高校化学 L01 第 177 講 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂

この講でできるようになること

- 分子構造の違いから、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の性質と加工性を区別できる。
- 高分子鎖のつながり方と、加熱したときの軟化・硬化・流動の違いを説明できる。
- 代表的な樹脂について、構造・加熱時の挙動・用途を対応させられる。

1. 樹脂の性質は分子のつながり方から見る

合成樹脂には、加熱すると軟化して流動しやすくなるものと、加熱によって硬化し、硬化後は再び溶融流動しにくいものがある。前者を**熱可塑性樹脂**、後者を**熱硬化性樹脂**という。

この違いを理解するには、「樹脂がどのような高分子鎖をつくっているか」に注目するとよい。特に重要なのが、**鎖と鎖の間を共有結合でつないでいるかどうか**である。

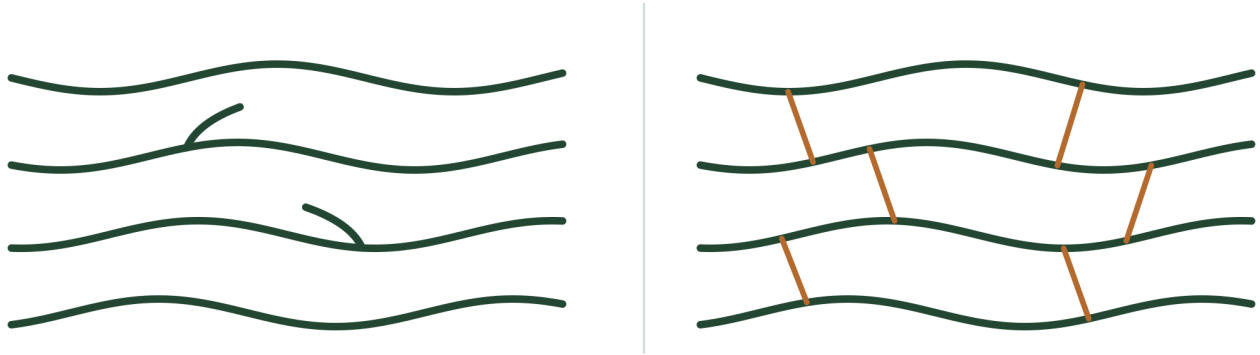

図 1　高分子鎖のつながり方（模式図）

熱可塑性樹脂

熱を加えると軟化・流動し、冷却すると再び固化する性質をもつ樹脂である。多くは線状または枝分かれした高分子鎖からなり、鎖どうしを固定する共有結合による架橋をもたない。

熱硬化性樹脂

加熱などによって硬化反応が進み、分子鎖どうしが共有結合で架橋された網目構造を形成する樹脂である。硬化後は、再加熱しても通常の熱可塑性樹脂のように溶融流動しない。

独立した鎖では、加熱によって鎖どうしの相対的な移動が起こりやすい。一方、共有結合によって鎖どうしが架橋されていると、高分子全体の大きな流動が妨げられる。

したがって、「**構造を見る → 鎖が動けるか考える → 加熱時の挙動を判断する**」という順序で考えると、熱可塑性と熱硬化性を区別しやすい。

©ミライコーチング

2. 熱可塑性樹脂では、鎖が動きやすくなる

熱可塑性樹脂は、線状または枝分かれした高分子鎖がそれぞれ独立して存在する構造をもつ。鎖どうしは分子間力などによって集まっているが、鎖どうしを永久に固定する共有結合による架橋はない。

そのため、適切な温度範囲で加熱すると高分子鎖が動きやすくなり、樹脂は軟化して流動しやすくなる。型に合わせて形を変えた後に冷却すれば、再び固化して形が保たれる。

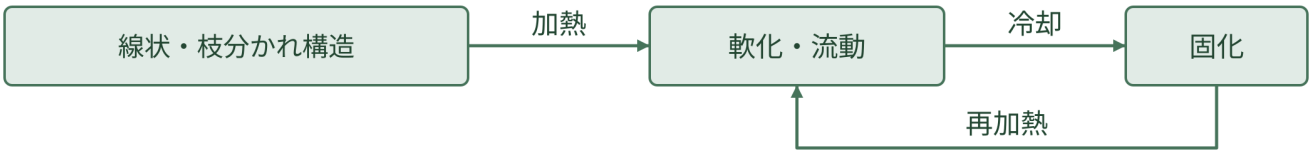

図 2　熱可塑性樹脂の加熱・冷却

この性質を利用すると、加熱して成形し、冷却して製品の形を固定する加工を行いやすい。例えば、袋、容器、パイプ、ペットボトルなど、さまざまな形の製品に利用されている。

ここでいう再加工は、樹脂が劣化・分解しない適切な温度範囲で行うことを前提とする。通常の軟化・流動は、高分子の主鎖そのものが切断されることを意味しない。

3. 熱硬化性樹脂では、架橋によって形が固定される

熱硬化性樹脂では、硬化前の材料に加熱などを行うと反応が進み、高分子鎖どうしを共有結合でつなぐ架橋が形成される。架橋が増えると、個々の鎖が独立して動くのではなく、全体が三次元的な網目構造としてつながる。

このため、硬化後の樹脂を再び加熱しても、熱可塑性樹脂のように高分子鎖全体が互いに移動して溶融流動することができない。



図 3　熱硬化性樹脂の硬化と再加熱

熱硬化性樹脂は、硬化前には成形しやすい状態にあり、型の中で加熱して硬化反応を進めることで最終的な形を固定する。この「**成形中に架橋が進み、硬化後は流動しにくくなる**」という過程が重要である。

硬化後の樹脂が再加熱で溶融しないのは、単に「熱に強いから」だけではない。共有結合による架橋によって高分子鎖の大きな移動が制限されていることが本質である。

©ミライコーチング

加熱時に混同しやすい点

熱硬化性樹脂は無制限に高温へ耐えられるわけではない。また、熱硬化性という名称は、再加熱すれば必ずさらに硬くなるという意味ではない。高温では樹脂の劣化や分解が起こりうるため、熱可塑性樹脂の再加工と熱硬化性樹脂の硬化を区別して考える。

4. 構造と加工性を結びつける

熱可塑性樹脂では、独立した高分子鎖が加熱によって動きやすくなる。そのため、**加熱 → 軟化・流動 → 成形 → 冷却 → 固化**という加工が可能になる。

一方、熱硬化性樹脂では、硬化前の材料を成形した後に架橋反応を進め、網目構造を形成する。硬化後は高分子鎖どうしが共有結合でつながっているため、再加熱しても熱可塑性樹脂のような流動による再成形はできない。

したがって、加工性を判断するときには「加熱すると柔らかいか」だけを見るのではなく、**加熱によって鎖の状態がどう変わるのか**を見ることが重要である。

5. 代表的な樹脂と用途

代表的な熱可塑性樹脂には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタラートなどがある。これらは、加熱して軟化・流動させて成形できることを利用して、容器、包装、パイプ、繊維などに使われている。



図 4　熱可塑性樹脂の製品イメージ

代表的な熱硬化性樹脂には、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂などがある。これらは硬化後の形が保たれやすい性質を利用して、電気部品、調理器具の取っ手、食器、建材、接着剤などに利用されている。

©ミライコーチング



図 5　熱硬化性樹脂の製品イメージ

樹脂	分類	構造・加熱時の特徴	代表的な用途
ポリエチレン（PE）	熱可塑性	独立した高分子鎖。加熱で軟化・流動	ポリ袋、包装フィルム、容器
ポリプロピレン（PP）	熱可塑性	独立した高分子鎖。加熱で軟化・流動	食品容器、包装用品
ポリ塩化ビニル（PVC）	熱可塑性	独立した高分子鎖。加熱で軟化・流動	水道管、電線被覆
ポリスチレン（PS）	熱可塑性	独立した高分子鎖。加熱で軟化・流動	食品容器、包装材
ポリエチレンテレフタラート（PET）	熱可塑性	エステル結合をもつが、架橋した網目構造ではない	ペットボトル、繊維
フェノール樹脂	熱硬化性	硬化時に架橋し、網目構造を形成	電気部品、調理器具の取っ手
尿素樹脂	熱硬化性	硬化時に架橋し、網目構造を形成	木材用接着剤、電気部品
メラミン樹脂	熱硬化性	硬化時に架橋し、網目構造を形成	食器、化粧板、電気部品

用途は、熱可塑性か熱硬化性かだけで一意に決まるわけではない。実際には、耐熱性、耐薬品性、透明性、電気的性質など、その樹脂がもつさまざまな性質を合わせて用途が決まる。ここでは特に、**加熱による加工のしやすさと構造の関係**を見る。

6. 熱可塑性と熱硬化性を判断する手順

樹脂について問われたときは、次の順序で判断するとよい。

1. 高分子鎖が独立した線状・枝分かれ構造か、共有結合でつながった網目構造かを見る。
2. 独立した鎖なら、加熱によって鎖が動きやすくなり、軟化・流動すると考える。
3. 網目構造なら、架橋によって鎖の大きな移動が制限され、硬化後は再加熱しても溶融流動しにくいと考える。
4. 最後に、成形方法や用途と対応させる。

©ミライコーチング

この手順なら、「熱硬化性だから熱に強い」「ポリエステルだから熱可塑性」といった名称だけに頼った判断を避けられる。

例題 1

問題

次の模式図 A、B は、高分子鎖のつながり方を表している。

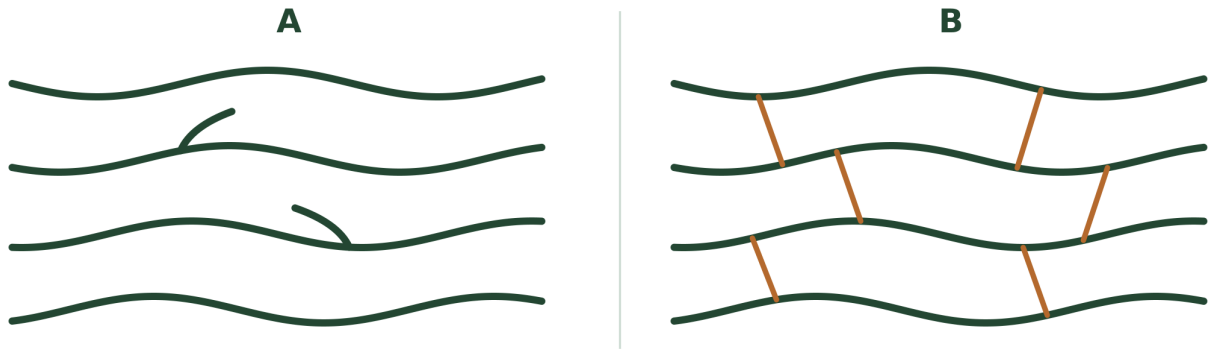

図 6　模式図 A・B

A、B のうち、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に対応するものをそれぞれ答えよ。また、その理由を構造に触れて説明せよ。

解答

A は熱可塑性樹脂、B は熱硬化性樹脂である。

解説

A では、高分子鎖がそれぞれ独立しており、鎖どうしを共有結合で固定する架橋がない。このため、加熱すると高分子鎖が動きやすくなり、軟化・流動しやすいので熱可塑性樹脂に対応する。

B では、高分子鎖どうしがつながって網目構造を形成している。この架橋によって高分子鎖の大きな移動が妨げられるため、硬化後は再加熱しても熱可塑性樹脂のように溶融流動しない。したがって熱硬化性樹脂に対応する。

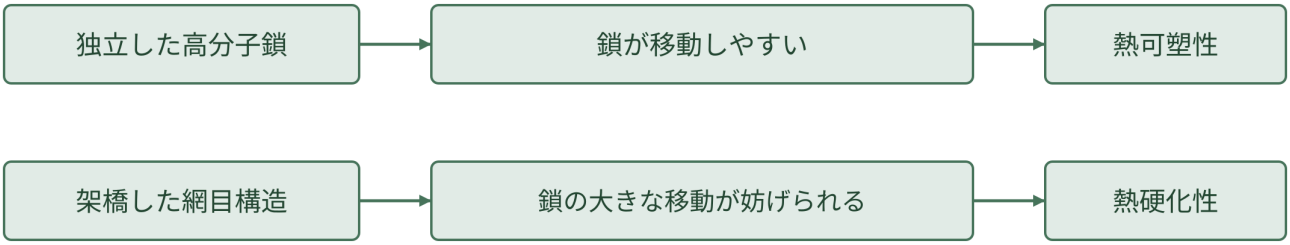

図 7　構造から性質を判断する流れ

例題 2

問題

樹脂 X は、加熱すると軟化して流動し、冷却すると再び固化する。樹脂 Y は、硬化前には成形できるが、加熱によって硬化した後は、再び加熱しても溶融流動しない。

X、Y をそれぞれ熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に分類し、それぞれの加熱時の挙動を高分子の構造と関連づけて説明せよ。

解答

X は熱可塑性樹脂、Y は熱硬化性樹脂である。

解説

X は、加熱で軟化・流動し、冷却で固化するため熱可塑性樹脂である。独立した高分子鎖が加熱によって動きやすくなるため、成形時に流動させることができる。

Y は、硬化時に高分子鎖どうしが架橋して網目構造を形成するため熱硬化性樹脂である。硬化後は架橋によって高分子鎖の大きな移動が制限されるので、再加熱しても熱可塑性樹脂のように流動しない。

演習問題

演習 1

次の模式図 A、B は、高分子鎖のつながり方を表している。

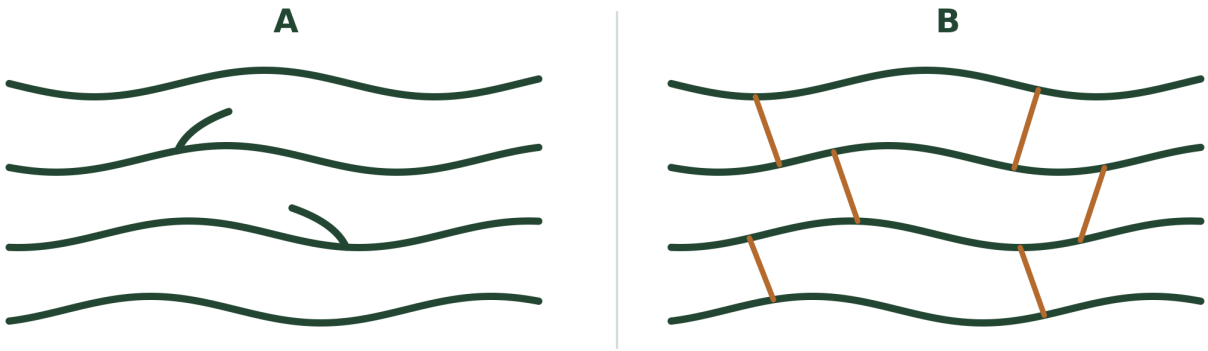

図 8　模式図 A・B

(1) A、B をそれぞれ熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に分類せよ。

(2) A が加熱によって軟化・流動しやすく、B が硬化後に溶融流動しにくい理由を、それぞれ高分子鎖の動きに触れて説明せよ。

演習 2

樹脂 P は、加熱すると軟化して流動し、冷却すると固化する。樹脂 Q は、硬化前には成形できるが、硬化後に再加熱しても溶融流動しない。

(1) P、Q をそれぞれ熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に分類せよ。

(2) Q について、硬化前と硬化後で高分子のつながり方がどのように変化するかを説明せよ。

演習 3

次の樹脂について答えよ。

ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタラート、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂

(1) 熱可塑性樹脂に分類されるものをすべて答えよ。

(2) ポリエチレンテレフタラートはポリエステルの一種である。それでも熱可塑性樹脂に分類される理由を、構造に触れて説明せよ。

演習 4

ある樹脂を繰り返し加熱して形を変える加工に利用したい。この目的に適する樹脂の分類を答え、その理由を高分子鎖のつながり方と加熱時の挙動から説明せよ。

演習 5

ある樹脂は、型の中で加熱して硬化させた後、製品として電気部品に利用されている。硬化後に再び加熱しても溶融流動しない。

この樹脂が熱硬化性樹脂であると判断できる理由を、構造、硬化、再加熱時の挙動の 3 点をつないで説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

(1) A は熱可塑性樹脂、B は熱硬化性樹脂である。

(2) A では、高分子鎖が独立しているため、加熱すると鎖が動きやすくなり、鎖どうしが移動して軟化・流動しやすい。一方、B では高分子鎖どうしが共有結合によって架橋され、網目構造を形成しているため、加熱しても高分子全体の大きな移動が妨げられ、硬化後は溶融流動しにくい。

この問題では、樹脂名を暗記するのではなく、「独立した鎖か、架橋した網目か」という構造から加熱時の挙動を判断することが重要である。

©ミライコーチング

解答 2

(1) P は熱可塑性樹脂、Q は熱硬化性樹脂である。

P は、加熱すると軟化・流動し、冷却すると固化するという特徴から熱可塑性樹脂と判断できる。高分子鎖が独立しているため、加熱時に鎖が移動しやすい。

Q は、硬化前には成形でき、硬化後は再加熱しても溶融流動しないという特徴から熱硬化性樹脂と判断できる。

(2) Q では、硬化前の材料を成形した後、加熱などによって高分子鎖どうしを共有結合でつなぐ架橋反応が進む。これによって三次元的な網目構造が形成され、硬化後は高分子鎖の大きな移動が制限されるため、再加熱しても熱可塑性樹脂のように流動しない。

解答 3

(1) 熱可塑性樹脂は、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタラートである。

フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂は熱硬化性樹脂である。

(2) ポリエチレンテレフタラートはポリエステルの一種であり、分子中に多数のエステル結合をもつ。しかし、エステル結合をもつことだけで熱硬化性になるわけではない。

PET では高分子鎖どうしが共有結合によって三次元的に架橋された網目構造を形成していない。そのため、加熱すると高分子鎖が動きやすくなり、軟化・流動する熱可塑性を示す。

したがって、熱可塑性・熱硬化性の判断では、「ポリエステル」という分類名だけでなく、最終的な高分子のつながり方を見る必要がある。

解答 4

適するのは熱可塑性樹脂である。

熱可塑性樹脂は、線状または枝分かれした高分子鎖が独立しており、加熱すると鎖が動きやすくなって軟化・流動する。その状態で形を変え、冷却すると固化するため、加熱と冷却を利用した成形を繰り返し行える。

一方、熱硬化性樹脂は硬化時に架橋して網目構造を形成するため、硬化後は再加熱しても溶融流動による再成形ができない。

解答 5

この樹脂は熱硬化性樹脂である。

まず、型の中で加熱して硬化させることから、加熱によって硬化反応が進む樹脂だと判断できる。硬化の過程では高分子鎖どうしが共有結合で架橋され、三次元的な網目構造が形成される。

その結果、硬化後は高分子鎖の大きな移動が制限されるため、再加熱しても熱可塑性樹脂のように溶融流動しない。電気部品などへの用途は、このような硬化後の形状を保ちやすい性質と結び付けて理解できる。

©ミライコーチング