Eng Sci, 1987, 27(7): 500
- Baldwin D F, et al. SPEANTEC Tech Papers, 1992, 38: 1503
- Sleer K A, et al. Cellular Polymers, 1992, 38: 93
- Park C B, et al. Polym Eng Sci, 1995, 35(10): 432
- 张玉霞,等. 现代塑料加工应用, 2002, 14(2): 21
- Stvenson J F. 聚合物成型加工新技术. 刘延华等译. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- Youn J R, et al. Polym Compos, 1985, 6: 175
- 朱文利,等. 塑料, 2004, 33(2): 53
- 孙洲渝,等. 中国塑料, 2001, 15(7): 7
- Baldwin D F, et al. Polym Eng Sci, 1996, 36(10): 1425
- Su Hongliu, et al. European Polymer Journal, 2002, 38: 2373
- Su Hongliu, et al. Polymer, 2005, 46: 6623
- Srinivas Siripurapu, et al. Polymer, 2002, 43: 5511
- Han Xiangmin, et al. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(6): 1261
- Andrzej K B, et al. Composites: Part A, 2005, 36(1): 10
- Shen Jiong, et al. Polymer, 2005, 46: 5218
- Akay G, et al. Biomaterials, 2004, 25: 3991
- Yoon Sung Nam, et al. Biomaterials, 1999, 20: 1783
- Lakhwant Singh, et al. Ratner Biomaterials, 2004, 25: 2611
- Jacobs M A, et al. Polymer, 2004, 45: 7539
- Lin Gui, et al. European Polymer Journal, 2004, 40: 1733
- Manning D P, et al. Safety Science, 1994, 18(1): 45
- Laurence Moine, et al. Tetrahedron Letters, 2003, 44: 7813
- Dai Xinhua, et al. J of Supercritical Fluids, 2005, 33: 259

FOAMING PRINCIPLE, PREPARATION AND RECENT RESEARCH PROGRESS OF MICROCELLULAR PLASTIC

Li Hongchun, Zhang Guangcheng, Gu Junwei, Chen Ting, Liu Tiemin

(The Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The conception, foaming principle, phylogeny and four preparation method including thermally induced phase separation, monomer polymerization reaction, gas supersaturation and precipitation with a compressed fluid antisolvent of microcellular plastic were summarized. The current abroad research progress and application of microcellular composites, microcellular polymer which was applied in vitro tissue engineering and microcellular rubber were also introduced.

KEYWORDS microcellular plastic, supercritical CO_2 , foaming principle, preparation, research progress