

УДК 541.64:542.952:547.538.141

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *транс*-СТИЛЬБЕНА, МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И ГЕПТЕНА-1

© 1999 г. Л. В. Медякова, С. М. Мамедов, А. М. Гараманов, З. М. Рзаев

Институт полимерных материалов Академии наук Азербайджана
373204 Сумгаит, ул. Самеда Вургана, 124

Поступила в редакцию 11.11.97 г.

Принята в печать 16.03.98 г.

Проведена радикальная сополимеризация трехкомпонентной системы мономеров донорно-акцепторного характера: *транс*-стильбен–малеиновый ангидрид–гептен-1. Необычный характер зависимости состава тройных сополимеров от состава реакционной смеси, заключающийся в почти неизменном содержании малеинового ангидрида, близком к 50 мол. %, при более значительном вхождении *транс*-стильбена в макромолекулу по сравнению с гептеном-1, интерпретирован с учетом эффектов межмолекулярного комплексообразования. Предполагается, что тройная сополимеризация протекает как чередующаяся сополимеризация двух комплексов малеинового ангидрида с *транс*-стильбеном и гептеном-1.

Особое место в исследованиях полимеризации многокомпонентных систем занимают работы по тройной сополимеризации донорно-акцепторных соединений, способных к комплексообразованию друг с другом [1–5]. Интерес к сополимеризации указанных систем обусловлен возможностями изменения реакционной способности сомономеров путем воздействия на механизм роста цепи и состав образующихся сополимеров.

Ранее [6–10] были изучены закономерности тройной сополимеризации и возможности синтеза тройных сополимеров чередующегося состава с участием в качестве электроноакцепторных мономеров производных малеиновой кислоты.

Объектом настоящего исследования является полимеризационная система, включающая малеиновый ангидрид (M_1) и электронодонорные сомономеры *транс*-стильбен (M_2) и гептен-1 (M_3), способные к комплексообразованию с M_1 . Цель работы – изучение влияния межмолекулярного комплексообразования на состав и строение сополимеров и выяснение механизма образования продуктов регулярного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер M_1 очищали перекристаллизацией из обезвоженного бензола с последующей вгонкой в вакууме, $T_{пл} = 52.8^\circ\text{C}$; M_2 перекристаллизовывали из насыщенного раствора в этиловом спирте, $T_{пл} = 125^\circ\text{C}$; M_3 очищали перегонкой при атмосферном давлении, $T_{кип} = 93.6^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0.6970$; пероксид бензоила переосаждали метанолом из раствора в хлороформе.

Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах или дилатометрах, предварительно многократно замороженных, вакуумированных и продутых азотом. Реакцию осуществляли в растворителе МЭК в присутствии пероксида бензоила (0.5%) в интервале 60–80°C, при следующем содержании сомономеров в реакционной смеси: $[M_1] = 10–60$ мол. %, $[M_2] = 10–50$ мол. %, $[M_3] = 15–80$ мол. % и суммарных концентрациях в растворе $[M] = 0.6–10$ мол. %. Сополимеры выделяли из реакционной смеси двукратным переосаждением *n*-гексаном, многократно промывали осадителем и серным эфиром, после чего высушивали в вакуумном шкафу при 40°C до постоянной массы.

Сополимер, полученный из реакционной смеси состава $[M_1] = 40$ мол. %, $[M_2] = 20$ мол. %, $[M_3] = 40$ мол. %, имел $T_{размягч} = 235–242^\circ\text{C}$, $[\eta]$ в МЭК при 20°C составляет 0.29 дл/г, кислотное число (КЧ) 450.6 мг КОН/г.

Найдено, %: C 73.83; H 6.41.

Для $C_{25}H_{28}O_3$
вычислено, %: C 43.40; H 6.37.

ИК-спектр полимера (пленка), см^{-1} : 3050, 3070 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$ в ароматических фрагментах), 2930 ($\nu_{\text{CH}_3}^{\text{ac}}$), 2870 ($\nu_{\text{CH}_3}^{\text{сим}}$), 1845 и 1775 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в ангидридных группах), 1580, 1500 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ скелетные колебания ароматических фрагментов), 1465 и 1440 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$), 1360 ($\delta_{\text{CH}_3}^{\text{сим}}$), 1270, 1230 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 1185 и 1080 ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$), 970 и 930 ($\delta_{\text{CH}}^{\text{пл}}$ в C_6H_5), 870, 840 и 710 ($\delta_{\text{C}-\text{H}}^{\text{вл}}$ в C_6H_5), 605 ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$ ангидридные).

Таблица 1. Тройная сополимеризация M_1 , M_2 и M_3 (растворитель МЭК, $[M]_{\text{сум}} = 1$ моль/л, инициатор – пероксид бензоила (0.5%), $T = 70^\circ\text{C}$)

Опыт, №	Исходная реакционная смесь, мол. %			КЧ, мг КОН/г	Элементный анализ, %*		Состав сополимера, мол. %		
	$[M_1]_0$	$[M_2]_0$	$[M_3]_0$		C	H	$[m_1]$	$[m_2]$	$[m_3]$
1	10	10	80	314.0	79.28	7.24	35.43	34.16	30.41
2	30	20	50	416.4	74.01	6.19	49.95	28.17	21.88
3	30	50	20	400.8	77.44	5.36	48.62	46.04	5.34
4	33	33.5	33.5	398.6	77.46	5.45	48.12	45.23	6.65
5	40	40	20	402.0	77.50	5.24	49.25	47.61	3.14
6	40	20	40	460.6	73.83	6.41	49.02	25.83	25.15
7	50	15	35	458.1	74.21	6.14	49.83	29.03	21.14
8	50	20	30	454.8	74.51	5.99	50.18	31.12	18.70
9	50	25	25	450.6	74.78	5.90	50.24	32.74	17.02
10	50	30	20	448.7	74.96	5.80	50.45	34.05	15.50
11	50	35	15	448.6	75.02	5.74	50.71	35.83	13.46
12	60	25	15	459.0	74.59	5.73	51.48	33.65	14.87
13	60	15	25	468.8	73.97	5.93	51.37	30.14	18.47

* Вычислено для сополимеров составов 1 : 1 : 1 и 2 : 1 : 1 соответственно, %: С 79.75; Н 7.50. КЧ = 297.1 мг КОН/г; С 73.40; Н 6.37, КЧ = 471.7 мг КОН/г.

Состав сополимеров определяли при низких конверсиях сомономеров (10–15%) по данным химического анализа (потенциометрическое титрование ангидридных групп), ГЖХ и ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в интервале частот 500–3100 cm^{-1} .

Хроматографирование реакционных смесей до и после сополимеризации проводили на хроматографе “CHROM-5 Laboratori Pristroje Praga” (газ-носитель гелий, неподвижная фаза – полиэтиленгликольдипинат (10%) на пористом носителе, длина колонки 3.5 м).

Термометрические исследования (ТГА, ДТА) осуществляли на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин с применением дериватографа системы Паулик–Паулик–Эрдеи.

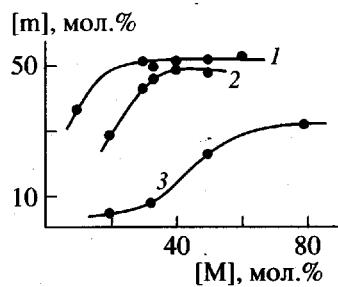


Рис. 1. Зависимость содержания сомономеров в терполимере от состава реакционной смеси: 1 – M_1 , 2 – M_2 , 3 – M_3 .

Кинетику сополимеризации изучали при низких степенях превращения (10%) дилатометрическим методом с использованием коэффициента контракции, позволяющего определять степень превращения сомономеров в любой момент времени без выделения его из реакционной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных тройной сополимеризации мономеров (табл. 1) свидетельствует о необычной зависимости состава сополимера от состава реакционной смеси: содержание M_1 в сополимере колеблется вблизи 50 мол. %, тогда как содержание M_2 и M_3 заметно коррелирует с составом исходной мономерной смеси при более значительной доле M_2 в макромолекуле (табл. 1, рис. 1). По-видимому, это связано с более высокой реакционной способностью M_2 по отношению к $\sim M_1$ по сравнению с активностью M_3 ($r_{12} = 0.03$; $r_{31} = 0.08$ [11]). Другой причиной может быть более высокая концентрация донорно-акцепторного комплекса $M_1 \cdot M_2$ по сравнению с $M_1 \cdot M_3$ (соответствующие константы равновесия комплексообразования 0.21 и 0.04 л/моль [12]).

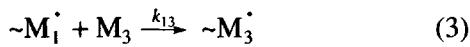
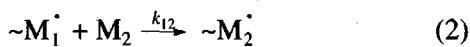
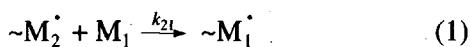
Образование тройных сополимеров может протекать путем взаимодействия свободных и связанных с комплексами мономеров. В связи с тем, что в выбранных условиях ни один из сомономеров не гомополимеризуется, а M_2 и M_3 не образуют между собой сополимеров, из девяти элементарных реакций классической схемы стадии

Таблица 2. Результаты обработки данных сополимеризации комплексов $M_1 \cdot M_2$ (I) и $M_1 \cdot M_3$ (II) с помощью уравнений (15), (16) и (17)

Исходная реакционная смесь, мол. %*	Состав сополимера, мол. %		Параметры уравнения Файнемана–Росса		Параметры уравнения Келена–Тюдеша		$\left(\frac{[m_1 - m_2]}{[m_1 - m_3]}\right)_{\text{эксп}}$	$\left(\frac{[m_1 - m_2]}{[m_1 - m_3]}\right)_{\text{вып}}$	
	[$M_1 + M_2$] ₀	[$M_1 + M_3$] ₀	[$m_1 - m_2$]	[$m_1 - m_3$]	F^2/f	$F(f-1)/f$	η	ξ	
30	70	53.94	46.06	0.156	0.062	0.076	0.192	1.17	1.02
40	60	52.26	43.74	0.345	0.148	0.147	0.344	1.29	1.09
50	50	57.86	42.14	0.728	0.272	0.195	0.526	1.37	1.17
60	40	59.27	40.73	1.546	0.469	0.212	0.702	1.45	1.28
70	30	60.18	39.81	3.602	0.789	0.185	0.845	1.51	1.46

* $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$, $[M_1] : [M_3] = 1 : 1$, $[M_1]_{\text{сум}} = 50$ мол. %.

роста цепи [13] реализуются только следующие реакции:



Расход сомономеров при этом можно представить следующими уравнениями:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = k_{21}[m_2][M_1] + k_{31}[m_3][M_1] \quad (5)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[m_1^\cdot][M_2] \quad (6)$$

$$-\frac{d[M_3]}{dt} = k_{13}[m_1^\cdot][M_3] \quad (7)$$

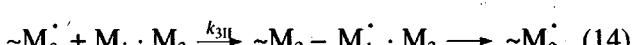
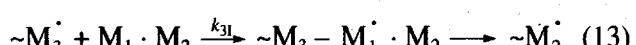
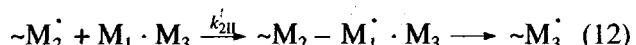
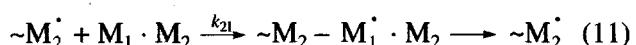
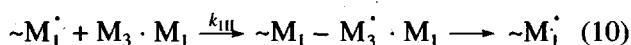
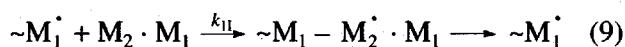
Отсюда следует, что

$$[m_2]/[m_3] = (k_{12}/k_{13})([M_2]/[M_3]), \quad (8)$$

где $[m_2]$ и $[m_3]$ – текущие концентрации мономерных звеньев M_2 и M_3 в терполимере.

Обработкой экспериментальных данных табл. 1 (опыты 1–6) с помощью уравнения (8) получено среднее значение $k_{12}/k_{13} = 5.35$ ($\rho = \pm 2.66$), свидетельствующее о преимущественной реализации реакции (2).

В связи с тем, что M_2 и M_3 способны к донорно-акцепторному взаимодействию с M_1 , самостоятельными кинетическими единицами в исследуемой тройной системе являются не только свободные мономеры, но и их комплексы



где k_{11} , k_{111} , k_{21} , k_{211} , k_{31} и k_{311} – константы скорости присоединения комплексов $M_1 \cdot M_2$ (I) и $M_1 \cdot M_3$ (II) к макрорадикалам $\sim M_1^\cdot$, $\sim M_2^\cdot$ и $\sim M_3^\cdot$.

Относительные активности комплексов $M_1 \cdot M_2$ и $M_1 \cdot M_3$ определяли в условиях, обеспечивающих максимальное комплексообразование: при постоянной концентрации $M_1 = 50$ мол. % и выходах $\leq 10\%$ (опыты 7–11) с использованием уравнений Файнемана–Росса [14] и Келена–Тюдеша [15]

$$F(f-1)/f = r_1(K_I/K_{II}) \frac{F^2}{f} - r_2(K_{II}/K_I) \quad (15)$$

$$\eta = \{[r_1(K_I/K_{II}) + r_2(K_{II}/K_I)]/\alpha\} \xi - r_2(K_{II}/K_I)/\alpha, \quad (16)$$

$$\text{где } F = \frac{[M_1 + M_2]}{[M_1 + M_3]}, \quad f = \frac{[m_1 - m_2]}{[m_1 - m_3]}, \quad \alpha =$$

$= \sqrt{(F^2/f)_{\min}(F^2/f)_{\max}}$; $r_1(K_I/K_{II})$ и $r_2(K_{II}/K_I)$ – модифицированные константы сополимеризации комплексов I и II; K_I и K_{II} – константы равновесия образования комплексов $M_1 \cdot M_2$ и $M_1 \cdot M_3$.

Анализ констант сополимеризации комплексов, полученных обработкой экспериментальных данных (табл. 2) с помощью уравнений (15) и (16) (рис. 2), показывает что комплекс $M_1 \cdot M_2$ более активен в радикальной сополимеризации, чем $M_1 \cdot M_3$: $r_1(K_I/K_{II}) = 0.21 \pm 0.02$ и $r_2(K_{II}/K_I) = 0.04 \pm 0.005$ (по Файнеману–Россе); $r_1(K_I/K_{II}) = 0.20 \pm 0.02$, $r_2(K_{II}/K_I) = 0.03 \pm 0.005$ (по Келену–Тюдешу). С другой стороны, значения модифицированных констант сополимеризации свидетельствуют о том, что тройная сополимеризация в указанных

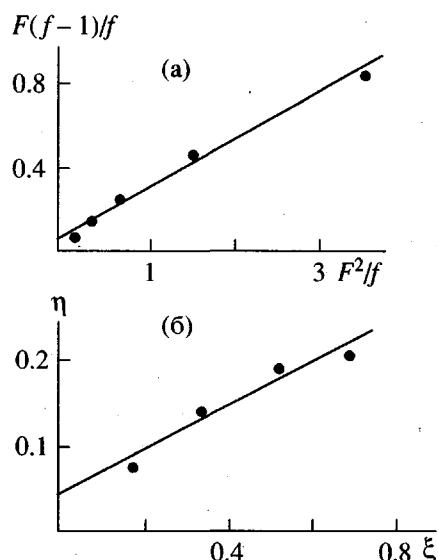


Рис. 2. Зависимости параметров уравнений Файнемана-Росса (а) и Келена-Тюдеша (б) для сополимеризации комплексомеров $M_1 \cdot M_2$ и $M_1 \cdot M_3$.
 а: $\operatorname{tg} \alpha = r_1(K_I/K_{II})$, отрезок на оси ординат — $r_2(K_{II}/K_I)$; б: $\operatorname{tg} \alpha = r_1(K_I/K_{II}) + r_2(K_{II}/K_I)/\alpha$, отрезок — $r_2(K_{II}/K_I)/\alpha$.

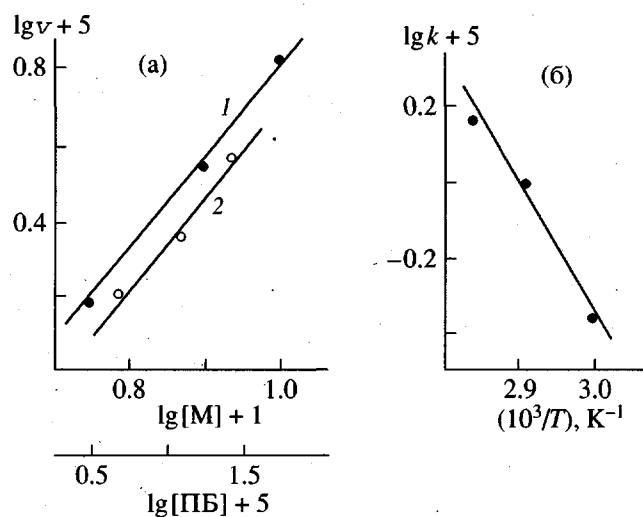


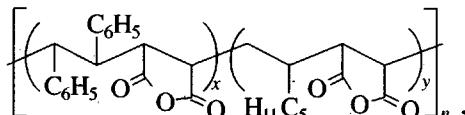
Рис. 3. Логарифмическая зависимость скорости сополимеризации M_1 , M_2 и M_3 от суммарной концентрации мономеров (I) и концентрации инициатора (2) (а), а также температурная зависимость константы скорости сополимеризации (б).

условиях может быть представлена как бинарная чередующаяся сополимеризация. Подтверждением этого является близость экспериментальных и расчетных отношений $[m_1 - m_2]/[m_1 - m_3]$, равных соответственно 1.358 ± 0.09 и 1.204 ± 0.12 и найденных с использованием уравнения двойной со-

полимеризации Майо–Льюиса, содержащего модифицированные константы сополимеризации

$$\frac{[m_1 - m_2]}{[m_1 - m_3]} = \frac{[M_1 + M_2]_0}{[M_1 + M_3]_0} \times \frac{r_1(k_1/k_{II})[M_1 + M_2] + [M_1 + M_3]}{r_2(k_{II}/k_1)[M_1 + M_3] + [M_1 + M_2]} \quad (17)$$

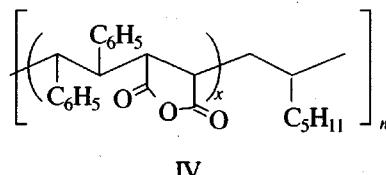
На основании полученных данных состав и строение терполимеров могут быть представлены в общем виде



三

где $x = 0.54\text{--}0.60$; $y = 0.40\text{--}0.46$.

Очевидно, в реакционных смесях с содержанием $[M_1] < 50$ мол. % (табл. 1, опыты 1, 3–5) последний почти полностью вовлечен в комплексообразование с M_2 , и тогда состав и строение сополимеров будут следующими:



Кинетическими исследованиями установлено, что тройная сополимеризация осуществляется по комплексно-радикальному механизму, поскольку эффективная энергия активации ($E_a = 66.2$ Дж/моль) занижена по сравнению с обычными радикальными процессами и имеет близкий ко второму порядок по мономерам: $v_{\text{соп}} = k[\Pi]^{0.5}[M]^{2.4}$ (рис. 3).

Для выяснения механизма, обеспечивающего чередование мономерных звеньев в тройном сополимере структуры I, был использован кинетический метод, основанный на выявлении “эффекта разбавления” [16]. Для этого следовало проанализировать положение максимума на кривых зависимости скорости сополимеризации от состава исходной реакционной смеси, приготовленной из $[M_1 + M_2]$ и $[M_1 + M_3]$ в различных соотношениях при условии $[M_1]_{\text{сум}} = 50$ мол. % и $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$, $[M_1] : [M_3] = 1 : 1$ (табл. 2).

Из данных рис. 4а видно, что v_{\max} располагается в районе 50 мол. % $[M_1 + M_3]$ и в интервале суммарных концентраций $[M]_{\text{сум}} = 0.6$ –1.0 моль/л его положение остается неизменным. Отсутствие сдвига v_{\max} при разбавлении свидетельствует о “комплексном” механизме стадии роста цепи.

Таблица 3. Данные для определения β_1 и β_2

Параметры	$F_1 = 0.43$	$F_2 = 0.67$	$F_3 = 1.00$	$F_4 = 1.50$	$F_5 = 2.33$
$a \times 10^5$	2.0	2.6	5.09	8.86	12.14
$b \times 10^5$	0.64	0.71	1.06	1.54	1.70
$c = a/b$	3.12	3.66	4.80	5.75	7.14
$2c/(K_I + K_{II})$	25.00	29.30	38.42	46.02	57.13

Ранее [7] было показано, что если тройная сополимеризация осуществляется на стадии, близкой к чередующейся сополимеризации двух комплексомеров, то уравнение для скорости реакции с учетом констант комплексообразования применимо

для оценки доли участия комплексов в элементарных реакциях роста цепи в виде

$$v_{\text{кон}}/[M_1 + M_3] = a[M_1 + M_3] + b, \quad (18)$$

где

$$a = \frac{v_u^{1/2} (K_I + K_{II}) [(k_{12} + k_{13})(k_{2II} + k_{3I})F^2 + (k_{2I} + k_{3I})(k_{II} + k_{III})F]}{k_0^{1/2} (k_{2I} + k_{3I}) + (k_{12} + k_{13})F}$$

$$b = \frac{v_u^{1/2} 2(k_{2I} + k_{3I})(k_{12} + k_{13})F}{k_0^{1/2} (k_{2I} + k_{3I}) + (k_{12} + k_{13})F}$$

Параметры a и b определены графически на базе экспериментальных данных рис. 4а из зависимости $\frac{v_{\text{кон}}}{[M_1 + M_3]}$ от $[M_1 + M_3]$ при различных значениях $F = \frac{[M_1 + M_2]}{[M_1 + M_3]}$ (табл. 3). При $a/b = c$ получено

$$2c/(k_I + k_{II}) = \frac{(k_{2II} + k_{3I})}{(k_{2I} + k_{3I})} F + \frac{(k_{II} + k_{III})}{(k_{12} + k_{13})}$$

Значения $\beta_1 = \frac{k_{2II} + k_{3I}}{k_{2I} + k_{3I}}$ и $\beta_2 = \frac{k_{II} + k_{III}}{k_{12} + k_{13}}$ определены из зависимости $2c/(K_I + K_{II}) \rightarrow F$ (рис. 4б): $\beta_1 = 22$ и $\beta_2 = 14$. Из анализа полученных данных видно, что суммы констант скорости элементарных реакций роста цепи с участием межмолекулярных комплексов значительно превосходят суммы констант скорости аналогичных реакций с участием свободных мономеров. При этом наибольшая разница в скоростях присоединения к

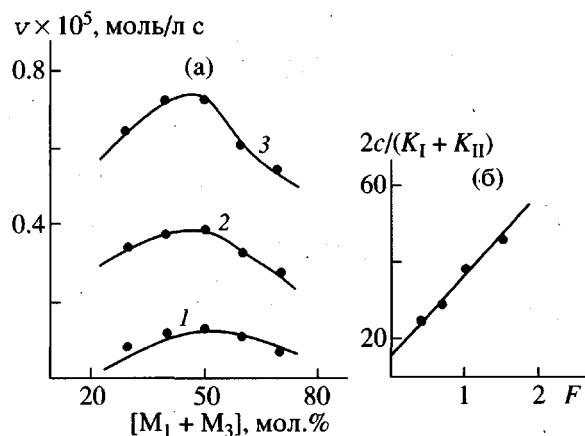


Рис. 4. а – зависимость скорости сополимеризации пар $M_1 - M_2$ и $M_1 - M_3$ от состава реакционной смеси и суммарной концентрации сомономеров: $[M]_{\text{сум}} = 0.6$ (1), 0.8 (2) и 1.0 (3); б – зависимость отношения $2c/(K_I + K_{II})$ от F для определения суммарного количественного вклада комплексов $M_1 \cdot M_2$ и $M_1 \cdot M_3$ в реакцию роста цепи: $\beta_1 = \text{tg } \alpha$, β_2 – отрезок, отсекаемый на оси ординат.

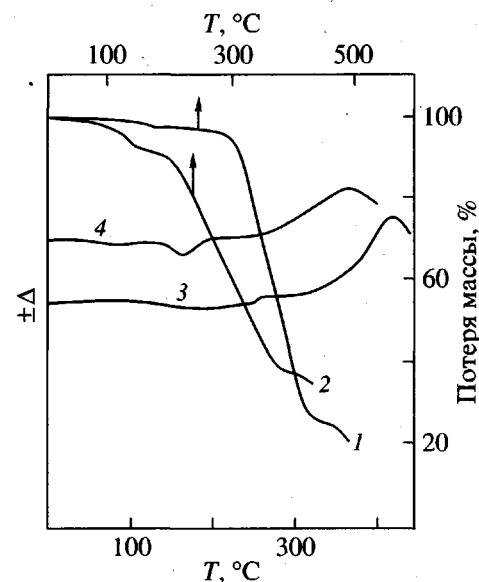


Рис. 5. Кривые ТГА (1, 2) и ДТА (3, 4) чередующихся сополимеров $M_2 - M_1 - M_3$ (1, 3) и $M_1 - M_3$ (2, 4) состава 1 : 2 : 1 и 1 : 1.

макрорадикалам с концевыми электронодонорными звеньями $\sim M_2^\cdot$ и $\sim M_3^\cdot$ наблюдается для комплексов $M_1 \cdot M_3$ и $M_1 \cdot M_2$ и свободного M_1 .

Из данных дериватографических исследований видно, что присутствие звеньев M_2 в цепи заметно изменяет и улучшает термическую стабильность сополимеров: до 300°C терполимер теряет около 5% массы, тогда как сополимер M_1-M_3 в этих условиях подвергается глубокой деструкции (рис. 5, кривые 1, 2). Тройной сополимер в отличие от двойного является неплавким, а экзотермические процессы для него протекают при более высокой температуре (рис. 5, кривые 3, 4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iwatsuki S., Itoh T., Sato T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1800.
2. Braun D., Cei G. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 1. S. 171.
3. Iwatsuki S., Itoh T., Ishiguro K. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 939.
4. Florjanczyk Z., Krawiec W., Such K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 4. P. 795.
5. Azab M.M. // Polym. Int. 1993. V. 32. P. 283.
6. Рзаев З.М., Брыксина Л.В., Джагаров Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2371.
7. Рзаев З.М., Зейналов И.П., Мамедова С.Г., Медякова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 374.
8. Рзаев З.М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида. Баку: Элм, 1984. С. 80.
9. Медякова Л.В., Мамедова М.А., Рзаев З.М. М., 1992. 19 с. – Деп. в ВИНТИ 10.06.92, № 1905.
10. Rzaev Z.M.O., Medyakova L.V., Mamedova M.A., Akovali G. // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. P. 1999.
11. Рзаев З.М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида. Баку: Элм, 1984. С. 25.
12. Рзаев З.М., Зейналов И.П., Медякова Л.В., Бабаев А.И., Агаев М.М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 614.
13. Хэм Д. Сополимеризация. М.; Химия, 1971. С. 36.
14. Eineman M., Ross D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 259.
15. Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. P. 1.
16. Georgiev G.S., Zubov V.P. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. № 2. P. 93.

Radical Copolymerization of *trans*-Stilbene, Maleic Anhydride, and 1-Heptene

L. V. Medyakova, S. M. Mamedov, A. M. Garamanov, and Z. M. Rzaev

Institute of Polymeric Materials, Academy of Sciences of Azerbaijan,
ul. S. Vurguna 124, Sumgait, 373204 Azerbaijan

Abstract—The radical copolymerization of a three-component donor–acceptor monomer system composed of *trans*-stilbene–maleic anhydride–1-heptene was studied. It was found that the composition of ternary copolymers versus monomer feed composition shows an unusual pattern: the fraction of maleic anhydride in the copolymer remains virtually unchanged (close to 50 mol %), whereas the copolymer is enriched with *trans*-stilbene as compared to 1-heptene. This finding is interpreted in terms of intermolecular complex formation. It is suggested that ternary copolymerization proceeds as an alternating copolymerization of two complexes: maleic anhydride–*trans*-stilbene and maleic anhydride–1-heptene.