

4-(2-甲基丙烯酰氧基)甲基二苯甲酮 光引发剂的合成及其光聚合动力学研究

宋国强¹ 王彦臣¹ 沈力¹ 王瑞瑞¹ 冯筱晴^{1,2}

¹ (常州大学制药与生命科学学院 常州 213164)

² (常州市药品制造与质量控制工程重点实验室 常州 213164)

摘要 以 4-甲基二苯甲酮和 2-甲基丙烯酸为原料合成了可聚合光引发剂 4-(2-甲基丙烯酰氧基)甲基二苯甲酮 (4-MAMBP), 利用核磁共振仪和紫外吸收光谱进行了表征; 选取三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 曝光聚合, 利用铅笔硬度法测试了固化膜的硬度; 运用实时红外 (RT-IR) 进行光聚合反应动力学研究, 考察了单体、光强及引发剂浓度对聚合引发速率及单体转化率的影响, 并对固化膜中引发剂残留量进行测定。结果表明: 随着光强的增大, 单体的双键转化率和聚合速率都增加; 二官能度单体的双键转化率和聚合速率高于多官能度单体。4-MA-MBP 的质量分数从 0.2% 增加到 1.4% 时, 单体的双键转化率和聚合速率都明显增加, 诱导期缩短, 继续增加到 1.8% 时, 双键转化率和聚合速率反而下降; 由于可交联在固化膜中, 4-MAMBP 在固化膜中的残留远低于二苯甲酮。

关键词 4-(2-甲基丙烯酰氧基)甲基二苯甲酮, 可聚合光引发剂, 光聚合反应动力学, 实时红外

中图分类号 O64, O62, O63

紫外光固化技术是涂料、粘合剂和油墨发展过程中的一个代表性的新技术。1946 年美国 Inmont 公司申请了第一个紫外固化油墨的专利 (不饱和聚酯/苯乙烯紫外光固化油墨的技术专利)。1968 年德国 Bayer 公司成功开发光固化木器涂料, 使光固化技术得以工业化, 从此光固化技术得到了飞速发展^[1-4]。光固化技术被归纳为具有“5E”特点: 高效 (Efficient)、适应性广 (Enabling)、经济 (Economical)、节能 (Energy saving) 和环境友好 (Environmental friendly)。光固化技术已经广泛应用于涂料、油墨、微电子生产 (芯片、PCB 制作、光刻胶等)、UV 喷墨打印、齿科修复和生物材料等生产领域^[5-7]。

在紫外光固化领域中光引发丙烯酸树脂经由自由基聚合尤其重要, 基于其优越的固化膜性质, 广泛地应用于集成电路制作、电子材料封装、涂料、油墨等领域。可聚合型光引发剂可应用于丙烯酸树脂的自由基聚合, 与小分子光引发剂相比, 拥有很多优点, 如无黄变、无迁移、低臭味、与树脂的相容性好、低 VOC 排放等特性, 尤其是分子链中的双键参与光固化时的网状聚合, 固化层不会迁移出

小分子光敏剂碎片^[8]。因此可聚合型光引发剂引起学者广泛关注, 其中一些光引发剂的基本结构就含有二苯甲酮 (BP)^[9-11]。

本工作以 4-甲基二苯甲酮为主体结构合成了光引发聚合试剂 4-(2-甲基丙烯酰氧基)甲基二苯甲酮 (4-MAMBP), 选择了三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 的固化配方, 测试其固化膜的铅笔硬度, 并利用实时红外进行了动力学研究。最后考察了 4-MAMBP 在 1, 6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 固化膜中的残留。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与仪器

二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 为天津天骄化工有限公司产品; 二缩三丙二醇双丙烯酸酯 (TPGDA)、1, 6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 为美国 Sartomer 公司产品; 四氯化碳、偶氮二异丁腈 (AIBN)、对甲氧基苯酚、氢氧化钠、溴素等均为分析纯; 2-甲基丙烯酸、丙酮、乙酸乙酯均为工业级, 含量 $\geq 99.0\%$ 。

常州大学校基金 (czuyj0012) 资助

第一作者: 宋国强, 男, 1969 年 1 月出生, 2001 年于南京理工大学获硕士学位, 精细化工专业, 副院长, 高级工程师, 主要从事电子化学品的研究与开发

通讯作者: 冯筱晴, Email: fxqfw@163.com

收稿日期: 初稿 2011-11-28, 修回 2011-12-27

Bruker DRX500 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Nicolet5700 FTIR(美国 Nicolet 公司); Rolence-100 UV 高强度紫外点光源, 功率 100 W, 发射光波长范围 300—500 nm(启定实业股份有限公司); Honle UV 光强计(德国 Honle 公司); UV3010 紫外分光光度计(日本 Hitachi 公司); GC-2010 型气相色谱仪(日本岛津公司); LC-10ATVP 液相色谱仪(日本岛津公司)。

1.2 合成步骤和方法

1.2.1 4-溴代甲基二苯甲酮的合成 在带搅拌的 250 mL 四口烧瓶中加入 30 g(约 0.15 mol) 4-甲基二苯甲酮, 0.8 g 偶氮二异丁腈(AIBN)和 150 mL 四氯化碳, 升温至 80℃, 缓慢滴加 24 g(约 0.15 mol)

溴素, 气相色谱跟踪, 滴加完毕后再反应 1 h, 结束反应。将料液冷却, 倒入稀氢氧化钠水溶液中, 去除多余的溴素。收集有机相, 旋蒸除去溶剂, 环己烷多次重结晶, 收率 70%, 气相分析纯度 98%。

1.2.2 4-(2-甲基丙烯酰氧基)甲基二苯甲酮制备 在带搅拌的 250 mL 四口烧瓶中加入 30 g(约 0.12 mol) 4-溴代甲基二苯甲酮, 150 mL 丙酮溶液为溶剂, 升温至 60℃, 滴加 50 mL(20.3 g 2-甲基丙烯酸钾)丙酮-水溶液, 再加入少量对甲氧基苯酚, 回流反应 2.5 h, 气相色谱跟踪, 结束反应。料液旋蒸除去溶剂, 用乙酸乙酯提取, 少量水洗, 干燥, 旋蒸除去溶剂, 得黄色油状液体, 产品收率 86%, 气相分析纯度为 93%。引发剂 4-MAMBP 的合成路线如图 1 所示。

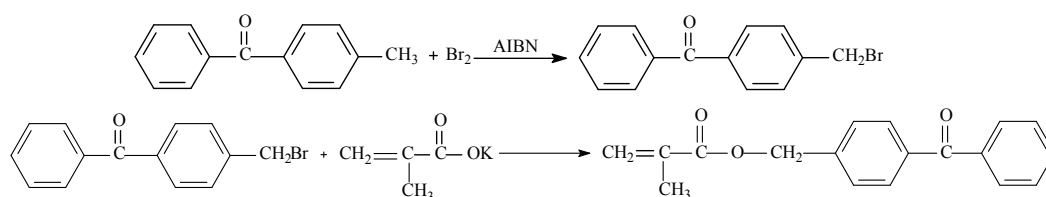


Fig.1 Synthesis equation of 4-MAMBP

1.3 光引发剂结构表征及紫外吸收测定

利用 Bruker DRX500 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司), 以氘代氯仿作溶剂测试 4-MAMBP 的 ^1H NMR, 表征其结构。

利用 UV3010 紫外分光光度计(日本 Hitachi 公司)测定其紫外吸收光谱, 甲醇作溶剂(1×10^{-4} mol/L)。

1.4 铅笔硬度测试方法

光聚合体系: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA) 10 g、4-MAMBP、四乙基米氏酮(EMK) 0.2 g、丁酮 3 g。操作步骤: 将配方中各组分磁力搅拌均匀, 用不锈钢棒均匀涂于 PET(膜厚 5 mm)上, 在 80℃ 烘箱中放置 3 min。用超高压汞灯(波长 340 nm)曝光固化, 变化能量密度为 200—1200 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 固化层进行铅笔硬度测试。

1.5 聚合动力学研究

光聚合体系: TMPTA、4-MAMBP、EMK。操作步骤: 将待测样品放入 1.0 mm 厚中间孔径直径为 1.5 mm 的橡胶片模具中, 模具两侧用载玻片夹紧。然后放入 Nicolet5700 中, 用紫外光点光源来回照射 5 min 固化, 光强由 Honle UV 光强计测得(光强调节范围: 10—50 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)。单体混合物的双键转化

率用近红外实时采集, 分辨率为 4 cm^{-1} 。由近红外区丙烯酸酯双键特征吸收峰 6100—6200 cm^{-1} 峰面积的变化来表征聚合物体系的聚合转化率^[12], 双键转化率(DC)和聚合速率(R_p)由 OMNIC 711 红外软件和 Excel 数据处理软件结合计算得到。按以下公式计算双键转化率(DC):

$$DC = (1 - A_t/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 和 A_t 分别为体系反应前和反应 t 时刻吸收峰的面积。

1.6 引发剂可萃取性研究

操作步骤: 分别配制质量分数 1% 的 4-MAMBP 和 BP 的 1, 6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)溶液(1% 的 EMK 作为助引发剂), 注入橡胶模具的方孔(30 mm×15 mm×0.8 mm)中, 在 40 mW/cm^2 紫外曝光灯下光照 3 min, 充分固化。将固化膜捣碎, 称重并计算 4-MAMBP 和 BP 的质量, 用 10 mL 乙腈常温下浸泡 120 h。乙腈溶液过滤, 经 UV3010 紫外分光光度计测定 250—400 nm 紫外吸收光谱。将吸光度 A 和摩尔吸光系数 ε 代入公式(2), 可得乙腈溶液中 4-MAMBP 和 BP 的浓度:

$$c = A / (\varepsilon L) \quad (2)$$

c 为浓度, L 为光程长度, 此处取 1 cm。萃取

出的引发剂质量按式(3)计算:

$$m = M \times c \times 10^{-2} \quad (3)$$

M 为 4-MAMBP 和 BP 的相对分子质量。

2 结果和讨论

2.1 结构分析

利用 ^1H NMR 对 4-MAMBP 的结构进行表征, 结果如下所示。

^1H NMR (CDCl_3) [$\mu\text{g/g}$]: 7.820-7.777 (m, 4ArH, H-C(6', 7')), 7.610-7.580(q, 1ArH, H-C(8')), 7.514-7.471 (m, 4ArH, H-C(2', 3')), 6.203 (s, 1H, =CH₂), 5.637-5.631 (t, 1H, =CH₂), 5.282(s, 2H, O-CH₂), 1.998-1.834(q, 3 H, -CH₃), 由 ^1H NMR 数据证明产物是 4-MAMBP。

2.2 紫外分析

引发剂 4-MAMBP 和 BP 的紫外吸收光谱如图 2 所示。

光引发剂的引发活性与其吸光能力有很大关系, 从图 2 中可看出, 4-MAMBP 在 259 nm 处有最大吸收, 摩尔消光系数(ϵ)= $214 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}}=259 \text{ nm}$), 吸光度值越大, 对紫外光的吸收能力越强, 发生光化学反应的速度越快。测试结果表明, 经分子结构改进后, 4-MAMBP 的紫外吸收最大波长相对 BP 有少量红移, $\epsilon_{(4\text{-MAMBP})}$ 和 $\epsilon_{(\text{BP})}$ 相当。

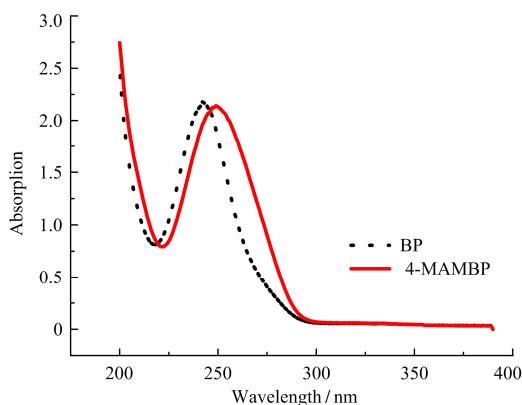


Fig.2 UV-Vis absorption spectra of 4-MAMBP

2.3 固化膜硬度研究

在一定范围内, 取不同浓度的 4-MAMBP 和 2%EMK 配合, 分别对三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)进行引发, 曝光固化后利用铅笔硬度法测试膜硬度, 测试结果如图 3 所示。

结果表明, 随着体系中 4-MAMBP 从 0.6%增加到 1.4%, 体系经曝光 200 mJ 紫外光后, 固化膜硬度没有变化。4-MAMBP 增加到 1.8%, 体系经曝光

200 mJ 紫外光后, 固化膜硬度达到 1 H, 说明聚合诱导期明显变短, 双键转化率加快, 曝光 600 mJ 紫外光后, 其固化膜硬度最早达到 8 H。而 4-MAMBP 为 1.4%时, 当曝光 800 mJ 紫外光后, 固化膜硬度才达到 8 h。当 4-MAMBP<1.4%时, 曝光 800 mJ 紫外光后, 固化膜最高硬度都低于 8 H。

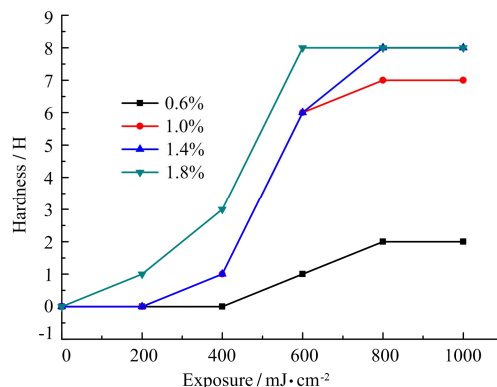


Fig.3 Effect of 4-MAMBP concentration on the hardness of cured film

2.4 引发光聚合反应的动力学研究

2.4.1 引发剂浓度对聚合动力学的影响 光引发剂浓度是影响聚合速率和最终转化率的重要因素, 在相同光强下, 以不同浓度的 4-MAMBP 和 2%EMK 配合, 经紫外曝光引发 TMPTA 聚合。图 4 为在相同光强下考察不同浓度 4-MAMBP 引发 TMPTA 的双键转化率和反应速率的结果。

从图 4 中可以看, 出 TMPTA 双键的最终转化率和聚合反应的速率在光引发剂浓度<1.4%时随浓度增加而增加, 聚合的诱导期也变短, 4-MAMBP 浓度从 0.2%升高到 1.4%时转化率从 76.2%增长至 86.4%, 反应最高速率也从 0.82 s^{-1} 增长到 1.28 s^{-1} ; 当 4-MAMBP 浓度从 1.4%升高到 1.8%时转化率从 86.4%降低到 84.4%, 反应速率从 1.28 s^{-1} 降低到 1.22 s^{-1} 。

在一定范围内, 体系中光引发剂浓度增高, 会加快聚合速率, 最终的双键转化率也越高, 当引发剂的浓度进一步增加超过一定范围时, 双键的最终转化率反而降低。这是因为在光照下 4-MAMBP 浓度越高产生的自由基也就越多, 聚合速率也随之增大。自由基越多就可以消耗更多的氧气分子, 降低了氧阻聚作用的影响。此外, 高转化率可能跟自由体积效应有关^[13]。而当引发剂浓度大于一定值后, 光敏剂激发态自猝灭加速, 导致其不能有效引发单体聚合; 另一方面, 由于光引发剂产生的自由基浓度过高, 导致瞬间形成微凝胶体系, 限制了单体及引发剂的运动, 从而导致聚合速度降低, 转化率下降。

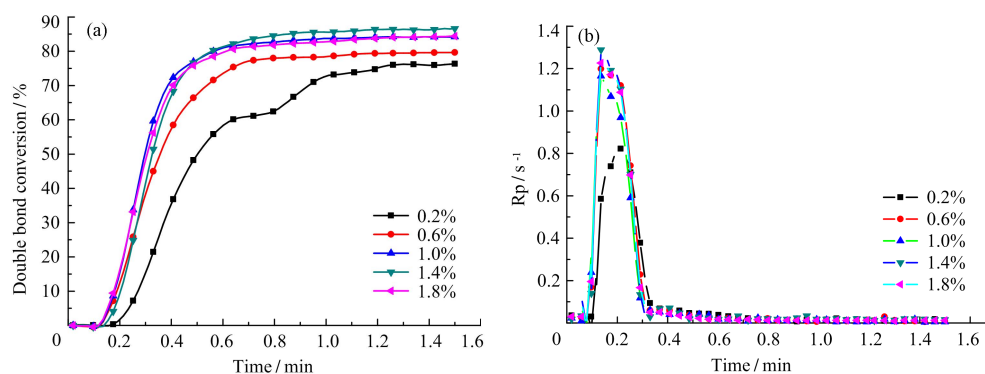


Fig.4 Effect of 4-MAMBP concentration on the double bond conversion (a) and rate (b) of TMPTA

2.4.2 光强对聚合动力学的影响 光照强度对体系光聚合有较大的影响,一般当光照强度增强时单体的最终转化率和聚合反应速率都增强。图 5 为以 0.5%4-MAMBP 和 0.6%EMK 配合时,在不同光强下考察 4-MAMBP 引发 TMPTA 的双键转化率和反应速率的结果。

从图 5 中可以看出,光强从 10 mW/cm^2 增大到

50 mW/cm^2 时,双键的最终转化率从 45.6%增大到 58.5%,反应速率则从 0.435 s^{-1} 升高到 1.06 s^{-1} ,这是因为在光强增大时,聚合体系中单位面积上接收的光子数增加,使体系中产生的自由基浓度增加,一方面大量的自由基用于引发聚合,另一方面,产生的自由基会迅速把溶解在体系中的氧气消耗完以降低氧阻聚效应^[14,15]。

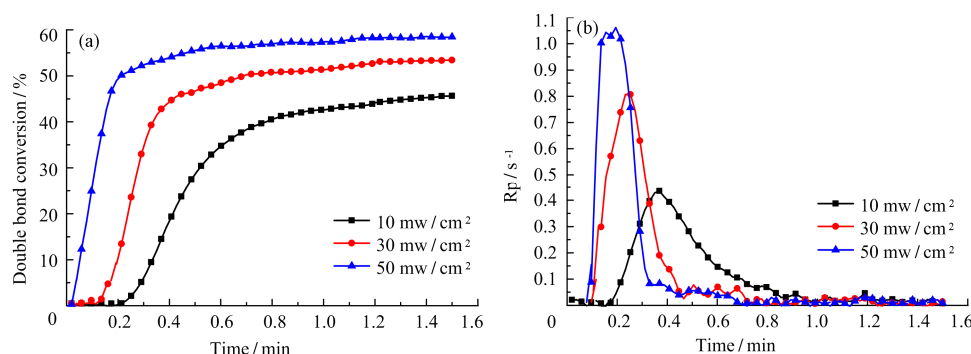


Fig.5 Effect of different light intensity on the double bond conversion(a) and rate(b) of TMPTA initiated by 4-MAMBP

2.4.3 单体对聚合动力学的影响 相同的引发剂对于不同官能度,不同结构的单体引发效果各不相同,以 0.5% 4-MAMBP 和 0.6%EMK 配合,在相同光强

下,引发不同单体聚合,图 6 为 4-MAMBP 引发不同官能度单体聚合的双键转化率和反应速率。

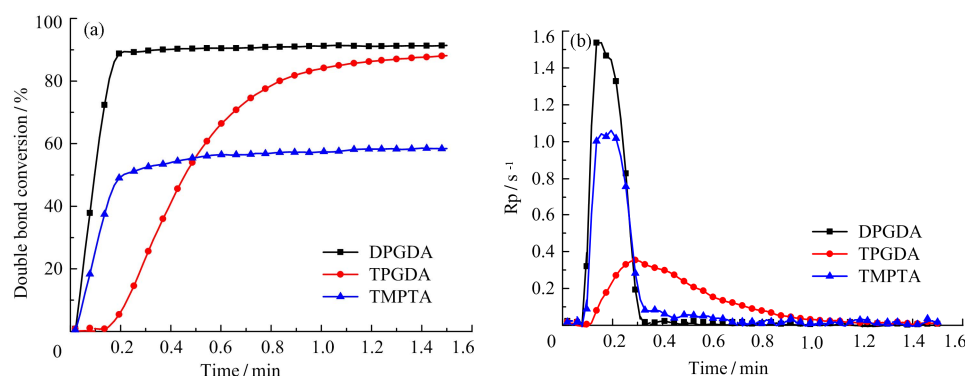


Fig.6 Double bond conversion curves (a) and rate curves (b) of different monomers initiated by 4-MAMBP

从图 6 中可以看出,双官能度单体的双键转化率明显比三官能度单体的双键转化率要高,官能度越高的单体最终转化率越低。其中双官能团

DPGDA 的最高转化率达到 91.2%,最高速率达到 1.54 s^{-1} 。官能度高的单体粘度和聚合交联密度比较高。因此,在光聚合过程中,链增长反应受单体扩

散的影响^[16]。当交联达到一定程度时, 聚合物呈现玻璃态, 双键的活动能力受到限制难以聚合, 最终的转化率就随之降低^[17,18]。

2.5 4-MAMBP 的可萃取性研究

以质量份数 1% 的 4-MAMBP 和 BP 分别引发 HDDA 聚合, 乙腈溶液萃取固化膜。萃取液分离后经紫外分光光度计测定, 图 7 为固化膜乙腈萃取溶液的紫外吸光光谱图。

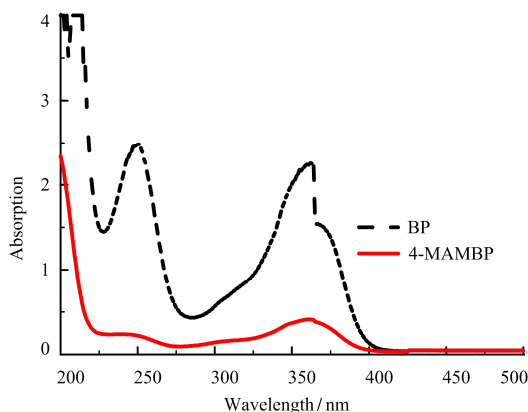


Fig.7 UV-Vis absorption spectra of polymers cured by 4-MAMBP and BP in acetonitrile solution

从图 7 中可以明显看出, 经 BP 引发的固化膜萃取液在 252 nm 处有一个较大的吸收。而经 4-MAMBP 引发的固化膜萃取液在 259 nm 处的吸收峰基本消失。这说明 4-MAMBP 结构中的甲基丙烯酸双键参与了光交联反应, 经计算, BP 的析出量约占最初使用量的 1.06%, 而 4-MAMBP 的析出量约占最初使用量的 0.106%, 相对 BP 降低了 10 倍, 因此 4-MAMBP 的不可萃取性优于 BP, 固化膜的毒性已明显降低。

3 结论

以 4-甲基二苯甲酮和 2-甲基丙烯酸为原料, 合成了可聚合光引发剂 4-MAMBP, 利用核磁共振仪进行结构表征。经紫外光谱分析, $\epsilon_{(4-MAMBP)}$ 和 $\epsilon_{(BP)}$ 相当。4-MAMBP 与 EMK 配合使用引发 TMPTA 聚合, 当 4-MAMBP<1.4% 时, TMPTA 双键转化率和最高反应速率都随 4-MAMBP 浓度及光强的增加而增大, TMPTA 双键最高转化率为 86.4%、最高反应速率 1.28 s^{-1} , TMPTA 双键转化率越高, 膜硬度也随之增加, 最高可达到 8 H, 4-MAMBP 浓度越大, 固化膜达到最大硬度所需的曝光量越少。相同条件下, 单体的官能度越大, 最终转化率越低。HDDA 固化膜中 4-MAMBP 的萃取量远低于 BP, 其固化

膜的毒性已明显降低, 是一种很好的可聚合型光引发剂。

参考文献

- 1 聂俊, 肖鸣. 光聚合技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 1-5
NIE Jun, XIAO Ming. Photopolymerization technology and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 1-5
- 2 陈用烈, 曾兆华, 杨建文, 等. 辐射固化材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 10-17
CHEN Yonglie, ZENG Zhaozhua, YANG Jianwen, *et al.* Radiation curing materials and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 10-17
- 3 杨建文, 曾兆华, 陈用烈, 等. 光固化涂料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 10-17
YANG Jianwen, ZENG Zhaozhua, CHENG Yonglie, *et al.* UV-curable coatings and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 10-17
- 4 Suqing Shi, Hong Gao, Gangqiang Wu, *et al.* Cyclic acetal as coinitiator for bimolecular photoinitiating systems[J]. Polymer, 2007, **48**(10): 2860-2865
- 5 姚梅, 王汝敏, 董萌. 紫外光固化体系的研究进展[J]. 中国胶黏剂, 2006, **15**(6): 33-36
YAO Mei, WANG Rumin, DONG Meng. Research progress of UV curing system [J]. China Adhesives, 2006, **15**(6): 33-36
- 6 魏杰, 金养智. 光固化涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 121-124
WEI Jie, JIN Yangzhi. UV-curable coatings [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 121-124
- 7 余宗萍, 廖申伟, 罗荣荣. 常用光引发剂在紫外光固化涂料中的应用研究[J]. 上海涂料, 2010, **48**(8): 13-16
YU Zongping, LIAO Shenwei, LUO Rongrong. Research of common photoinitiators applied in UV-Curable coatings [J]. Shanghai Coatings, 2010, **48**(8): 13-16
- 8 张海清, 肖浦, 戴明之, 等. 可聚合型光引发剂 4-丙烯酰氧基二苯甲酮的光聚合性能研究[J]. 影像科学与光化学, 2008, **26**(1): 33-38
ZHANG Haiqing, XIAO Pu, DAI Mingzhi, *et al.* Photopolymerization of 4-Acr—ylolylbenzophenone [J]. Imaging Science and Photochemistry, 2008, **26**(1): 33-38
- 9 肖浦, 吴刚强, 史素青, 等. 可聚合大分子光引发剂的合成及其引发二缩三丙二醇二丙烯酸酯光聚合动力学研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2007, **25**(1): 19-24
XIAO Pu, WU Gangqiang, SHI Suqing, *et al.* Synthesis

- and kinetics of Macrophenol-initiators for photopolymerization of TPGDA [J]. *J Radiat Res Radiat Process*, 2007, **25**(1): 19-24
- 10 Pu Xiao, Suqing Shi, Jun Nie. Synthesis and characterization of Copolymerizable one-component type II photoinitiator [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, **19**(9): 1305-1310
 - 11 李淑娟, 何勇, 吴刚强, 等. 二苯酮-可聚合胺引发 1,6-己二醇二丙烯酸酯的光聚合研究[J]. *感光科学与光化学*, 2006, **24**(5): 351-359
LI Shujuan, HE Yong, WU Gangqiang, *et al.* Photopolymerization of 1,6-hexanediol diacrylate using benzophenone/polymerizable amine as initiator system [J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2006, **24**(5): 351-359
 - 12 Stansbury J W, Dickens S H. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy [J]. *Dent Mater*, 2001, **17**(1): 71-79
 - 13 Lecamp L, Youssef B, Bunel C. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity [J]. *Polymer*, 1997, **38**(25): 6089-6094
 - 14 Shi S Q, Nie J. Dimethacrylate based on cycloaliphatic epoxide for dental composit dental materials [J]. *Dental Materials*, 2008, **24**(4): 530-535
 - 15 Anseth S K, Kline M L, Walker A Teri, *et al.* Reaction kinetics and volume relaxation during polymerizations of multiethylene glycol dimethacrylates [J]. *Macromolecules*, 1995, **28**(7): 2491-2499
 - 16 Vázquez C P, Duhamel C J, Boutevin B. Photopolymerization without Photoinitiator of Bismaleimide-Containing Oligo (oxypropylene)s: Effect of Oligoethers Chain Length [J]. *Macromol. Chem Phys*, 2009, **210**(3-4): 269-278
 - 17 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2000: 103-112
JIN Riguang, HUA Youqing. *Polymer Physics* [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 103-112
 - 18 宋国强, 姜苹, 胡春青, 等. 2-(1,3-苯并二氧戊环-5-基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪光引发剂的合成与聚合动力学研究[J]. *化工新型材料*, 2011, **39**(4): 90-93
SONG Guoqiang, JIANG Ping, HU Chunqing, *et al.* Synthesis and photopolymerization kinetics of 2-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4,6-bis (trichloromethyl)-1,3,5-triazine [J]. *New Chemical Materials*, 2011, **39**(4): 90-93

Synthesis and Photo-polymerization Kinetics of 4-(2-methacryloxy) methylbenzophenone as polymerizable photoinitiator

SONG Guoqiang¹ WANG Yanchen¹ SHEN Li¹ WANG Ruirui¹ FENG Xiaoqing^{1,2}

¹ (College of Pharmacy & Life Science, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

² (Pharmaceutical Manufacturing and Quality Control Engineering Laboratory of Changzhou, Changzhou 213164, China)

ABSTRACT 4-(2-methacryloxy)methylbenzophenone(4-MAMBP), a highly efficient polymerizable photo-initiator, was synthesized with 4-methylbenzophenone and 2-methylpropenoic acid, which was characterized by ¹HNMR and UV absorption spectra. The hardness of TMPTA cured film was measured by pencil hardness test. Real time infrared spectroscopy (RT-IR) was applied to investigate the effects of different monomer system, various light intensity and concentration of photo-initiator on the polymerization kinetics. Finally, the photo-initiator residual of the cured film was determined. The results indicate that with the increment of light intensity, the rate of polymerization (R_p) and final double bond conversion will increase. The double bond conversion and R_p of difunctional monomer is higher and faster than that of multifunctional monomer. While the concentration of 4-MAMBP increases from 0.2% to 1.4%, the monomer's double conversion and polymerization rate will obviously increase and make the induction period shortened. However, with increment of 4-MAMBP concentration to 1.8%, double conversion and polymerization will decrease. The photo-initiator residual of 4-(2-methacryloxy)-methylbenzophenone is much lower than that of BP for its crosslinking in the cured film.

KEYWORDS 4-(2-methacryloxy)methylbenzophenone, Polymerizable photoinitiator, Photopolymerization Kinetics, Real time infrared spectroscopy (RT-IR)

CLC O64, O62, O63