L'Act. Chim. (E) 1997, 5, 29-33

La polymérisation assistée par ordinateur : un nouvel outil pédagogique

Application à la simulation de la dérive de composition et de la distribution des séquences dans les copolymères

Thierry Hamaide* *chargé de recherche*

Summary : ***The computer-assisted polymerization : a new teaching aid***
Application for the simulation of the composition drift and the sequence distribution in copolymers

The problem of the composition drift in the copolymers and its influence on the sequence distribution is highlighted. A simple algorithm is proposed in order to follow the variation of the copolymer composition with conversion. This one is based on the numerical integration of the differential instantaneous copolymer composition equation and allows to derive the sequence distribution at the same time. Calculations are very easily performed on any computer, and even done by hand provided the incremental process is large enough.

Mots clés : ***Copolymérisation, dérive de composition, distribution de séquences, algorithme de simulation.***
Key-words : *Copolymerization, composition drift, sequence distribution, simulation software.*

La polymérisation simultanée de plusieurs monomères permet d'obtenir un très grand nombre de produits dont les propriétés, et donc leurs applications, sont directement liées à la composition chimique et à l'enchaînement des unités monomères le long de la chaîne polymère. La bonne connaissance de la distribution des séquences est donc primordiale tant pour la compréhension que pour la prévision de propriétés physiques et chimiques du matériau formé.

L'une des caractéristiques propres à la copolymérisation est la différence de réactivité entre les monomères : ceux-ci ne réagissent pas tous à la même vitesse avec les centres actifs, entraînant une variation de la composition du milieu réactionnel et donc de celle des chaînes polymères formées (dérive de composition). Selon le temps de vie des centres actifs mis en jeu (radicalaire ou ionique), le nombre de chaînes dans le milieu augmentera ou restera constant pendant toute la réaction, ce qui se traduira par une différence de composition chimique entre les différentes chaînes ou par une dérive de composition au niveau de la chaîne elle-même.

L'analyse du produit final (RMN, analyse élémentaire...) donne une information *moyenne* sur la composition du copolymère alors que la résolution des équations cinétiques se focalise sur un *instant précis* (à l'échelle du *dt* choisi) de la copolymérisation. Il est important de faire la distinction entre les valeurs instantanées, déduites des équations de la copolymérisation, et les valeurs moyennes obtenues par toute méthode d'analyse du copolymère. L'expérience montre que cette notion de dérive de composition, ainsi que la distinction entre valeurs instantanée et moyenne est une difficulté majeure dans le cours de chimie de polymérisation : la plupart des étudiants n'arrive pas à percevoir ce qu'il y a « *derrière* » l'équation de copolymérisation : celle-ci est apprise par cœur et le cours s'arrête là, alors que l'intérêt pratique débute à ce moment-là. Ainsi, les conséquences de la dérive de composition sur les propriétés (transition vitreuse par exemple) et applications possibles du produit ne sont que rarement évoquées.

La disponibilité croissante des ordinateurs permet maintenant d'envisager le développement des méthodes de simulation comme outil d'enseignement. Dans cette optique, l'intégration numérique de l'équation de copolymérisation par

* Chimie et procédés de polymérisation, CNRS, ESCPE Lyon, bât. 308F2, 43, bd du 11 Novembre, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.17.82. Fax : 04.72.43.17.68. E.mail : hamaide@ccp.cpe.fr
Cet article fait partie d'un module du cours de DEA sur les matériaux polymères de l'université Claude Bernard de Lyon. Les cours de chimie macromoléculaire du Cnam et de l'Itech à Lyon englobent la partie «dérive de composition et algorithme» sans la distribution des séquences.

incréments successifs constitue un excellent exercice pour l'étudiant qui désire visualiser la dérive de composition et ses conséquences dans la distribution des séquences. Cette méthode permet de relier les valeurs instantanées déduites des équations cinétiques avec les valeurs moyennes obtenues par analyse des copolymères.

Après une mise au point sur la notion de distribution de séquences dans les copolymères statistiques, une méthode incrémentielle d'intégration de l'équation de copolymérisation est proposée. Celle-ci est facile à programmer et permet de déterminer les distributions de séquences moyennes à partir des conditions initiales de polymérisation.

Distribution des séquences

Le modèle probabiliste des chaînes polymères

Une chaîne copolymère peut être décrite comme une succession d'unités A et B dont on cherche à déterminer la distribution, c'est-à-dire la répartition le long de la chaîne. Sachant que la description d'une chaîne polymère est avant tout un problème statistique, il est naturel d'utiliser les lois de probabilités. En effet, la définition d'une chaîne en termes de probabilités décrit de façon parfaite une chaîne polymère :

« *On appelle chaîne une suite de variables aléatoires X_1, X_2, ..., X_n telles que la loi de probabilité de X_n dépende des épreuves précédentes. Une chaîne de Markov simple est une suite de telles variables dans laquelle la loi de X_n dépend uniquement de l'épreuve X_{n-1}* ».

Il suffit de remplacer les X_n par des unités monomères pour obtenir une chaîne polymère dont la croissance peut être décrite par le modèle terminal de Lewis et Mayo : la loi de probabilité de X_n dépend du centre actif $X°_{n-1}$ obtenu après réaction de X_{n-1} et pourra être définie par la cinétique de réaction[1].

La polymérisation de deux monomères A et B amènera à considérer les ensembles suivants : l'ensemble des unités possibles dans la chaîne polymère $\Omega = \{A,B\}$, l'ensemble des diades $\Omega' = \{AA, AB, BA, BB\}$ et l'ensemble des triades $\Omega'' = \{AAA, AAB, ABA, ABB, BAA, BAB, BBA, BBB\}$. Chaque ensemble forme un système complet puisque tous les éléments constituant l'ensemble considéré sont incompatibles deux à deux :

$$\begin{cases} \bigcup_i A_i = \Omega \\ \forall i \neq j, A_i \cap A_j = \varnothing \end{cases} \quad (1)$$

Le théorème des probabilités totales s'applique donc sur chacun des ensembles Ω :

$$P(A_i + A_j) = P(A_i) + P(A_j) \quad (2)$$

Probabilités conditionnelles

Considérons l'ensemble des diades $\Omega' = \{AA, AB, BA, BB\}$, formé par combinaisons des éléments de l'ensemble $\Omega = \{A,B\}$ des unités constitutives d'une chaîne polymère de longueur infinie. Dans le modèle de Lewis et Mayo, la vitesse d'addition d'un monomère ne dépend que de la nature de la dernière unité constituant le chaîne en croissance. On peut donc écrire quatre étapes élémentaires de propagation avec quatre constantes de vitesse :

$$-A° + B \longrightarrow -AB° \qquad k_{ab} \qquad a,b = 1,2$$

Ces réactions décrivent la formation de tous les éléments constituant l'ensemble des diades Ω'. Chaque diade est formée de deux composantes A et/ou B dont la seconde dépend de l'avènement de la première. On peut donc appliquer pour chaque diade le théorème des probabilités composées, par exemple pour la diade AB :

$$P(AB) = P(A).P_{ab} \quad (3)$$

P_{ab} est la probabilité conditionnelle de l'événement B sachant que A est réalisé. Autrement dit, cette probabilité conditionne l'addition du monomère B sur le centre actif A°. Elle est égale à la vitesse de formation de la diade AB par réaction du centre actif A° avec le monomère B rapportée à la somme de toutes les vitesses de réaction relatives au même centre actif A° et s'écrit en fonction des rapports de réactivité $r_i = \frac{k_{ii}}{k_{ij}}$:

$$P_{ab} = \frac{k_{ab}[B]}{k_{aa}[A] + k_{ab}[B]} = \frac{r_a x}{1 + r_a x} \quad (4)$$

avec $x = [A]/[B]$. La probabilité P_{aa} d'addition du monomère A sur le centre actif A° sera complémentaire de P_{ab}. On écrira de même les probabilités relatives au centre actif B° :

$$P_{aa} = \frac{k_{ab}[B]}{k_{aa}[A] + k_{ab}[B]} = \frac{r_a x}{1 + r_a x} = 1 - P_{ab} \quad (5)$$

$$P_{bb} = \frac{r_b/x}{1 + r_b/x} ; P_{ba} = 1 - P_{bb} = \frac{1}{1 + r_b/x} \quad (6)$$

La distribution de toute séquence de plusieurs unités monomères incluse dans la chaîne polymère pourra être décrite en utilisant ces probabilités conditionnelles en remarquant toutefois que leurs expressions dépendent du rapport molaire x qui est une valeur instantanée.

Système de référence

Toute probabilité d'existence d'une séquence particulière doit être définie par rapport à un ensemble Ω pour lequel la somme de ces probabilités est égale à l'unité : $P(\Omega) = 1$. On considère ici les probabilités relatives à la chaîne dans son ensemble, soit $\{\Omega\} = \{A,B\}$. Ainsi, la probabilité P(A) d'avoir une unité A dans la chaîne sera égale à la fraction molaire F_A en unités A dans le copolymère :

$$P(A) = \frac{A}{A + B} = F_A$$

Les diades et leur réversibilité

La probabilité P(AA) d'avoir la diade AA est égale à la probabilité de trouver une unité A dans la chaîne multipliée par la probabilité conditionnelle d'addition de A sur le

centre actif A°. D'après le théorème des probabilités composées :

$$P(AA) = P(A)P_{aa} = F_A P_{aa} \quad (7)$$

Puisque les éléments sont incompatibles deux à deux, on peut écrire que :

$$\left.\begin{array}{l} P(AA + AB) = P(AA) + P(AB) = P(A) \\ P(AA + BA) = P(AA) + P(BA) = P(A) \end{array}\right\} \text{soit } P(AB) = P(BA) \quad (8)$$

La signification physique de ces égalités est évidente :

i - La somme des diades AA et AB est égale au nombre d'unités A dans la chaîne polymère. En effet, une unité A appartient à l'une des diades AA ou AB. En termes de probabilités :

$$P(AA) + P(AB) = P(A)P_{aa} + P(A)P_{ab} = P(A)\,(P_{aa} + P_{ab}) = P(A) \quad (9)$$

On aura de même : $P(BB) + P(BA) = P(B)$ (10)

ii - Dans une chaîne de longueur infinie, le nombre de diades AB est égale au nombre de diades BA. En effet, il n'y a en général pas de sens pour « lire » la chaîne polymère. Cet état traduit la réversibilité des diades : une unité A présente dans une chaîne polymère a été intégrée par réaction du monomère A avec l'un des centres actifs A° ou B°. On a donc en termes de probabilités : $P(AA) + P(BA) = P(A)$

D'autre part, le nouveau radical formé A° peut réagir sur le monomère A ou sur le monomère B, soit $P(A) = P(AA) + P(AB)$.

Il faut noter que l'on retrouve directement l'équation de copolymérisation[2] : d'après la réversibilité des diades, on a $P(A)P_{ab} = P(B)P_{ba}$. Puisque les probabilités P(A) et P(B) sont directement proportionnelles à la quantité d'unités A et B incorporées instantanément dans le polymère, on a

$$X = \frac{P(A)}{P(B)} = \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{p_{ba}}{p_{ab}} = \frac{1 + r_a x}{1 + r_b/x} \quad (11)$$

Triades

L'ensemble des triades comporte huit éléments : Ω" = {AAA, AAB, BAA, BAB, ABA, BBB, BBA, ABB, ABA}. Le même type de calcul s'applique avec les triades. En tenant compte de la réversibilité des diades particulières, on montre la réversibilité des triades :

$$P(BAA) = P(B)P_{ba}P_{aa} = P(A)P_{ab}P_{aa} = P(AAB) \quad (12)$$

$$P(BBA) = P(ABB) \quad (13)$$

ce qui traduit le fait que les triades peuvent aussi être « lues » dans les deux sens de la chaîne.

On appelle triade centrée en A toute triade dont l'unité centrale est A. On dénombre 4 triades centrées en A. La somme des probabilités de trouver les 4 triades centrées en A est égale à la probabilité de trouver une unité A : en effet, tout motif A de la chaîne appartient à une des 4 triades centrées en A.

$$P = P(AAA) + P(AAB) + P(BAA) + P(BAB) = P(A) \quad (14)$$

De même, la somme des 4 triades centrées en B est égale au nombre d'unités B dans la chaîne :

$$P(BBB) + P(BBA) + P(ABB) + P(ABA) = P(B) \quad (15)$$

Attention : Il ne faut pas confondre la probabilité d'existence d'une séquence donnée dans un environnement quelconque avec la probabilité d'existence de séquences isolées. Autrement dit, *la probabilité d'existence d'une séquence donnée dépend de son environnement immédiat.* Par exemple, une triade AAA pourra soit appartenir à une séquence plus longue de motifs A, soit être isolée entre deux motifs B. Si l'on ne considère pas l'environnement immédiat, la probabilité d'existence de la triade AAA est égale à $P(AAA) = P(A)P_{aa}^2$. Calculer la probabilité d'une triade AAA *isolée* revient à examiner la pentade BAAAB, soit :

$$P(B)P_{ab}P_{aa}^2P_{ba} = P(A)P_{aa}^2P_{ba}^2 \quad (16)$$

Cette dernière probabilité est évidemment plus faible car les conditions d'existence de cette triade sont plus restrictives.

La résonance des carbones en RMN est particulièrement sensible à leur environnement. La RMN est donc un outil essentiel pour analyser la distribution des unités monomères dans les chaînes polymères. Si le taux de conversion reste faible, on peut assimiler valeurs instantanée et moyenne et utiliser directement les résultats de la RMN. Dans tous les autres cas, il faut se souvenir que la RMN analyse toujours la chaîne moyenne, d'où la nécessité d'intégrer ces valeurs instantanées sur la durée de polymérisation.

Séquence de n unités A

Le même raisonnement se généralise à toute séquence de n unités identiques. Ainsi la probabilité de trouver une *séquence de n unités* A sera égale à $P(A_n) = P(A)P_{aa}^{n-1}$. La probabilité de trouver *une* unité A appartenant à une séquence de n unités A sera égale à $n.P(A_n)$[3].

Détermination des valeurs moyennes

Le corollaire de l'équation de copolymérisation

Il est donc nécessaire de pouvoir relier ces valeurs instantanées déduites des équations cinétiques avec les valeurs moyennes obtenues par analyse des copolymères. L'intégration de l'équation de copolymérisation en fonction de la conversion est peu aisée pratiquement. On peut obtenir théoriquement la fraction molaire moyenne en intégrant les fractions instantanées sur la conversion q : $\langle F_a \rangle = \frac{1}{q}\int_0^q F_a(q)dq$.

Une autre méthode consiste à faire une intégration numérique de l'équation de copolymérisation. Le fondement de l'algorithme repose sur le corollaire de l'équation de copolymérisation, que certains étudiants ont du mal à saisir : l'équation de copolymérisation relie les quantités de monomères d[A] et d[B] qui polymérisent pendant le temps dt à la quantité de monomères présent dans le milieu réactionnel à ce moment-là. *d[A] et d[B] représentent aussi la quantité de motifs A et B incorporés dans les chaînes polymères pendant le même temps dt.* La connaissance de la quantité de monomère disparu donne donc accès à la composition des chaînes polymères formées pendant ce temps. La quantité (d[A] + d[B]) est une fraction du mélange des monomères et donne accès à la conversion.

Description de l'algorithme

L'expérience montre que le commentaire de l'algorithme était essentiel à la perception du phénomène. Dans la mesure du possible, l'écriture dans un langage informatique et le passage sur un ordinateur aidaient à la compréhension. A défaut, le calcul d'une ou deux boucles « à la main » lors d'un TD constituait une alternative intéressante. La *figure 1* représente l'organigramme. L'étape d'initialisation indique les concentrations en monomères, les rapports de réactivité ainsi que l'incrément de polymérisation dQ fixé pour chaque itération (correspondant à la conversion obtenue pendant le temps dt). Cette quantité est une fraction du mélange de monomères, telle que dQ = d[A] + d[B]. La procédure décrite en annexe est la suivante :

1 - Connaissant la quantité de monomères A et B à un instant donné, on calcule le rapport molaire X = d[A]/d[B] du copolymère formé :

2 - On en déduit les quantités d[A] et d[B] polymérisées :

$$dQ = d[A] + d[B] = \frac{1+X}{X} d[A],$$

soit $d[A] = F_A\, dQ$; $d[B] = (1 - F_A)\, dQ$;

3 - On calcule les nouvelles quantités de monomères :

$$[A] = [A] - d[A] \; ; \; [B] = [B] - d[B]$$

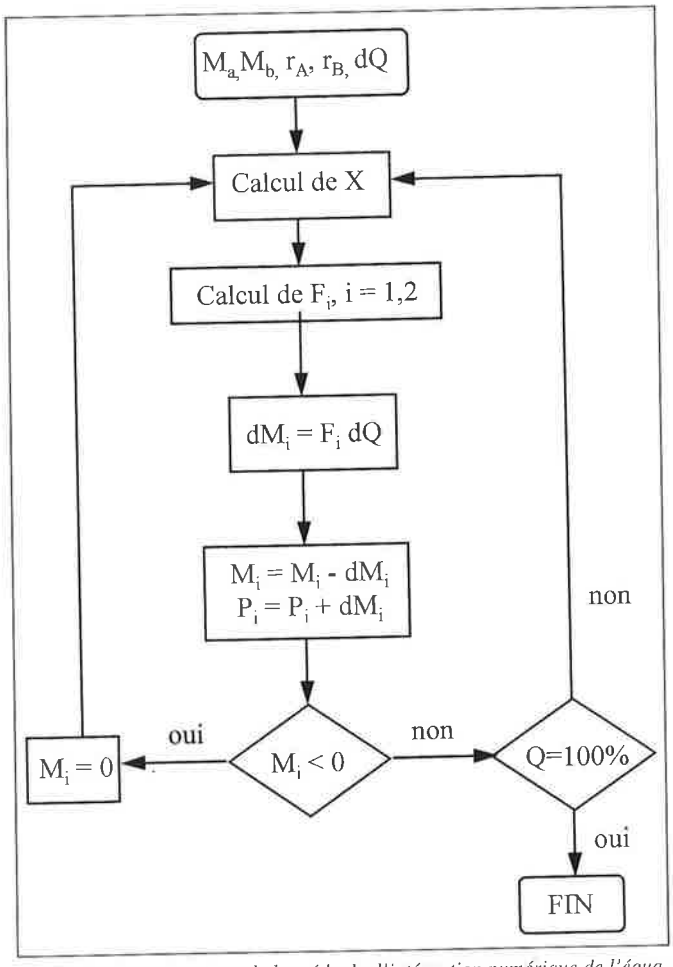

Figure 1 - Organigramme de la méthode d'intégration numérique de l'équation de copolymérisation. Les données initiales sont la concentration en monomères, les rapports de réactivité et l'incrément de polymérisation choisi. La condition $M_i < 0$ permet de tenir compte du fait que la totalité de l'un des monomères peut être consommée avant la fin de la polymérisation. Il est alors utile d'insister sur le fait que l'on ne forme plus qu'un homopolymère.

4 - On recommence à l'étape 1 après avoir vérifié que les quantités [A] et [B] restent positives.

On calcule ainsi successivement les incréments de polymère formés instantanément ainsi que l'évolution du milieu réactionnel. La composition moyenne du copolymère s'obtient en sommant les incréments successifs et en divisant par la quantité de polymère formé. Le programme boucle sur cette procédure jusqu'à obtention de la conversion souhaitée (attention de maintenir une concentration positive ou nulle en monomères).

La procédure *Polymérisation* déduite de l'algorithme ainsi décrit est rapportée ci-dessous. La signification des variables utilisées (Xm, Xp, Fm ...) est la suivante : X et F sont respectivement les rapports et fractions molaires (m et p se rapportent aux monomères et au polymère). dM_i est la quantité de monomère M_i polymérisée dans chaque boucle et Pi la quantité totale de polymère issu du monomère M_i.

Le *tableau I* rapporte les valeurs obtenues pour la polymérisation du couple de monomères styrène-méthacrylate de méthyle pour un mélange initial renfermant 20 % de styrène. L'incrément de polymérisation dQ est égale au dix-millième de la quantité initiale de monomères. La *figure 2* montre la variation du milieu réactionnel pour deux mélanges initiaux choisis de part et d'autre de la composition azéotropique et permet de comparer l'évolution des valeurs instantanées et moyennes. On pourra insister en particulier sur le fait (a priori trivial mais cependant difficilement perçu) que la composition moyenne du copolymère à 100 % de conversion est égale à la composition initiale du mélange de monomères.

Outre son intérêt pour le calcul des compositions moyennes, cet algorithme permet de calculer les distributions de séquences moyennes en sommant les séquences à chaque itération. La procédure *Triade* permettant le calcul des triades est rapportée ici. Elle se place après la procédure *Polymérisation* et les boucles de calcul englobent ces deux procédures. Seul le décompte de la triade BBB est rapporté. Il ne faut pas oublier dans l'expression du calcul de la triade

Tableau I - Simulation de la copolymérisation styrène-méthacrylate de méthyle.

Conversion	f(S)	F(S)	<F(S)>	F(S) *
0	0,20	0,29	0,29	0,29
10	0,19	0,28	0,28	0,28
20	0,18	0,27	0,27	0,27
30	0,17	0,26	0,27	0,25
40	0,15	0,24	0,27	0,23
50	0,14	0,22	0,26	0,22
60	0,12	0,20	0,25	0,19
70	0,10	0,17	0,24	0,16
80	0,07	0,13	0,23	0,10
90	0,035	0,08	0,22	0,01
100	0,00	0,00	0,20	0

$r_S = 0{,}53$, $r_{MMA} = 0{,}45$. f(S) et F(S) sont les fractions molaires instantanées en styrène dans le mélange de monomères et le polymère. <F(S)> est la fraction molaire moyenne en styrène dans le polymère. $[f(S)]_0 = 0{,}20$. $dQ = 10^{-4}([S]_0 + [MMA]_0)$.

* Fraction molaire instantanée calculée avec un incrément dQ égal à 10 % de la quantité initiale de monomère. La différence se fait sentir ici au niveau de la deuxième décimale. Ce calcul peut se programmer aisément avec un tableur. A titre pédagogique, on peut faire calculer par les élèves en travaux dirigés les deux ou trois premières lignes afin de leur permettre de « visualiser » la dérive de composition. La différence se fera simplement sentir dans le « fini » du tracé des courbes.

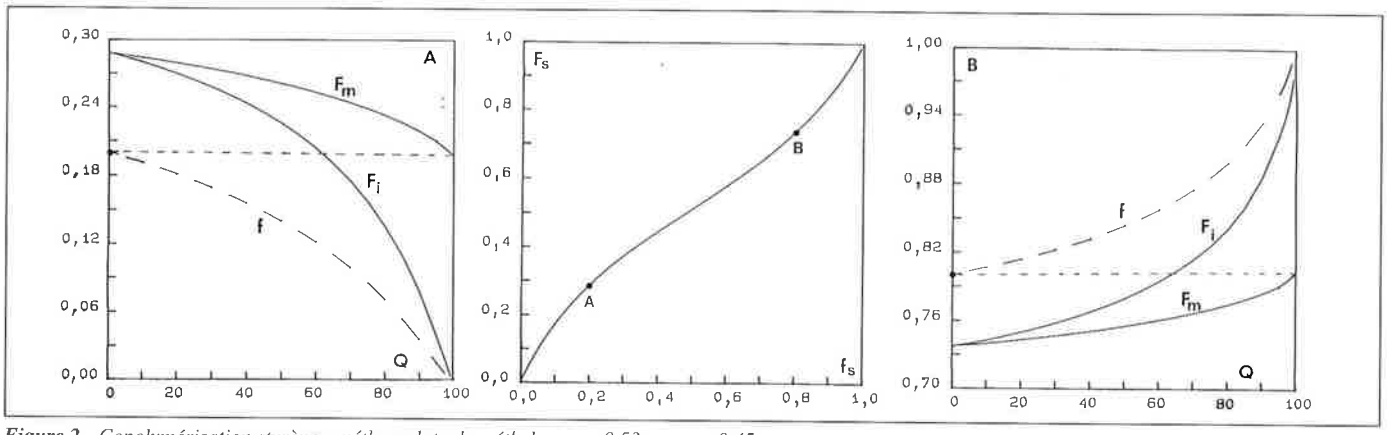

Figure 2 - Copolymérisation styrène - méthacrylate de méthyle : $r_S = 0,53$, $r_{MMA} = 0,45$.
Variation de la composition du milieu réactionnel en fonction de la conversion pour deux mélanges de monomères A et B situés de part et d'autre de l'azéotrope. f est la fraction molaire en styrène dans le mélange de monomères ; F_i et F_m sont respectivement les fractions molaires instantanée et moyenne en styrène dans le copolymère.

la multiplication par le facteur dM2 qui représente la quantité d'unités B polymérisées pendant cette boucle. Les sept autres triades se calculent de la même manière. Les valeurs moyennes de chaque triade sont rapportées dans le *tableau II*. On vérifie que la somme des triades est égale à la quantité de polymère obtenu, c'est-à-dire à la conversion, puisque les calculs se font par rapport à la quantité de monomère polymérisé. Cette vérification permet de valider la simulation.

Tableau II - Calcul de la distribution des triades pour le système styrène (A)-méthacrylate de méthyle (B) avec 20 % de styrène initialement. (Les valeurs correspondant aux triades BAA et ABB sont égales respectivement à celles des triades AAB et BBA et ne sont donc pas reproduites dans le tableau).

Conversion	AAA	AAB	BAB	BBB	BBA	ABA
10	0,0004	0,0029	0,0223	0,0302	0,0163	0,0088
20	0,0007	0,0055	0,0440	0,0622	0,0325	0,0170
30	0,0010	0,0079	0,0652	0,0964	0,0486	0,0246
40	0,0012	0,0100	0,0857	0,1331	0,0643	0,0314
50	0,0013	0,0118	0,1053	0,1731	0,0797	0,0373
60	0,0015	0,0132	0,1235	0,2173	0,0945	0,0422
70	0,0015	0,0143	0,1400	0,2672	0,1083	0,0461
80	0,0016	0,0150	0,1540	0,3251	0,1204	0,0486
90	0,0016	0,0153	0,1639	0,3950	0,1295	0,0498

Conclusion

Cette méthode d'intégration numérique de l'équation de copolymérisation permet donc aux étudiants de voir ce qu'il y a « derrière » cette équation, c'est-à-dire l'essentiel, à savoir le passage d'un système homogène constitué par des molécules de monomères à un système plus organisé constitué de chaînes macromoléculaires, mais présentant une hétérogénéité induite par la différence de réactivité chimique. L'expérience montre que le commentaire de l'algorithme était essentiel à la perception du phénomène. Dans la mesure du possible, la programmation de l'algorithme aide à la compréhension. A défaut, le calcul d'une ou deux boucles « à la main » lors d'une séance de TD en utilisant un incrément de polymérisation plus important (10 % par exemple) constituait une alternative intéressante. La différence n'est pas significative et permet de voir rapidement l'évolution de la dérive.

Ces procédures simples peuvent enfin faire partie d'un programme plus élaboré qui tiendrait compte de l'hétérogénéité des masses molaires et leur distribution qui varient selon le mode de polymérisation choisi (radicalaire ou ionique).

Notes

1 - Le modèle décrit ici est développé en utilisant le formalisme X° pour désigner un centre actif. Il est évident qu'il peut s'appliquer aussi bien à tout centre actif de nature radicalaire ou ionique.

2 - Il faut remarquer ici que cette équation exprimée en fonction des rapports molaires est beaucoup plus facile à manipuler que l'expression habituelle

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_a[A] + [B]}{r_b[B] + [A]}$$

3 - La remarque précédente s'applique aussi : la probabilité $P(A_n)$ concerne toute séquence de n unités A quel que soit son environnement. En particulier, cette séquence de n unités A peut faire partie intégrante d'une séquence de m unités A plus importante (m>n). Si l'on veut considérer la séquence particulière de n unités A isolée, il faut tenir compte des deux unités de fin de séquences qui appartiennent aux diades alternées BA et AB. On considérera alors la séquence BA_nB.

Annexe 1

Procédures de base pour l'intégration numérique de l'équation de copolymérisation et le calcul de la distribution des séquences

```
Procedure Polymerisation ;
begin
    Xm := M1/M2; Fm := Xm/(1+Xm);          {calcul des rapports et fractions molaires }
    Xp := (1+r1*Xm)/(1+r2/Xm);             {équation de copolymérisation}
    Fp := Xp/(1+Xp);
    dM2 := dQ/(1+Xp); dM1 := Xp*dM2;       {Nombre d'unités monomères polymérisées}
    M1 := M1 - dM1; M2 := M2 - dM2;        {Calcul des monomères résiduels}
    P1 := P1 + dM1; P2 := P2 + dM2;
    FP1 := P1/(P1+P2);                     {Composition moyenne du copolymère formé}
end;

Procedure Triades;
begin
    Pab := 1/(1+r1*Xm):                    {Calcul des probabilités conditionnelles Pij}
    Pba := 1/(1+r2/Xm);
    T[1] := T[1] + dM2*(1-Pba)^2;          {T[1] = Σ (BBB)inst = (B)Pbb^2}
    Calcul identique pour les autres triades...
end;
```