

St/交联剂乳液共聚包覆硬脂酸改性碳酸钙颗粒的研究*

刘文芳 郭朝霞 于建**

(清华大学化工系高分子研究所 材料科学与工程研究院 北京 100084)

摘 要 在硬脂酸改性的纳米碳酸钙存在下,通过苯乙烯(St)与多乙烯基单体的乳液共聚合,制备了以纳米碳酸钙为核,以交联聚苯乙烯(PS)为壳的交联型 PS/碳酸钙复合纳米粒子.研究了多乙烯基单体的种类和用量以及碳酸钙的用量对聚合反应以及包覆的影响.结果表明,多乙烯基单体以及碳酸钙的引入会使聚合反应速率有不同程度的降低;使用 1%~5% 的 TMPTMA 或 DVB,可实现 PS 对碳酸钙颗粒的牢固包覆,不可抽提的 PS 达 94% 以上;当碳酸钙用量改变时,需要适当调整乳化剂和多乙烯基单体的用量;IR 和 TGA 的结果表明,随着碳酸钙用量增加,产物中的碳酸钙含量也相应增加;TEM 照片和计算结果显示,当碳酸钙用量为 14.8% 时,绝大部分碳酸钙颗粒被包覆,且基本上每个乳胶粒中包覆一个碳酸钙颗粒,复合粒子具有清晰的核壳结构,壳层厚度约为 10 nm,而当碳酸钙用量增加到 29.3% 和 58.7% 时,壳层厚度减小,并且出现较多裸露的碳酸钙颗粒.

关键词 交联聚苯乙烯, 纳米碳酸钙, 包覆, 乳液聚合

随着纳米技术的发展,聚合物包覆改性纳米颗粒的研究日益受到重视^[1],过去,人们采用聚合物包覆法对碳酸钙表面改性的工作主要是针对微米和亚微米级的碳酸钙颗粒,例如有人用无皂乳液聚合的方法在碳酸钙颗粒表面直接包覆聚甲基丙烯酸甲酯^[2]和聚苯乙烯(PS)^[3];也有人先用钛酸酯偶联剂^[4]或者硬脂酸^[5]处理碳酸钙颗粒,再用乳液聚合的方法在其表面包覆 PS.在这些工作中,聚合物主要依靠物理吸附作用包覆在碳酸钙颗粒表面,在某些应用场合(比如遇到聚合物的良溶剂或者高温的场合)容易脱附. Bourgeat-Lami^[6]曾提出,实现牢固包覆的途径有两种,一种是使用带双键或者引发基团的偶联剂预处理无机粉体,另一种是使用少量交联剂.戚栋明等^[7]先用环氧型硅烷偶联剂处理氧化硅颗粒,再与偶氮二氰基戊酸发生缩合反应而锚固上偶氮引发剂,引发甲基丙烯酸甲酯的乳液聚合,接枝效率为 36%. Bourgeat-Lami 等^[8]用带双键的硅烷偶联剂 3-甲基丙烯酸氧基丙基三甲氧基硅烷预处理纳米氧化硅,通过聚丙烯酸乙酯的乳液聚合,实现了对氧化硅颗粒的牢固包覆,接枝效率为 48%. 本课题组用类似的方法实现了 PS 对纳米碳酸钙颗粒的牢固包覆,用二甲苯抽提时只有 4% 的聚合物被抽提下来^[9].与表面接枝的方法相比,采用后一种方

法,即交联法的文献报道则比较少. Huang^[10]曾在用水溶性单体丙烯酰胺的反相乳液聚合包覆氧化铁颗粒的工作中使用了少量水溶性交联剂(乙烯基双丙烯酰胺), Park 等^[11]用类似的方法包覆氧化铝和氧化硅颗粒; Hagi 和 Oonaka^[12]先用十八烷三乙氧基硅烷对铁酸盐颗粒进行表面预处理,再与苯乙烯、二乙烯基苯(DVB)以及过氧化二苯甲酰混合后通过本体聚合来实现包覆; Oyama 等^[13]在氧化硅颗粒表面涂一层氢氧化铝后再用乙烯基的偶联剂处理,接着在矿物油中实施 DVB 的聚合,属于接枝法与交联法的并用.但以上工作主要是针对微米或者亚微米级的无机物颗粒,通过乳液聚合制备具有纳米尺寸 of 交联型复合粒子的研究报道甚少.交联型的复合粒子具有更好的耐热、耐溶剂性、抗破坏能力以及分散性,并且,本课题组的研究表明,这种粒子还可以进一步用来制备互穿网络聚合物/无机物复合材料或者聚合物纳米空心球.

本文利用乳液聚合的方法,通过在聚合体系中加入少量多乙烯基单体三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)和 DVB 作为交联剂,成功制备了以硬脂酸改性的纳米碳酸钙为核,以交联 PS 为壳的复合型纳米粒子.研究了多乙烯基单体对聚合反应动力学的影响,以及多乙烯基单体的种类

和用量、碳酸钙的用量对包覆的影响,并利用索式抽提、FT-IR、TGA、TEM 等手段对产物进行了表征.

1 实验部分

1.1 实验原料

硬脂酸改性的纳米碳酸钙颗粒由内蒙乌海市蒙西高新材料股份有限公司提供,其平均粒径为 40 nm,比表面积为 $44 \text{ m}^2/\text{g}$,密度为 2.6 g/cm^3 ,表面硬脂酸含量约为 7% (相对于碳酸钙的质量). 苯乙烯(St)由北京益利精细化学品有限公司生产,分析纯,经减压蒸馏后使用;TMPTMA,市售,直接使用;DVB 由中国医药(集团)上海化工公司生产,化学纯,直接使用;偶氮二异丁腈(AIBN)由武汉盛世精细化学品有限公司生产,化学纯,用乙醇重结晶后使用;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为太原日用化学品公司出产的工业品,直接使用;聚氧乙烯辛基酚醚(OP-10)购自天津韦斯试剂公司,直接使用.

1.2 乳液聚合

在装有机机械搅拌、回流冷凝管、氮气保护及温度计的四口瓶中加入去离子水和乳化剂,水浴加热至 60°C ,搅拌使其溶解.将所定量的碳酸钙颗粒加入单体中超声 10 min,再加入引发剂 AIBN,搅拌使其溶解.将上述含有粉体、引发剂和单体的混合物加入乳化剂水溶液中乳化 20 min 后,升温至 80°C 保温 1.5 h,再升至 90°C 保温 0.5 h 后停止反应.基本配方中 St 为 100% (质量百分数,下同),TMPTMA 或 DVB 为 5%,碳酸钙为 14.8%,CTAB 为 5%,OP-10 为 0.7%,AIBN 为 0.7%,去离子水为 440%.

1.3 表征

单体转化率采用重量法测定,公式如下:

$$\text{单体转化率}(\%) = \frac{\text{实际固体含量}(\%) - \text{不参加反应的固体含量}(\%)}{\text{单体投料量}(\%)} \times 100 \quad (1)$$

红外(FTIR)测试采用 Nicolet 560 型红外光谱仪用 KBr 压片的方法测定.热重分析(TGA)采用 TA2050 型热重分析仪在氮气环境下进行,温度由室温升至 500°C ,加热速度为 20 K/min .粒子的形态用 CM120 型透射电子显微镜(TEM)观察,取少量稀释后的样品滴在覆有碳膜的铜网上,待溶剂挥发后观察.乳胶粒的平均直径用英国 Malvern 公

司生产的 Zetasizer 3000 型激光粒度仪测定.收率的计算,取一部分乳液产品用热乙醇破乳,然后用热水反复洗涤 5 遍,在 80°C 鼓风烘箱内烘至恒重后计算收率.计算公式如下:

$$\text{收率}(\%) = \frac{\text{产物总重}}{\text{单体总重} + \text{无机粉体加料量}} \times 100 \quad (2)$$

不可抽提的 PS 是指抽提样品中不能被抽提下来的 PS 的质量百分数,该值可作为复合粒子中聚合物壳层交联程度的表征.取 1 g 左右干燥产物研磨后用二甲苯作溶剂索氏抽提 12 h,待溶剂挥发后根据抽提前后重量差计算不可抽提的 PS.计算公式如下:

$$\text{不可抽提的 PS}(\%) = \frac{\text{抽提样品中未被抽提下来的的质量}}{\text{抽提前样品中的 PS 的质量}} \times 100 \quad (3)$$

1.4 平均每个乳胶粒中包覆的碳酸钙颗粒数的计算

定义平均每个乳胶粒中包覆的碳酸钙颗粒数为 N_a , N_a 可通过计算碳酸钙颗粒的数目与乳胶粒总数的比值得到.假定碳酸钙颗粒为球形,并且没有纯聚合物乳胶粒的存在,则 N_a 可作为碳酸钙颗粒的平均直径 $D_p(\text{CaCO}_3)$ 和复合粒子的平均直径 $D_p(\text{composite})$ 的函数通过下面公式来求取^[14]:

$$N_a = \frac{1}{(d_{\text{CaCO}_3} \times w + 1)} \times \left[\frac{D_p(\text{composite})}{D_p(\text{CaCO}_3)} \right]^3 \quad (4)$$

其中, w 是生成的聚合物与碳酸钙的重量比, d_{CaCO_3} 是碳酸钙的密度,为 2.6 g/cm^3 ,PS 的密度可近似为 1. N_a 小于 1,说明体系中存在纯聚合物乳胶粒; N_a 大于 1,则表示理论上每个乳胶粒内包覆不止一个碳酸钙颗粒.

2 结果与讨论

2.1 交联剂对聚合反应动力学的影响

在硬脂酸改性的纳米碳酸钙存在条件下,从动力学角度考察了作为交联剂的两种多乙烯基单体对 St 乳液聚合体系的影响,结果如图 1 所示.当添加质量分数为 5% (0.6 mol%) 的 TMPTMA 时,反应的动力学曲线在形状上与不加交联剂时的体系非常接近,但聚合速率有轻微的降低;换用 5% (4 mol%) 的 DVB 时,聚合速率有明显的降低.

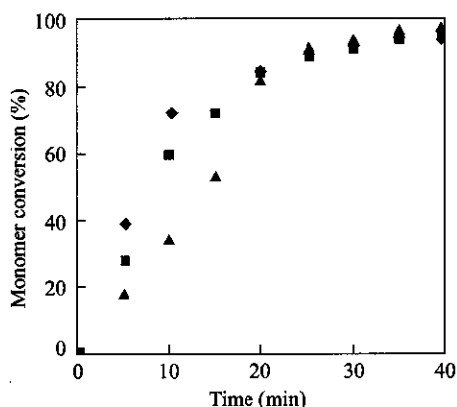


Fig. 1 Kinetic curves for the emulsion polymerization of styrene in the presence of CaCO_3

◆ Without crosslinkers; ■ With 5 wt% TMPTMA; ▲ With 5 wt% DVB

引入交联单体后聚合速率的降低是由交联反应中乳胶粒内部单体浓度的降低造成的.在交联乳液聚合中,乳胶粒内平衡单体的浓度取决于聚合物的交联密度^[15],Tobita^[16]在研究交联乳液聚合的动力学时指出,由于网络收缩而引起的弹性自由能增加,导致交联体系相对于线性聚合体系的粒子内单体浓度降低,聚合速率因而降低,并且,随着多乙烯基单体的摩尔数增加,这一趋势会加著.DVB的摩尔质量(131)比TMPTMA(932)小得多,单位质量所含官能团的摩尔数是TMPTMA的4.7倍,因此,在质量分数相同的情况下,前者导致更大的交联密度,聚合速率的降低也就更为明显.这就说明,即使在St和少量交联剂的交联乳液共聚体系中引入了表面有机化的碳酸钙颗粒,聚合反应的动力学仍然符合一般的交联乳液聚合规律,即与线形体系(指不含交联剂的体系)相比,聚合速率降低.但这并不意味着碳酸钙对聚

合反应的动力学没有影响.在以前的研究^[17,18]中,曾表明这种表面经过硬脂酸处理的碳酸钙颗粒对St和少量硅烷类交联剂的交联乳液共聚体系具有一定程度的阻聚作用^[17],而从图1中可以看到,在考察范围内,交联PS/碳酸钙体系的单体转化率达到最大值所需要的时间为40 min,与添加同种以及同等质量分数交联单体的交联PS/氧化硅体系^[18]相比,延长了5 min,说明在同一乳液聚合体系中,含有碳酸钙颗粒的体系的反应速率低于含有氧化硅颗粒的体系.由此可见,无机物颗粒的种类以及交联单体的添加与否,均会对St的乳液聚合动力学产生不同的影响,最后得到的动力学曲线实际上为二者协同作用的结果.

2.2 交联剂对收率和交联程度的影响

在硬脂酸改性的纳米碳酸钙存在条件下,在St乳液聚合体系中添加不同种类和用量的交联剂,考察交联剂对产物收率和不可抽提的PS值的影响,结果列于表1.如表1所示,随着交联剂的用量增加,不可抽提的PS增加,当交联剂的质量分数为0.5%时,DVB体系具有比TMPTMA体系更高的交联程度,当交联剂的用量增加到1%时,不可抽提的PS均可达到94%,当交联剂的用量进一步增加到5%时,不可抽提的PS分别达到99%和100%,意味着基本上没有PS被溶剂抽走,PS在碳酸钙颗粒的表面形成了一个交联程度高达100%的网络结构.从收率角度来看,交联剂的用量较小(低于0.5%)时,TMPTMA与DVB两体系的收率都在85%左右,相差不大;随着交联剂的用量增加,TMPTMA体系的收率有下降的趋势,而DVB体系的收率无明显变化,这可能是由于TMPTMA具有较大水溶性的缘故.

Table 1 The results for different crosslinkers in the presence of CaCO_3

Amount of crosslinker (wt%)	TMPTMA			DVB		
	Entry	Yield (%)	Unextractable PS (%)	Entry	Yield (%)	Unextractable PS (%)
0.1	ST-1	86	34	SD-1	83	30
0.5	ST-2	88	55	SD-2	88	83
1	ST-3	79	94	SD-3	86	94
5	ST-4	76	99	SD-4	86	100

2.3 碳酸钙的添加量对收率和交联程度的影响

在以TMPTMA为交联剂的条件下,考察了碳酸钙用量的影响,结果如表2所示.从表2的数据可以看出,在14.8%的碳酸钙颗粒存在下,无论使用1%还是5%的TMPTMA,都能获得比较好的

交联效果,不可抽提的PS都在90%以上;但当碳酸钙的用量增加至59.2%时,这时如果仍然只用1%的TMPTMA,用二甲苯抽提之后只有58%的PS剩下,如果将TMPTMA的用量增加到5%,不可抽提的PS量可提高到93%,但前提是需要有碳

酸钙的用量加大的同时增加乳化剂的用量,否则在聚合过程中会有大量凝胶(结块)产生,收率和不可抽提的 PS 量都会非常低(分别为 37% 和 53%).这说明当碳酸钙的用量增加时,除了应适当增加多乙烯基单体的用量以保证交联效果以外,还应根据情况适当增加乳化剂的用量以保证聚合体系的稳定,因为在不增加乳化剂用量的情况下,碳酸钙的用量过大可能会导致乳液体系的不稳定,在聚合过程中出现大量结块.另外,应当指出的是,当碳酸钙用量增加时,尽管增加了乳化剂 CTAB 的用量,乳液聚合过程中也并没有观察到凝胶的产生,收率仍然有明显的降低,ST-5 和 ST-8 的收率均只有 66%,这与碳酸钙颗粒具有一定制聚作用有关^[17].

Table 2 The results for different amounts of CaCO_3

Entry	Amount of TMPTMA (wt%)	Amount of CaCO_3 (wt%)	Amount of CTAB (wt%)	Yield (%)	Unextractable PS(%)
ST-3	1	14.8	5.1	79	94
ST-5	1	59.2	5.9	66	58
ST-4	5	14.8	5.1	76	99
ST-6	5	29.6	5.1	75	81
ST-7	5	59.2	5.1	37	53
ST-8	5	59.2	5.9	66	93

2.4 FT-IR 和 TGA

图 2 和图 3 为复合粒子经过抽提后的红外谱图.由图 2 可知,与包覆前的碳酸钙相比,包覆后的样品 ST-4 和 SD-4 均在 $3000 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$, 756 cm^{-1} 和 698 cm^{-1} 处出现明显的 PS 的特征吸收峰,说明 PS 的确形成了交联网络结构,牢固包覆在碳酸钙颗粒的表面.与纯 PS 相比,ST-4 在 1730 cm^{-1} 和 1190 cm^{-1} 处出现酯基的特征吸收峰,说明 TMPTMA 组分的存在.SD-4 在 800 cm^{-1} 处出现一个较弱的吸收峰,证明 DVB 的引入.从图 3 中可以看到,随着碳酸钙用量的增加,ST-6 和 ST-7 的红外谱图中 $1400 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 和 875 cm^{-1} 处的吸收明显增加,证明产品中碳酸钙含量也相应增加.这一点通过热重分析进一步得到了验证(图 4),图 4 表明,随着碳酸钙用量从 14.8% 分别增加到 29.6%、58.7%,产品中的碳酸钙含量(相对于 PS)从 19.2% 分别增至 26.3%、38.5%.样品 ST-7 中的实际碳酸钙含量之所以与理论值相差较大,主要是由于在乳化剂含量相同的情况下,碳酸钙投料量的大幅增加导致乳液稳定性下降,生成较多凝胶沉淀,造成碳酸钙大量损失的缘故,这与表 2

中该样品较低的收率是相对应的.

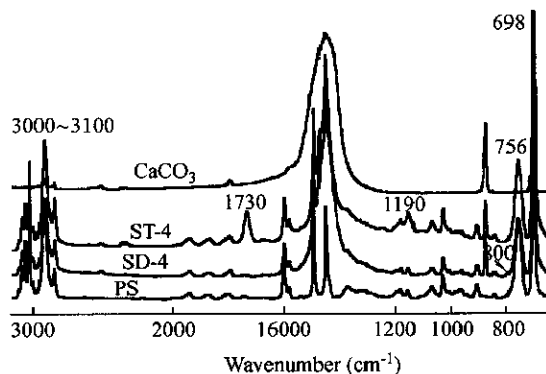


Fig. 2 FT-IR spectra of composite particles with different crosslinkers

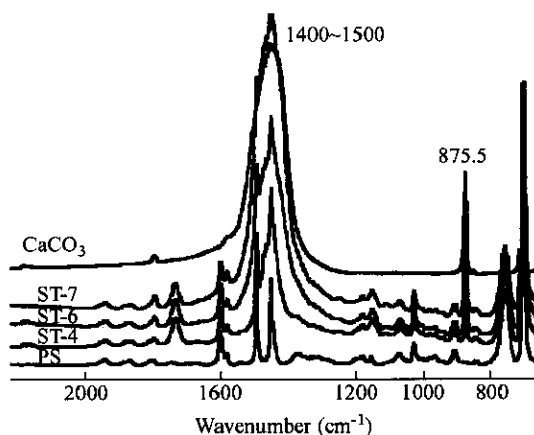


Fig. 3 FT-IR spectra of composite particles with different amounts of CaCO_3

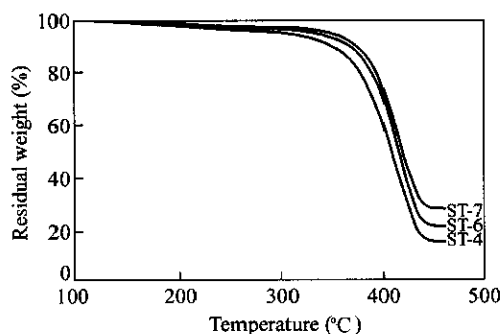


Fig. 4 TG curves of composite particles with different amounts of CaCO_3

2.5 复合粒子的形态

图 5 为包覆前后的碳酸钙颗粒的 TEM 照片,如图 5(b)~(c)所示,大部分乳胶粒具有明显的核壳结构,PS 壳层为 10 nm 左右,说明碳酸钙被包覆,且每个乳胶粒子里面包覆一个碳酸钙颗粒.当碳酸钙用量增加到 29.3% 和 58.7% 时,如图 5

(d)~(e)所示,包覆层厚度变小,且观察到较多颜色较深且具有不规则外形的裸露碳酸钙颗粒,由于未被聚合物包覆,这些颗粒倾向于以团聚体的形式存在于体系当中。

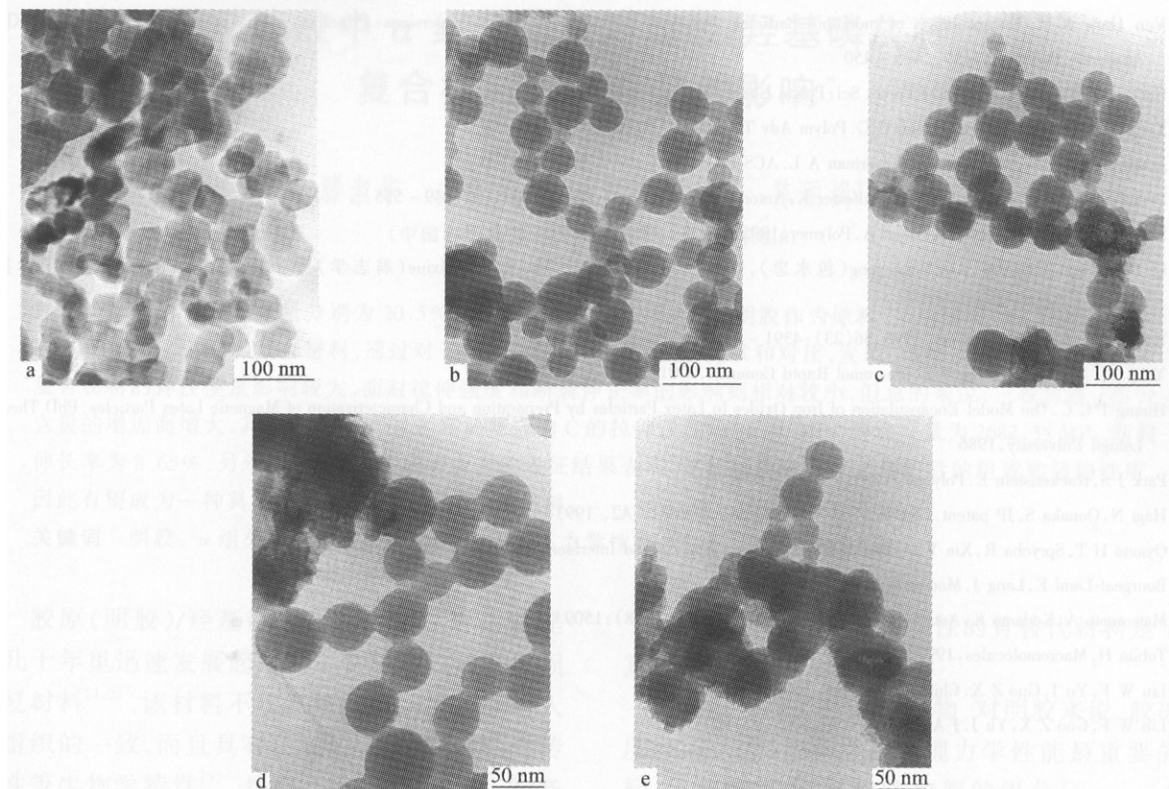


Fig. 5 TEM images of (a)original CaCO₃, (b) ST-3, (c) SD-3, (d) ST-6 and (e) ST-8

根据公式(4),当添加不同量的碳酸钙时,平均每个乳胶粒中包覆的碳酸钙颗粒数的计算结果见表3。当碳酸钙用量为14.8%时,Na接近1,即平均每个乳胶粒里面包覆一个碳酸钙颗粒;当碳酸钙用量为29.3%时,Na接近2;当碳酸钙用量进一步增加到58.7%时,Na等于4.6,在本研究中,由于乳胶粒以及碳酸钙颗粒的尺寸所限,TEM观察的结果显示,每个乳胶粒中只能包覆一个碳酸钙颗粒,Na大于1实际上意味着碳酸钙过剩,即有一部分碳酸钙颗粒不能被包覆而呈裸露状态,

因此当碳酸钙用量增加到29.3%和58.7%时,体系内开始出现较多的裸露碳酸钙颗粒。

综上所述,在硬脂酸改性的纳米碳酸钙存在条件下,通过在St的乳液聚合体系中加入少量多乙烯基单体TMPTMA或DVB作为交联剂,可以制备具有核壳结构的交联型PS/碳酸钙复合纳米粒子,实现对碳酸钙颗粒的牢固包覆。研究结果表明,交联剂和碳酸钙均会对St的乳液聚合动力学产生一定的影响。使用1%~5%的TMPTMA或DVB,可使绝大多数的PS不能被抽提下来,在碳酸钙颗粒的表面形成了高度交联的网络结构。当碳酸钙用量改变时,需要适当调整乳化剂和多乙烯基单体的用量。TEM照片以及计算结果表明,当碳酸钙用量为14.8%时,能够成功地实现交联PS对碳酸钙颗粒的单包覆,复合粒子具有清晰的核壳结构,壳层厚度约为10 nm,当碳酸钙用量加倍甚至更多时,尽管仍然是单包覆,但聚合物壳层变薄,且同时观察到较多裸露的碳酸钙颗粒。

Table 3 Calculation of the average number N_a of CaCO₃ particles per latex particle^a

Entry	CaCO ₃ (wt %)	w^b	D_p (composite) ^c (nm)	N_a
ST-4	14.8	5.44	96	0.9
ST-6	29.3	2.68	98	1.8
ST-8	58.7	1.18	106	4.6

^a Calculated according to Eq. (4); ^b Calculated according to the weight ratio of monomer converted into polymer to CaCO₃, assuming that CaCO₃ has no loss when the amount of surfactant is sufficient; ^c Determined by DLS method

REFERENCES

- 1 Van Herk A M. Encapsulation of inorganic particles. In: Asua J M, ed. *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1997. 435 ~ 450
- 2 Hasagawa M, Arai K, Saito S. *J Polym Sci: Polym Chem*, 1987, 25: 3117 ~ 3125
- 3 Yang Y, Kong X Z, Kan C Y, Sun C G. *Polym Adv Technol*, 1999, 10(1 ~ 2): 54 ~ 59
- 4 Janssen E A W G, van Herk A M, German A L. *ACS Polym Prep*, 1993, 34: 532 ~ 533
- 5 Bechthold N, Tiarks F, Willert M, Landfester K, Antonietti M. *Macromol Symp*, 2000, 151: 549 ~ 555
- 6 Bourgeat-Lami E, Espiard Ph, Guyot A. *Polymer*, 1995, 36(23): 4385 ~ 4389
- 7 Qi Dongming(戚栋明), Bao Yongzhong(包永忠), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (3): 415 ~ 418
- 8 Espiard Ph, Guyot A. *Polymer*, 1995, 36(23): 4391 ~ 4395
- 9 Yu J, Yu J, Guo Z X, Gao Y F. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(15): 1261 ~ 264
- 10 Huang T C C. *The Model Encapsulation of Iron Oxides in Latex Particles by Preparation and Characterization of Magnetic Latex Particles*. PhD Thesis of Lehigh University, 1986
- 11 Park J S, Ruckenstein E. *Polymer*, 1990, 31: 175 ~ 179
- 12 Hagi N, Oonaka S. JP patent, G01N33/553; G01N33/545, 5026879 A2. 1993-02-02
- 13 Oyama H T, Sprycha R, Xie Y M, Patch R E, Matijević E. *J Colloid Interface Sci*, 1993, 160(2): 298 ~ 303
- 14 Bourgeat-Lami E, Lang J. *Macromol Symp*, 2000, 151: 377 ~ 385
- 15 Matsumoto A, Kodama K, Aota H, Capek I. *Eur Polym J*, 1999, 35(8): 1509 ~ 1517
- 16 Tobita H. *Macromolecules*, 1992, 25: 2671 ~ 2678
- 17 Liu W F, Yu J, Guo Z X. *Chin J Polym Sci*, 2004, (1): 1 ~ 7
- 18 Liu W F, Guo Z X, Yu J. *J Appl Polym Sci*, 2005, 97: 1538 ~ 1544

STUDY ON ENCAPSULATION OF MODIFIED CaCO_3 BY EMULSION COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND CROSSLINKER

LIU Wenfang, GUO Zhao-Xia, YU Jian

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract PS/ CaCO_3 composite nanoparticles with nanometer CaCO_3 particles as the core and cross-linked PS as the shell were prepared by emulsion copolymerization of styrene and multivinyl monomer as crosslinker in the presence of stearic acid coated nanometer CaCO_3 particles. The effects of the type and amount of multivinyl monomer, the amount of CaCO_3 on polymerization reaction and encapsulation were investigated. The results show that the introducing of multivinyl monomer and CaCO_3 can slow down polymerization rate to different extent. Using 1% ~ 5% trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) or divinyl benzene (DVB), tight encapsulation of CaCO_3 can be realized and beyond 94% PS cannot be extracted. The amount of crosslinker or emulsifier should be accommodated when the load amount of CaCO_3 is increased. CaCO_3 content in the product increases consequently with the increase of the loaded amount of CaCO_3 , which can be known from FT-IR and TGA. TEM observations reveal that when the load amount of CaCO_3 is 14.8%, most CaCO_3 particles are encapsulated and each latex particle contains one CaCO_3 particle. Composite particles have well-defined core-shell structure and the thickness of polymer shells is around 10 nm. However, the thickness of polymer shell decreases and many free CaCO_3 particles appear when the load amount of CaCO_3 reaches 29.3% and 58.7%, respectively.

Key words Cross-linked polystyrene, Nanometer CaCO_3 , Encapsulation, Emulsion polymerization