

V. CONSERVARE — RESTAURARE

RĂȘINI SÎNTEICE FOLOSITE ÎN CONSERVARE ȘI RESTAURARE. PROPRIETĂȚILE ȘI INFLUENȚA ACESTORA ASUPRA OBIECTELOR PE CARE SUNT APLICATE

Daniela Petrișor

Folosirea rășinilor sintetice a luat o amploare deosebită în foarte multe domenii, extinderea acestora incluzând și domeniul restaurării și conservării. În acest domeniu, la început s-au folosit lianți naturali precum albușul de ou, caseina, cleiuri și gume naturale, unele dintre acestea folosindu-se și astăzi (albușul de ou, cleiul de oase, ceară de albine, rășini naturale Damnar și Mastix).

Odată cu dezvoltarea și perfecționarea tehnicilor de lucru și cu dezvoltarea industriei chimice s-a ajuns la folosirea în restaurare a rășinilor sintetice. În perioada actuală, materialele plastice au aplicabilitate în majoritatea sectoarelor de activitate economico-socială a omului. Înlocuirea materialelor tradiționale cu materiale plastice e posibilă și realizabilă în orice domeniu de activitate cu rezultate importante de economii de manoperă și materiale deficitare (metal, lemn, sticlă, hârtie, lână, bumbac etc.).

Fabricarea lor a luat ființă în 1910, odată cu fabricarea primei rășini sintetice-Albertol. Una dintre cele mai importante probleme la prelucrarea și utilizarea materialelor plastice este alegerea lor corectă. Problema de bază a alegerii lor este cunoașterea exactă a condițiilor de folosire.

Temperatura de funcționare limitează posibilitățile de utilizare a materialelor plastice. Cunoașterea acestor temperaturi e necesară pentru că, în general, proprietățile rășinilor se modifică sensibil, în funcție de temperatura la care sunt ținute, mai ales timp îndelungat.

Cunoașterea naturii mediului de lucru are o mare importanță pentru a stabili dacă influențarea reciprocă între materialul plastic și mediu va dăuna unuia dintre ele. De asemenea, trebuie să se țină seama de influența luminii, a aerului, a mediului lichid asupra rășinii. Solicitățile mecanice și mai ales cele de durată care acționează asupra materialelor plastice sunt de asemenea importante. Trebuie să se ia în considerație faptul că anumite solicitări au efecte secundare ca, de exemplu, rezistența la tracțiune sau la încovoiere, care duce la fluaj sau solicitări alternative, care duc la oboseală.

La rășinile care se folosesc trebuie cunoscută în special comportarea termică. La polimeri se observă o variație lentă a proprietăților cu temperatura, între punctele T_s și T_f (temperatura de trecere în stare lichidă și în stare fluidă).

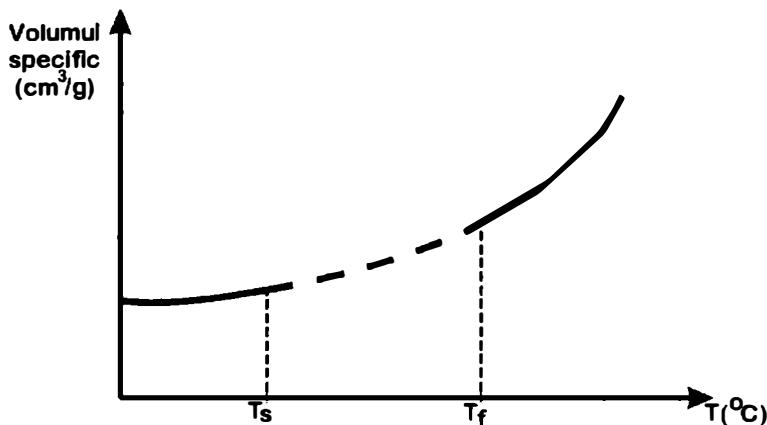


Figura 1

Această comportare se explică prin faptul că variația cu temperatura a proprietăților unui polimer se datorează variației energiei legăturilor secundare de valență. Valoarea acestei energii depinde de lungimea moleculei, fiind mai mare la cele cu grad de polimerizare mai mare. Intervalul T_s - T_f e domeniul de utilizare al materialelor plastice; în afara acestui domeniu, polimerii își pierd în mod substanțial proprietățile: peste temperatura de topire (T_f) materialul curge, iar sub temperatura de solidificare (T_s) materialul devine casant (fig.1). Rezistența la temperatură a materialelor plastice poate fi ameliorată prin introducerea unor ingrediente ca, de exemplu, azbest și sticlă.

Polimerii înalți au un coeficient de dilatație mare, ceea ce constituie un dezavantaj în utilizare. Dilatația mare poate produce ruperea peliculelor aderențe la suprafața polimerului sau defecțiuni în obiectele asamblate. Coeficientul de dilatație poate fi micșorat prin adăugarea de materiale de umplutură anorganice (fig.2).

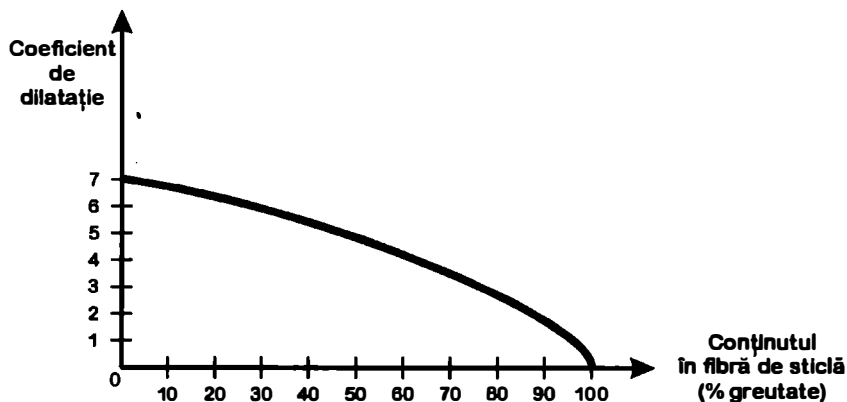


Figura 2 (pentru poliacetat de vinil)

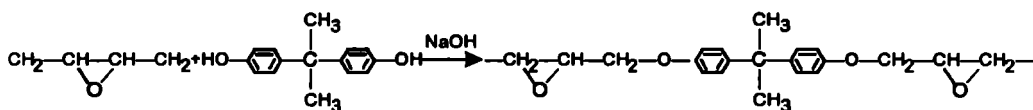
Tabel cu materialele cu coeficient de dilatație mare

| Materialul plastic | Coeficient de dilatație |
|-----------------------------|-------------------------|
| Polimetacrilat de metil | 8 |
| Poliamidă | 10 |
| Esteri și eteri de celuloză | 6–17 |
| Rășină ureo—formaldehidică | 3 |

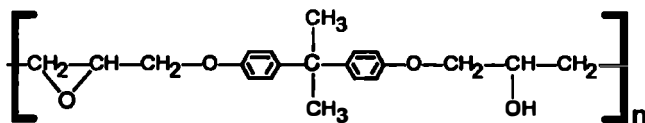
Alte condiții ce trebuie respectate în folosirea rășinilor sunt: tăria unei lipituri (în cazul folosirii rășinilor drept adevizi) nu trebuie să depășească tăria structurii interne a materialului original, rășinile trebuie să fie reversibile, pentru anularea unor intervenții anterioare de restaurare și ele nu trebuie să atace ornamentațiile de pe suport.

Dintre rășinile sintetice, cele mai folosite în operațiile de conservare și restaurare sunt rășinile epoxidice (araldide, epikote, epodur, epoxide), rășini poliesterice (Gaparol, Abrastuk, Sintolite), rășini poliuretanice (Dutethan, Desmodur), rășini siliconice (Baysilon, Silopren, Rhodorsil, Silastomer), rășini melamino-formaldehidice (Arigal C), rășini poliamidice (Nylonuri solubile), polietilenglicoli (ceruri microcristaline de tip Carbowax).

Rășinile epoxidice au o aplicabilitate largă în domeniul conservării și restaurării. Acestea se obțin prin policondensarea fenolilor cu epiclorhidrina. Materiile prime cele mai folosite sunt difenolpropanul (dianul). Se mai pot folosi rezolcina, rășinile fenol-formaldehidice (novolac sau rezol). Reacția are loc în exces de NaOH:

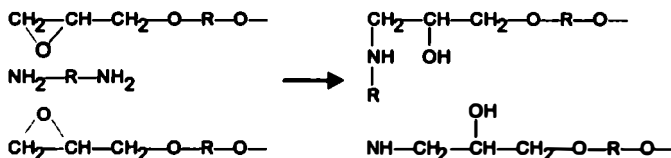


Grupele epoxidice ale produsului format pot reacționa cu alte molecule de dian, obținându-se astfel o rășină cu grad de policondensare dorit:

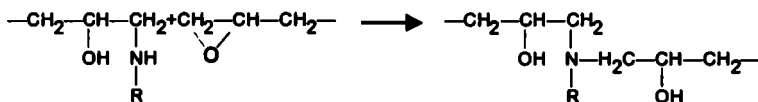


Pentru rășinile fluide, gradul mediu de policondensare e cuprins între 2 și 3. Pentru rășinile solide, n este până la 15. Datorită existenței grupelor epoxidice la capetele rășinii, aceasta poate fi întărită prin adăugarea unor substanțe ca diamine, acizi dicarboxilici și anhidride ale acestora, precum și alți agenți.

Întărirea cu amine se caracterizează prin faptul că reacția decurge fără eliminarea de produse secundare, aceasta putându-se efectua și la rece.



Prin ridicarea temperaturii crește viteza de reacție între amină și grupa epoxidică și poate reacționa și al doilea atom de hidrogen al grupei aminice.



Ridicarea temperaturii de întărire la 80-100°C mărește numărul de legături dintre molecule ceea ce duce la îmbunătățirea termostabilității polimerului. Aminele aromatice reacționează mai greu cu grupele eposidice, din care cauză întărirea trebuie condusă la cald, rășina întărită cu amine aromatice având proprietăți mecanice și de termastabilitate superioare. Drept acceleratori ai reacției de întărire sunt alcoolii primari: etilenglicolul, care în proporție de 4-5% față de cantitatea de rășină, dublează viteza de reacție. Întărirea se mai poate face cu acizi dicarboxilici (decurge în două faze) și cu fenoli polihidroxilici ce duc la produse cu foarte bună stabilitate termică.

Rășinile epoxidice, spre deosebire de alte rășini, după întărire prezintă o bună aderență la metale, sticlă și alte materiale. Rășinile întărite au rezistență mecanică mare, excelente proprietăți dielectrice, rezistență mare la agenți chimici și își schimbă foarte puțin dimensiunile în procesul de întărire la rece. Se folosesc drept adezivi, lacuri, companduri și în special cele cu fibre sau cu țesături de sticlă. Agendul de întărire (aminele) și rășina însăși sunt toxice, putând da naștere la dermatite.

Rășina întărită nu mai prezintă toxicitate. Proprietățile lor pot fi ameliorate prin adaosuri de plastifianți. Proporția de întăritor este de 18-25% în greutate față de rășina epoxidică. Acceleratorul este trifenil-fosfit 5%.

În conservare și restaurare aceste rășini au domeniu larg de aplicabilitate datorită bunei aderențe la metale, sticlă și alte materiale. Astfel sunt folosiți ca adezivi pentru piele, consolidarea lemnului putred, a ceramicii (Araldit AY403 + întăritorul HY956 20%), a sticlei sparte (mai ales a obiectelor grele din sticlă), a mortarului în picturile murale, pentru completarea părților lipsă (Araldit), impregnarea sticlei (Araldit cu întăritor HY978), pentru acoperirea Fe și consolidarea obiectelor din fier, prinderea obiectelor de piatră și pentru reproducerea ceramicii (EPIKOTE 55, format din bisfenol A și epichlorhidrină reticulată cu întăritor de tip CASAMID 360 (reacția amidică).

Avantajul folosirii acestei rășini îl constituie posibilitatea adăugării de umpluturi din pulbere de siliciu sau prafuri metalice și posibilitatea armării cu fibre de sticlă. Armarea aduce după sine și o îmbunătățire a rezistenței la șoc, creșterea durității.

Deci, în cea mai mare parte, rășinile epoxidice se folosesc drept adezivi. Formulele acestor rășini pentru aplicații la lipire conțin:

| | | |
|-----------|---|-----------------|
| I. | Rășină epoxi (bisfenol-epichlorhidrină) | 75 părți |
| | Rășină epoxi (glicerină-epichlorhidrină) | 25 părți |
| | Dietilamină (întăritor) | 8 părți |

Umpluturi: azbest, TiO₂ etc.

| | | |
|------------|--|--------------|
| II. | Cele cu rezistență la lipire mărită | |
| | Rășină epoxi (bisfenol-epichlorhidrină) | 100 p |
| | Se încălzește la 150°C și se adaugă: | |
| | Acetat polivinilic | 10 p |
| | Anhidridă ftalică (întăritor) | 5-8 p |

- III.** Cele cu întărire rapidă la temperatura ambiantă:
 Rășină epoxi (xilenol-formol-furfurol epiclorhidrină)
 Amestec întărire (93% grafit + 7% Acid 1,5 naftalen disulfonic)

O altă întrebuințare importantă a rășinilor epoxidice o constituie lacurile epoxidice. Acestea pot fi cu întărire fără căldură:

| | |
|--|-------------|
| <i>Rășini epoxi (bisfenol-epiclorhidrină)</i> | 97 p |
| <i>Dietilamina (întăritor)</i> | 6 p |
| <i>Agent de egalizare (rășini ureo-formaldehidice)</i> | 3 p |

și cu întărire la cald:

| | |
|--|--------------|
| <i>Rășină epoxi</i> | 116 p |
| <i>Poliamida 100 (sol. 60% în amestec xilen 80 p și butanol 2 p)</i> | 193 p |
| <i>Galben de Zn</i> | 258 p |
| <i>TiO₂</i> | 72 p |
| <i>ZnO</i> | 91 p |
| <i>Silicat de Mg</i> | 72 p |
| <i>Stearat de Al</i> | 5,7 p |
| <i>Cellosolve</i> | 58 p |
| <i>Xilen</i> | 165 p |

Lacurile epoxidice se folosesc în general pentru acoperiri asigurând materialului pe care e aplicat proprietăți superioare ca: izolare termică, rezistență la coroziunea chimică, rezistență la intemperii, la acestea adăugându-se capacitatea de a asigura un aspect atractiv, lucru extrem de necesar pentru obiectele de patrimoniu care sunt expuse în muzee și expoziții. Sunt multe tipuri de acoperiri. Acoperirea electrostatică constă în a crea cu ajutorul unui generator electrostatic un câmp capabil de a electriză particulele de pulbere care sunt dirijate și depuse pe obiectul prezent în zona de influență. Se pot face acoperiri pe metale (asigurând protecție la coroziune atmosferică sau chimică) sau acoperiri estetice și acoperiri pe țesuturi, scopul principal fiind obținerea de produse destinate termocolării.

Un alt tip de acoperire este cel ce folosește dispersii lichide de polimer. Acoperirea piesei se face în acest caz prin imersie simplă și prin pulverizare cu pistol. Acoperirea cu dispersii lichide necesită o încălzire a piesei la o temperatură care să realizeze o topire optimă a polimerului, această încălzire neputându-se realiza pentru unele obiecte de patrimoniu, preferându-se celelalte tipuri de acoperiri.

În conservare și restaurare se mai folosesc și rășini poliesterice. Cea mai importantă proprietate a lor este aceea că temperatura de topire se modifică cu numărul de atomi de carbon din unitatea moleculară, în special pentru cei alifatici. Se obțin din policondensarea polialcoolilor cu acizi policarboxilici sau cu anhidridele lor. Cele mai răspândite sunt rășinile gliptalice (glicerină și anhidridă ftalică). Ca lacuri sau ca adezivi rășinile ca atare nu pot fi folosite deoarece pelicula e casantă și insolubilă în uleiuri, în faza inițială. Pentru a putea fi utilizate, rășinile se modifică cu uleiuri și cu acizi grași obținându-se astfel rășini fiabile, solubile în uleiuri, cu o hidrofobitate mărită. La compozițiile de polisteri nesaturați se adaugă un catalizator de întărire propriu-zis

(peroxid) cu un anumit inhibitor și un accelerator de întărire (dimetil anilina, naftenat de cobalt). Dozele de catalizator sunt de ordinul 1,5-2% în raport cu rășina, iar cele de accelerator variază de la 0,1 la 2%. Aceste rășini sunt potrivite, îndeosebi, pentru producere vopselelor și verniurilor și în acest mod sunt întrebuițate ca pelicule protectoare pentru conservarea obiectelor. Sunt combinate adesea cu materiale anorganice de umplere. Se mai folosește pentru impregnarea lemnului putred, pentru completarea părților lipsă ale sticlei (VIAPAL H BS), prevenirea înegririi argintului, prinderea bucăților de piatră.

În cazul posibilităților de alegere dintre o rășină epoxidică și o rășină poliesterică, pentru conservare se impune folosirea celor epoxidice, datorită bunei aderențe la metal, sticlă și alte materiale, acestea întărite își îmbunătățesc mult proprietățile, pot fi armate.

Dintre polimerii vinilici întrebuiți în conservare cei mai importanți sunt: acetatul de polivinil, alcoolul polivinilic.

Poliacetatul de vinil se obține prin polimerizare în soluție, în emulsie, în suspensie. Cea mai importantă utilizare a sa în conservare și restaurare este ca adeziv pentru ceramică, pentru lipirea de foiță pe pictură, pentru hârtie, pentru lemnul putred. Aracetul se obține prin polimerizarea în emulsie. Proprietățile poliacetatului de vinil fac ca acesta să se preteze la utilizarea lui în conservare și restaurare. El este un polimer fără fază cristalină tipic amorfă, astfel încât e complet transparent, temperatura stării sticloase e mică, în jurul temperaturii camerei ($T_s=22-25^{\circ}\text{C}$), acesta fiind motivul pentru care din poliacetat de vinil nu se pot face obiecte fine pentru că temperatura stării sticloase e aproape de temperatura camerei. Poliacetatul de vinil e destul de stabil termic, se descompune doar la 180°C . Acest adeziv produce o lipire rigidă, este incolor după uscare, nu e toxic, iar la temperatura de $60-80^{\circ}\text{C}$ lipitura care s-a deformat poate fi corectată. Nu produce nici o reacție chimică asupra obiectului din ceramică, este mult mai ușor de obținut și de aceea pentru obiectele cu un substrat nepretențios (ceramică, lemn) se folosește foarte bine și cu rezultate eficiente. Se folosește și ca material de impregnare și implicit de consolidare a lemnului putred, a textilelor. În cazul lemnului are loc impregnarea în prima fază cu monomer lichid, apoi expunerea lemnului impregnat la o sursă de radiații gama. Radiațiile pătrund în material și inițiază polimerizarea monomerului de acetat de vinil, creându-se în interiorul celulelor de lemn lungi catene de polimer, formându-se astfel un veritabil aliaj lemn-plastic. Anumiți auxiliari adăugați la monomer în momentul impregnării ameliorează unele proprietăți fizice și de aspect ca: rezistență la foc, stabilitatea dimensională, rezistența lemnului la temperaturi mai mari.

Un alt polimer vinilic utilizat în domeniul conservării și restaurării este alcoolul polivinilic folosit pentru consolidarea obiectelor friabile, pentru înlocuirea apei din piele (înlocuirea treptată a apei cu produși uleioși sau acetonă, urmat de tratare cu alcool polivinilic). Proprietățile sale fizico-mecanice, în stare solidă, sunt foarte bune (exemplu: rezistența la rupere a polietilenei este 400 kg/cm^3 , pe când a alcoolului polivinilic este de 2500 kg/m^3 pentru că formează legături de hidrogen. Pentru utilizări ca atare dezavantajul e solibilitatea în apă. Se pune în acest caz problema insolubilizării, care se poate realiza prin acetalizarea cu aldehide, cu acizi dibazici, cu dimetiloluree, cu săruri de crom, cu acid fosforic.

Rășinile acrilice își găsesc și ele locul în operațiile de restaurare și conservare. Cea mai importantă dintre aceste rășini este polimetacrilatul de metil. Cea mai apreciată

proprietate a acestei rășini este transparența, care fără material de umplutură, are transparența sticlei, indicele de refracție fiind $n_D^{25} = 1,485-1,500$. Trebuie ținut cont de variația coeficientului de dilatație termică cu temperatura (de la 60 și 55/grd. la -75°C , la 11.10-5/grd. la $+75^{\circ}\text{C}$) față de cel al sticlei de $0,1-1.10^5$ /grd. sau metale 0,5-3/grd. Temperatura maximă de utilizare este de 85°C , iar efectul luminii este o ușoară colorare după 500 ore de expunere la lumină, iar el rezistă la alcoolii slabe, la acizi și la hidrocarburi alifactice. Nu rezistă la acizi concentrați, hidrocarburi clorurate. Trebuie ținut cont de aceste atacuri, cât și de timpul de expunere, pentru a nu se produce colorarea polimerului în timp.

Are o largă utilizare ca de exemplu în lipirea de hârtie japoneză la picturi, pentru consolidarea pietrei, pentru rupturile simple ale hârtiei sau părțile rupte ale sticlei, pentru acoperiri cu verni (acoperirea obiectelor de Fe, Cu, prevenirea înegririi argintului). Deci dizolvate sau în dispensie, acestea sunt folosite ca mijloc de impregnare, pentru consolidarea obiectelor putrezite sau fiabile și sub formă de pelicule. La fel ca și monomerul de acetat de vinil și metacrilatul de matil poate fi folosit pentru consolidarea lemnului prin impregnarea lemnului cu monomerul și expunerea la o sursă de radiații γ . Avantajul folosirii acestuia constă în obținerea unui material dur și rezistent la abraziune. Un element principal al seriei acestor rășini este Duracrylul. El aparține substanțelor sintetice de metacrilat și cu polimerizare rapidă, în absența aerului, la o temperatură de $25-30^{\circ}\text{C}$. Avantajul folosirii acestei rășini este că nu-și modifică, chiar după un timp mai îndelungat, culoarea dar prezintă o mare rezistență și duritate.

Și poliamidele se pot include în operațiile de restaurare și conservare. O mai mare utilizare o are nylonul 6,6: pentru textile ca suport, montarea de folii pe hârtie. Rezistă la esteri, cetone, alcalii, însă nu rezistă la acizi minerali, fenoli, alcoolii și rezistență satisfăcătoare la clorură de metilen. Modulul de elasticitate are valori mari 5000-10500 kgf/cm². Alungirea la rupere este de 300% față de numai 2-10% la polimetacrilatul de metil.

Se folosesc și rășinile siliconice pentru consolidarea mortarului (dispensii de esteri siliconici), protecție împotriva umidității. Se folosește și la curățarea metalelor de produși de coroziune și pentru scoatere retelor produse de compuși metalici pe materiale (pete de rugină de pe piatră sau textile). Rășinile siliconice au proprietăți deosebite, mai ales în ceea ce privește stabilitatea termică, ce provine din faptul că energia de legătură Si-O e mai mare decât energia de legătură C-C. O proprietate importantă a rășinilor siliconice o constituie faptul că proprietățile fizico-mecanice nu depind, sau depind foarte puțin de temperatură, în intervalul de la -60 la $+250-300^{\circ}\text{C}$. Stabilitatea la apă este superioară majorității rășinilor termoreactive bazate pe carbon și oxigen. Slaba adeziune față de o serie de materiale limitează folosirea lor în unele cazuri, mai ales pentru acoperiri. Au calități hidrofuge durabile. Se pot arma cu fibre de sticlă rezultând o rășină rezistentă la temperatură înaltă, posedând în același timp rezistența mecanică și proprietăți chimice bune. Aceste rășini sunt scumpe, de aceea utilizarea lor e limitată. Siliconii liniari se fabrică la mase moleculare mici și sunt fie uleiuri siliconice, fie unsoare siliconică. Uleiurile siliconice se caracterizează prin rezistență termică excelentă, iar unsoarele siliconice prezintă bună adezivitate pe sticlă respectiv metal. Ca adezivi aceștia au adezivitate bună la cuarț, porțelan, emailuri.

Alături de aceste rășini se mai folosesc și materiale celulozice ca: metilceluloza ca adeziv pentru hârtie, clei pentru textile, carboximetilceluloză, nitroceluloză pentru protejarea cernelurilor sau culorilor și pentru impregnarea ceramicii. Produsele pe bază de etilen-celuloză devin repede fărâmoase prin expunere la lumina solară. Stabilizatori uzuali sunt deviați ai fenolului: octil-fenol, metil-fenol, 2-4 diterțamilfenol.

Rășinile formaldehidice folosite în operațiile de conservare și restaurare sunt: uroformaldehidice pentru consolidarea lemnului, pentru consolidarea ceramicii, rășini rezorcinal-formaldehidice și adeziv Aerodux X 185. Rășinile fenol-formaldehidice și cele ureoformaldehidice au un coeficient de dilatație termică de $3,10^{-5}/\text{grd}$. față de polimetacrilatul de metil de 8 și al poliamidelor 10, din acest punct de vedere acestea sunt mai bune în cazul existenței unor variații de temperatură. Temperatura maximă de utilizare este de 170°C .

Poliuretanii se utilizează în prepararea sistemelor durabile de vopsele și pelicule protectoare, ele sunt materiale de bază din care se produc plastice expandate care își găsesc multe și diferite întrebuințări în tehnologia muzeistică pentru tumare și ca suport și miez pentru obiectele goale pe dinăuntru. Se obțin din reacția de poliadiție dintre poliizocianați și polialcoolii. Se utilizează sub formă de fibre, cleiuri și lacuri cu bună aderență la metal. Sunt inferiori în ce privește termostabilitatea.

Reacția dintre izocianați și apă e însoțită de eliminarea CO_2 care transformă rășina în spumă. Aceste spume sunt cei mai comozi izolatori termici, au o foarte ușoară metodă de aplicare și au marele avantaj că au o termostabilitate foarte bună.

În conservare trebuie ținut cont și de zgomotul ce ar putea afecta, prin vibrații, bunurile de patrimoniu. Pentru diminuarea zgomotelor, rășinile au o aplicație favorabilă. Astfel, de exemplu, în timp ce la metale, la undele în jur de 500Hz, zgomotele sunt diminuate până la un nivel de 0,01 dB/m, la rășinile care au factor de pierdere $\mu=0,1$ nivelul de diminuare a zgomotului este de 3 dB/m, adică de 300 ori mai mare, astfel că în general materialele plastice pot fi folosite cu succes la izolații fonice și absorbția vibrației sonore. Printre acestea se pot cita materialele plastice celulare cu celule deschise și flexibile. Aerul din celulă vibrează, transformând energia în energie mecanică sau termică. De exemplu, se pot folosi spume poliuretane cu o formulă specifică pentru sectorul acustic, care față de vată de sticlă prezintă în afară de izolație fonică și anumite avantaje, întrucât acestea pot fi aplicate prin lipire sub formă de plăci sau tumate pe locul de utilizare și au greutate mică.

Se poate observa că în domeniul restaurării se utilizează o multitudine de rășini sintetice (consolidări, impregnări ale unor părți lipsă) și în conservare (la acoperiri, lăcui, izolații fonice, termice, chimice).

Odată cu apariția unor noi tipuri de rășini se încearcă posibilitatea folosirii lor în acest domeniu. Un produs nou, de fapt un cianoacrilat este și adezivul „Super glue”, cu o aderență mare și o duritate mare a lipirii.

De importanță deosebită rămân însă rășinile epoxidice și cele poliesterice care pot fi folosite cu ușurință și cu proprietăți deosebite, prezentând aderență bună față de multiple materiale, cât și costul mai redus al acestora.

Trebuie însă avută în vedere degradarea materialelor plastice care poate fi o degradare biologică (prin acțiunea distructivă a bacteriilor), schimbările fizice (în gradul de cristalizare, care pot produce schimbări în dimensiuni sau migrări de plastifianți, aducând materialul în stare de casanță), degradarea chimică (prin mai multe reacții ce pot avea

caracter agresiv sau dezagresiv). Cele cu caracter agresiv tind să oprească masa moleculară și constau în continuarea procesului de polimerizare în stare finită a materialului, în formarea catenelor laterale și a legăturilor încrucișate. Formarea de catene laterale produce o scădere a durității superficiale a plasticității și solubilității în dizolvanți. Reacțiile cu caracter dezagresiv constau în ruperea catenei și în depolimerizare, ce produc scăderea rezistenței mecanice și termice și mărirea solubilității. Pot exista și degradări oxidative (declanșate prin formarea de radiații).

Metodele generale pentru îmbunătățirea stabilității produselor pe bază de macromolecule sunt: eliminarea substanțelor ce pot genera radicali (folosirea de reactanți foarte puri, îndepărtarea după polimerizare a resturilor de monomer, de catalizator), dirijarea procesului de polimerizare în scopul obținerii unui polimer cu masă moleculară cât mai uniformă, prin utilizarea agenților de stabilizare al căror rol este de a opri dezvoltarea reacțiilor în lanț.