ジメチルエーテル(DME)とそのシール材

橋 本 欣 郎^{*1}・松 澤 充^{*2}・原 澤 延 幸^{*3}・渡 邊 祐 司^{*4}

Dimethylether (DME) and its Seal Materials

Kinro HASHIMOTO, Mitsuru MATSUZAWA, Nobuyuki HARASAWA and Yuji WATANABE

DME (dimethylether) has currently been used for aerosol and is expected to be provided as a fuel in and after 2006 when many projects related with DME starts. Since DME contains oxygen atom in its molecules and does not contains any sulfur compounds, it may have superiorities as a soot-free fuel. From the economical point of view, it will be reasonable to use infrastructure for liquefied petroleum gas (LPG), because the physical properties of DME are close to those of LPG. On the other hand, it is necessary to check the suitability of common rubber and plastic used as sealing materials, since the chemical structure and properties of LPG and DME are different. From various types of screening test, it has come to clear that PTFE, compressed sheet gaskets and FFKM are promising against both LPG and DME. IIR, HNBR, NBR, and other elastic materials are, however, necessary to be evaluated in both LPG and DME before use.

Key Words : dimethylether, DME, LPG, fuel, seals,

1. は じ め に

ジメチルエーテル(DME)は合成された液化ガスである。DMEは硫黄分を含まず分子内に酸素を有し、燃料として燃焼した排気ガスからすすが出ずクリーンで環境性に優れた次世代燃料として注目されている¹⁾。

DMEは主としてエアゾール用噴射剤として使用されているが、DME開発の各種プロジェクトが本格的に始動する2006年頃には燃料用としての供給が可能になりつつある状況である。DMEの物理的性状がLPGと類似していることから、液化石油ガス(LPG)のインフラを活用することが経済的と考えられている。しかしDMEの化学的性状はLPGと異なり、有機材料のゴムや樹脂等が使われることが多いシール材についての研究が必要になった²⁾。

2. D M E の 概 要

2.1 DMEへの期待と問題点

DMEは CH_3OCH_3 の構造式で示され、メチル基2個が酸素原子を介して結合している最も単純なエーテル化合物である。水素と一酸化炭素からなる合成ガスを製造し、これから直接あるいはメタノールを経て合成される。

天然ガスは、経済性の観点から大規模な設備で生産されLNGとして都市ガスに使用されているが、このような大

規模生産に適さない中小のガス田がアジア・オセアニア地域に多く存在し、まだ活用されていない。ここから発生する天然ガスもDMEの生産に活用でき、また水素と一酸化炭素の合成ガスは、石炭、石油残渣、バイオマス、産業廃棄物等からも製造できる。即ち、原料選択肢が広いという利点があり各国のエネルギー実情に合わせてDMEの開発ができる。

日本の一次エネルギーの統計によると、石油51%、ガス13%、石炭18%、原子力16%、水力2%と報告されている³⁾。その中でLPGの輸入の8割を中東に依存している上に、価格決定方式がサウジアラビアの通告価格制度に移行して以来価格は独歩高となっており、代替ガスとしてDMEの導入が望まれている¹⁾。

DMEの特徴を他の燃料と比較すると、DMEは容積あたりの発熱量がLPGの8割強ではあるものの、6気圧程度の加圧によって液化するため、輸送時は液体、消費時はガス体として利用できる。LPGと同様にハンドリング性に優れ、ボンベやシリンダーなどで比較的容易に移送でき、天然ガスのように高圧貯蔵タンクや移送用パイプラインなど巨額のインフラ費用を必要としない分散型燃料となることが期待されている(表1)。

そして、セタン価が高いため、ディーゼルエンジン用燃料として利用することが可能である。DMEは、酸素含有

表1 DMEの特徴

項目	プロパン	メタン	軽油	DME	DMEの特徴
化学式	C ₃ H ₈	CH ₄	—	CH ₃ OCH ₃	
沸点 ℃	-42	-162	200~350	-25	液化しやすい
液密度 kg/m ³	501	—	831	667	単位あたりの発熱量低い
単位発熱量 kcal/kg	11,050	11,940	10,220	6,870	プロパンの6割, 軽油の7割
可燃限界濃度%	2.1~9.4	5~15	0.5~4.1	3.4~17	燃えやすい
自然発火温度℃	504	632	230~250	350	逆火に注意が必要
燃焼速度 cm/s	43	37	—	50	
液の粘性係数 10 ⁻³ kg/ms	0.15	—	2~4	0.15	粘性が低く(無潤滑性, 低体積弾性)リーク, 磨耗問題がある
セタン価	5	0	40~55	55~60	セタン価高くディーゼル燃料として適する
その他				溶媒作用	ゴム/プラスチック類への侵食性あり, 適切なシール材選定必要

率が高くかつ分子内に炭素-炭素結合を含まないためばい塵の発生が極めて少ない。加えて硫黄分を含まないため排気ガス中の硫黄酸化物(SO_x)が皆無である。そのため理想的なディーゼル燃料と考えられ研究が進められている²⁾。

このようなDMEをLPG代替燃料として利用する場合は、貯蔵・流通等の設備に使われているシール材が問題なく使用できることを確認することが必要である。ところがDMEはエーテル化合物であるために、炭化水素であるLPGと比べて有機化合物に対する親和性が高く、使用条件によって一部のゴムあるいは樹脂材料は使用できなくなる可能性があることを示唆している^{4, 5)}。

これまでのDME用のシール材やガスケット類に関する知見がいくつか報告されている。噴射剤用途ではDME水溶液にはブチルゴム(IIR)、インク用など強力な溶剤系には塩素化ブチルゴム(CIIR)が推奨される⁶⁾。DME用のガスケットは透過性、膨潤性、圧縮永久ひずみで評価し、ニトリルゴム(NBR)、クロロブレン(CR)は透過性が大きく、むしろIIRの方が適当である⁷⁾。DMEは水との相溶性がよく洗濯のりやクリーナーなどの家庭用品、化粧水やヘアブロー剤のような化粧品、ヘアムース等泡状製品、多量に水を含む噴射剤にDMEを使用すると原液と二層分離せず、LPGより可燃性も低い。DME-エタノールやDME-水系で45℃、3ヶ月の実験ではNBRよりもCR、EPDM(エチレンプロピレンゴム)系がよりすぐれたシール性を示す⁸⁾。室温にて168時間DMEに浸せきしてOリングの外径変化でみるとNBR; 5%, CR; 11%, CIIR; 7%, フッ素ゴム(FKM); 33%でFKMの寸法変化が大きい⁹⁾。都市ガス用コンロでDMEは良好な燃焼状態がえられ、ゴム製OリングについてDME浸せき後の観察結果ではIIRは表面に粘着性が生じ、CR、EPDM、FKMは硬化および白色粉末の付着が見られた。これらの結果よりNBRが最適であると結論した¹⁰⁾。いくつかの報告から現在LPG設備に多用されているNBRやFKMのゴム系シール材がDMEに転用された場合に安心して使用できるかが大きな危惧となっている。

2.2 DMEの市場と供給

DMEは化粧品、塗料、農薬用などスプレー用噴射剤と

して使用されている。生産量は日本ではメタノールの間接合成法などで年間1万トン、世界でも15万トンといわれている。北海道で日産100トンのDMEの直接合成法による試験設備が稼動した。また日本企業の計画ではオーストラリアに5,000トン/日、カタール/インドネシア/オーストラリアで2,500-4,000トン/日、イラン/インドネシアで7,000トンのDME生産の計画が検討されている^{11, 12)}。

DMEの歴史によると最初に噴射剤エアロゾルとして使用されたのは1963年アクゾノベル社によるもので、1993年あたりからすすの出ない、SO_x、NO_xが少ないクリーンエネルギーとしてディーゼルエンジンの燃料として活用する試みがされ始めた¹¹⁾。

人口増加に伴いエネルギー問題で苦慮している東南アジア諸国でDMEが期待されている^{13, 14)}。特に中国がDMEを必要とする背景はその豊富な石炭の利用が上げられる。中国はエネルギー源の約2/3が石炭であり世界の埋蔵量の30%を保有している。中国の大都市では石炭の利用による深刻な大気汚染問題をかかえており、近隣各国に対する影響も少なくなく世界的な問題でもある。DMEの製造にあたって中国は豊富な石炭が主力原料となりうることで、燃焼後の排気ガスでばい塵が少なくクリーンエネルギーであること、そして巨大な投資なくとも局地型燃料になりうることからDMEに対する関心が極めて高い。また中国ではDMEは天然ガスよりも安価に製造でき、ディーゼル油と比較しても経済的と試算されている。2003年では年間10,000トン規模ですでに生産が開始され、2005年には新たに110,000トン規模が予定されている^{15, 16)}。

2.3 低公害車としてのDME

日本の低公害車の定義に石油代替を前提として、メタノール、電気、天然ガスということが規定されていた。これに石油と電気を併用したハイブリット、燃料電池が加わった。メタノールは液体燃料で貯蔵性可搬性に優れるも腐食性などから一般利用という考えがなく、電気は走行中に排出ガスを出さない、騒音・振動が少ないの利点はあるものの蓄電池容量から一充電航続距離が短いことや充電時間の長さから用途は限られている。この点LPGはプロパンやブタンを主成分とする燃料で液化した状態で自動車に搭

載され、価格も安いことからタクシーに長年利用されている。窒素酸化物(NO_x)や煤塵を減らす目的でLPGをディーゼルエンジン燃料代替にも利用を進められている。天然ガスはメタンを主成分とした燃料で CO_2 、 NO_x の低減が特徴であるが200–300気圧で圧縮して液化する容器の搭載性に難点がある。燃料電池は酸素と水素との反応でエネルギーを得、排出物が水であることから究極のクリーンエネルギーであるが、まだ多くの技術的課題を残しており、実用化には期間が必要である。DMEを見ると燃焼してもすすがまったくでない、排ガス処理を必要としない燃料であり、まだ潤滑性など改善すべき課題もあるが実用化の道はさほど遠くない。地球環境問題への関心が高まりつつある中、低公害車の開発・普及に官民上げて取り組んではいるがその市場占有率は1%に満たない。名実ともに普及といわれるには技術開発、時間、価格、インフラの整備が必要である¹⁷⁾。

2.4 DMEの研究開発活動

資源エネルギー庁において2001年にはDMEの製造から利用システムまでの可能性と問題点の検討を行った。これを受けて2002年研究開発委員会、ワーキング委員会が発足し製造・流通・保安の総合的整備に、DMEフォーラムもこれにリンクして規格化を進めている。表2に主なDME利用技術開発研究テーマをまとめた^{2, 18)}。

2004年10月12–14日、フランスのパリでFirst International DME Conference(第一回国際DME会議)が開催された。世界から著名なDMEプレーヤーが約140名集合しDMEの燃料普及に対する熱い思いが紹介され、本論の

一部も紹介した¹⁹⁾。

3. シール材の評価

3.1 石油公団委託研究

「DME燃料普及のためのLPGインフラ活用に係わる設備部材(シール材、ゴム材等)の研究」という研究課題で、石油公団の平成13年度「天然ガス有効利用技術」の公募研究に採択され、LPG、DME双方にシール材として優れた材料を見出すために、シール材の実態調査、試験法の確立、シール材料・ゴムなどの評価・判定、スクリーニング、そして新規材料開発を行った^{20, 21)}(表3)。

3.2 LPG設備の主なシール材

図1にLPGの一次基地の概念的な工程図とそこに使用されている代表的なシール材を示す。

現状のLPG設備にどのような材料が使用されているかLPGの輸入基地をはじめ、プラント事業者、充てん所、工業用設備、ローリー製造所、機器メーカー、検査会社など400社にアンケートを依頼し120社から回答の協力を得た。主な用途ではNBR、フッ素ゴムなどのゴム材料やボ

表3 シール材研究の項目と協同研究機関名

項目	担当
1. LPG設備で使用されるシール材の実態調査	(財)エルピーガス振興センター
2. 現状の各種材料の評価 (1) 浸せき試験 (2) 抽出物の分析 (3) ガス透過試験	ニチアス株式会社 高圧ガス保安協会 高圧ガス保安協会
3. 要素研究(新規材料開発) (1) 浸せき試験 (2) ガス透過試験	ニチアス株式会社 高圧ガス保安協会

表2 石油公団 DME利用技術開発 研究テーマおよびプレーヤー

分類	研究テーマ	開発改良のポイント	研究実施者
発電(集中型)	燃料グレードDME高効率燃料システム	燃焼器(予混合マルチ同軸ノズルバーナー)	(株)日立製作所 電源開発(株) 茨城大学
コージェネ	ディーゼルエンジンおよびマイクロガスタービンへのDMEの適用性に関する研究開発	燃料(潤滑性) 燃料噴射装置 EGR装置	三菱重工(株) 出光興産(株) 出光ガスアンドライフ(株) 茨城大学
	DME コージェネレーションシステム用ディーゼルエンジンの研究開発	燃焼器 (予混合バーナー)	ヤンマーディーゼル(株) 岩谷産業(株) (独)産業技術総合研究所
SNG	DMEから都市ガス(SNG)製造、触媒性能テストおよび検証、ならびにプロセスの最適化に関する研究開発	高性能触媒	日揮(株) 三菱瓦斯化学(株) 京葉瓦斯(株) 大阪ガスエンジニアリング(株) 伊藤忠商事(株)
自動車	レトロフィット対応DMEディーゼル自動車の早期実用化研究開発	燃料(潤滑性、粘性、弾性率) 燃料噴射装置、 EGR装置	岩谷産業(株) (独)産業技術総合研究所 (株)コスモテック 三菱自動車(株)
燃料電池	分散化電源機器としての固体高分子型燃料電池の構成要素に関するDME適用性に関する研究開発	DME改質触媒	三菱重工(株) 出光興産(株) 出光ガスアンドライフ(株)
	DMEを燃料とする小型・高効率燃料電池用改質システムの開発		大阪ガス(株) 三菱瓦斯化学(株) 日揮(株) 伊藤忠商事(株)
設備部材	DME燃料普及のためのLPGインフラ活用に係わる設備部材(シール材、ゴム材等)の研究	シール材、ゴム材質	(財)エルピーガス振興センター 高圧ガス保安協会、 ニチアス(株)

図1 LPG設備のシール材使用箇所・輸入基地設備

図2 標準ゴムの選定

リテトラフルオロエチレン (PTFE) など樹脂そしてジョイントシートなどのシール材であった。ごくまれに使用されているものを特殊用途として表記した(表4)。

これらLPG設備に現在使用されているシール材が、DMEに転用された場合にシール材として機能するか評価する必要があった。ここでは浸せき試験を中心にシール材を構成する原料ゴム・樹脂・フィラー評価判定するためのスクリーニング方法について述べる。

3.3 浸せき試験方法

① 試料

研究を開始するにあたってガス関係者、シール材利用者からゴムや樹脂などのシール材への注文が多く出された。配合内容がよく理解できない、ゴムからの抽出物でバルブや配管を詰まらせる不具合があるなどで是非配合既知の標準ゴムや樹脂を選定するように指摘

があった。ゴムの場合はASTMD2000よりゴムの耐熱性、耐油性図から広く材料を設定することにし、配合は各原料メーカーの単純な配合を選定し標準ゴムと

表4 アンケート調査によるLPG設備の主なシール、ガasketの構成材料

用途	材料	略名	名称
一般	ゴム	NBR	ニトリルゴム
		FKM	フッ素ゴム
	樹脂	PTFE	フッ素樹脂
特殊	無機類	アスベスト	V1500, T1000
	金属	銅	
		アルミ	
	無機類	グラファイト	膨張黒鉛
	ゴム	VMQ	シリコーンゴム
		FVMQ	フロロシリコーンゴム
		CR	クロロプレンゴム, ネオプレン
		EPDM	エチレンプロピレンゴム
		IIR	ブチルゴム

した(図2)。

原料ゴム・原料樹脂メーカーの推奨・協力も得、標準ゴム・標準樹脂の測定に適した試料を準備した。また実際に使用されるゴムシール材、現在LPGやDME用のシール材として使われているもの、あるいは使われることが予想されるものを各社に呼びかけ、12社、40種類のゴムの提供があった。その他のシール材としては、現状のLPG設備に使用されているシール材料の中から、ジョイントシート・編組パッキン・渦巻きガスケットのフィラーを選定した。さらに、DMEとLPGに使用できるゴム材料開発の方向性を示す要素研究として、10種類の配合を加えた(表5)。

② 試験方法、試験装置および設備

DMEは可燃性の高压ガスに該当し、加圧によって液化するが、常温常圧では気体のため、浸せき試験は第二種高压ガス製造所として静岡県庁に届け出て受理された設備の中で行った。

浸せき治具に取り付けた試料を圧力容器の中に入れ、DMEとLPGのボンベに接続した液充填設備を用いて、試験流体をゴム試料の15倍にあたる所定量(135cm³)加圧注入する。この圧力容器は終夜で浸せき試験を実施するため、万が一ガスの漏洩を危惧して圧力容器そのものを恒温水槽に入れた。所定時間経過後、容器中の試験流体を緩やかに排出装置を通して放出した。圧力容器を開け試料を速やかに取り出し、一定時間以内に所定の試験項目の測定をした。

③ ガス浸せき後から浸せき物性の測定時間

浸せき試験は液中で行うが、先に述べたようにDMEは常温常圧では気体のため、試料を液中から取り出してから物性を測定するまでにDMEが飛散するため測定までの経過時間によって測定値が大きく異なる。標準ゴム(NBR)の経過時間と厚さ変化率の関係は経過時間に大きく影響され、データの安定性の点からは経過時間が長い方が良いが、試験流体の影響を比較する上では、経過時間が短い方が影響を明確に見られるため、定められた測定項目を迅速にできる一定時間(20分以内)で行うことにした。体積変化率はJIS規格によると通常ゴムの水中体積と空气中体積より求めるがこの方法では測定途中で浸漬媒体のガスが飛散す

ることを考慮して、測定を迅速にできる厚み測定で求めることとした(図3)。

④ 浸せき期間

浸せき期間の試料に与える影響をみるため23℃1～16週間の浸せき試験を実施し、標準ゴムおよび標準樹脂について耐久性の評価を試みた。結果は、NBRとFKMの体積変化率は試験媒体によって大きく異なるが、浸せき期間に対する依存性はほとんどなく1週間程度もしくはそれ以下でほぼ平衡に達している。室温での測定では浸せき時間の影響はない。なおこの傾向は他のゴム・樹脂や他の測定項目についてもほぼ同様であった(図4、5)。

⑤ 浸せき媒体

DMEはメタノールからの間接法で合成されたものと、水素と一酸化炭素の直接合成法のものを用いた。LPGは脱臭精製したプロパンガスを用いた。

ガソリンにアルコールを10～20%混ぜたガソール媒体でゴムを浸せきした場合は、ガソリンやアルコール各々に浸せきするよりもゴムの体積変化率が大きくなることが知られている。

図3 標準ゴムNBRのDME浸せきから取り出し後経過時間とゴム試料の厚さ変化率

図4 NBR(ニトリルゴム)の浸せき期間依存性

表5 試料

試料	試料数	内 容
標準ゴム	10	NR, SBR, EPDM, CR, IIR, NBR, HNBR, NBR/PVC, VMQ, FKM
標準樹脂	5	PTFE, PFA, HDPE, PVC, PA11
提供ゴム	40	NBR, HNBR, FKM, FFKM, IIR, CR, ACM, VMQ, FVMQ
シール材	10	ジョイントシート、編組パッキン、渦巻きガスケットのフィラー(石綿、膨張黒鉛)
要素研究	10	NBR, HNBR, FFKM

図5 FKM(フッ素ゴム)の浸せき期間依存性

DMEを現有LPG設備にて流通させる場合は、DMEにLPGが混ざることが想定され浸せき媒体の混合したときの影響について検討を行った。浸せき媒体であるDMEとLPGのブレンド比率と標準ゴムNBRの厚さ変化率の関係はほぼ直線的な関係にあり、浸せき試験はDMEとLPG単体について実施すれば浸せき媒体がブレンド状態であった場合を容易に類推できることがわかった。

3.4 浸せき試験結果

① 判定基準

シール材の使用可否は実際の使用条件である浸せき媒体、使用温度、使用期間、使用圧力シール材への面圧など多くの因子で決まる。また代用される特性は圧縮永久ひずみ、硬さ、引張強さ、伸び、耐寒試験でのぜい化温度、老化試験や浸せき試験の物性変化率などが一般的に用いられる。使用条件が特定できない中で、シール材料の使用可否の判定をするために浸せき試験の測定値である硬さ、引張強さ、伸び、体積変化率を用いることとした。ここではガスの浸せきのため体積変化率の代用として厚さ変化を用いた。総合的に判定する方法としてJIS K6403の「自動車用加硫ゴム材料」の2BG燃料油A、4CH燃料油Cの規格値を参考にし、DMEとLPG双方に適用するか否かを判定する(表6)。

② 標準ゴム

LPGインフラでゴムOリングの材料として良く用いられているNBRやHNBRは厚さ変化率が大きく、ゴムの中で耐薬品性に顕著に優れるとされるFKMもDMEに浸せきすると著しく体積変化率が上昇し使用しにくい。この中ではCRとIIRが比較的DMEに対する変化が少ない(表7)。

③ 標準樹脂

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)や高密度ポリ

表6 判定基準

規格値	基準	表示	判定
・引張強さ変化率：25%以下 ・伸び変化率：25%以下 ・硬さ変化：±10% ・体積変化率：-5~10% (厚さ変化率：-2~3%) [2BG燃料油Aの規格]	全項目合格	◎	物性値の変化率が少なく適用可能
・引張強さ変化率：60%以下 ・伸び変化率：60%以下 ・硬さ変化：-30~0% ・体積変化率：0~50% (厚さ変化率：0~15%) [4CH燃料油Cの規格]	全項目合格	○	物性値変化率がやや高いが適用の可能性あり
	1項目不合格	△	規格値から外れるものあり材料・配合選定し改善の必要がある
	2項目以上不合格	×	規格値から複数はずれ限定使用もしくは使用が危惧される

エチレン(HDPE)、ポリアミド11(PA11)、パーフルオロアルカン樹脂(PFA)はDME、LPGへ浸せきしても物性の変化が少なかったが、ポリ塩化ビニル(PVC)はDMEに溶解した(表8)。

④ 提供ゴム

同じNBRやHNBRであってもタイプおよびゴム加工メーカーの製品によって耐DME性の評価が異なる。また、IIRは耐DME性で低い体積変化率を示すが耐LPG性では大きな値を示す。高価である点を除けばパーフルオロゴム(FFKM)がDME、LPG双方に優れた性能を示した(表9)。

⑤ ジョイントシート、シール材のフィラー

ジョイントシートは石綿品および環境問題で開発された石綿を含まないノンアスベスト(NA)品の5種類について試験を行った。いずれのジョイントシートも耐DME性、耐LPG性ともJIS R3453の耐油試験の規格値より判断し良好な結果と判定した。また、パッキンおよび渦巻きガスケットのフィラーについても、

表7 試験結果(標準ゴム)

ゴムの種類	DME①		DME②		LPG	
	2週間	8週間	2週間	8週間	2週間	8週間
NR	×	×	×	△	○	○
SBR	×	×	×	×	○	○
EPDM	△	×	△	△	△	×
CR	○	△	○	○	○	◎
IIR	○	○	○	○	○	○
NBR	△	×	△	△	◎	○
HNBR	×	×	△	×	◎	○
NBR/PVC	×	×	×	×	◎	◎
VMQ	△	△	△	△	△	△
FKM	×	×	×	×	◎	○

DME①；間接合成法，DME②；直接合成法

表8 試験結果(標準樹脂)

樹脂の種類	DME①		DME②		LPG	
	2週間	8週間	2週間	8週間	2週間	8週間
PTFE	○	◎	◎	◎	○	◎
PFA	△	○	○	○	○	◎
HDPE	◎	◎	◎	◎	◎	◎
PVC	溶解	溶解	溶解	溶解	○	△
PA11	◎	◎	○	◎	○	◎

表9 試験結果(提供ゴム)

ゴムの種類	メーカー	DME①		DME②		LPG	
		2週間	8週間	2週間	8週間	2週間	8週間
NBR	JIS 1種A	C社	×	×	×	×	×
		E社	△	×	△	×	×
		J社	×	×	×	×	×
	JIS 1種B	C社	△	○	△	△	◎
		E社	△	△	△	△	○
		J社	×	×	×	×	○
	その他	A社	○	○	○	○	◎
		B社	○	○	○	○	◎
HNBR		G社	△	○	△	△	◎
		J社	×	×	×	×	○
IIR	I社	○	○	○	○	×	△
FFKM	K社	○	○	○	○	○	○

外観等の異常は見られない(表10)。

⑥ 新規材料開発のための要素研究

現在LPGインフラに最も多く使用されているNBRを改良することによりDMEの併用できるシール材の可能性はあるか、原料ゴムのアクリロニトリル量や配合および水素化率を因子にとり配合検討を行った。残念ながら明確にDMEとLPG双方に有効な軟質のゴム材料を見出すことができなかったが、アクリロニトリル量の高いゴムの耐DME性が比較的体積変化率を示した(図6)。

表10 試験結果(ジョイントシート)

品番	DME①		DME②		LPG	
	2週間	8週間	2週間	8週間	2週間	8週間
T/#1000	○	○	○	○	○	○
T/#1995	○	○	○	○	○	○
V/#1500	○	○	○	○	○	○
V/#1501	○	○	○	○	○	○
V/#6500	○	○	○	○	○	○
特性		耐油性規格(潤滑油 #3)				
厚さ変化率, %		30 以下				
引張強さ変化率, %		40 以下				

JISR3453 ジョイントシートの耐油性は引張強さ減少率と厚さ増加率で、規格内を○、規格外を×とし判定した

2週間浸せき後の体積変化率のアクリロニトリル量依存性(取出直後)

図6 NBRのアクリロニトリル量とDME, LPGの体積変化率

表11 使用可能性の判断

材料	浸せき試験	
	DME	LPG
標準ゴム	NR	△~×
	SBR	×
	EPDM	△~×
	CR	○~△
	IIR	○
	NBR	○~×
	HNBR	○~×
	NBR/PVC	×
	VMQ	△~×
	FKM	×
標準樹脂	PTFE	◎~○
	PFA	○~△
	HDPE	◎
	PVC	×
	PA11	◎~○
ジョイントシート		○

一般にゴムと流体の相溶性を関連させる指標としては溶解度パラメータ(SP値)が良く知られている。ゴムと溶剤とのSP値が近ければ近いほど親和性が高く、膨潤しやすい傾向にある。今回試験を行った標準ゴムの体積変化率とDMEとゴムのSP値の相関関係は小さかった。

このように、ゴムの耐薬品性は、DMEそのものの性質、SP値以外にも材料の結晶化度、架橋密度などの影響に加えて、実際のゴム材料には可塑剤等が多量に配合されることから、候補材料を使用される条件に合わせて浸せき試験で確認していくことが実用である。また用途によってはガス透過性、シール材中からの抽出物の規制、圧縮永久ひずみ、耐寒性、高温特性、耐圧性、耐久時間など幾多の要求事項があげられ、使用前にきっちり評価しておくことが必要である。

4. ま と め

耐DME性のゴム・樹脂・シール材スクリーニング評価方法を提案した。PTFEやジョイントシートなど硬質のガasketとFFKMはLPGとDMEに双方に使用可能と見られる。しかし軟質のゴム材料では経済的かつDMEとLPG双方に使用可能な材料を明確に見出したとはいえない。IIR, NBR, HNBRらはその候補ともいえるがまだ改良の余地がある(表11)。

多くの研究機関により、クリーンエネルギーDMEの燃焼技術、潤滑特性、自動車開発等が進められ、DME自動車は既に公道試験に入っている。今後も耐DMEのシール材開発が重要な課題である。

5. 謝 辞

この研究にあたって多大なるご協力をいただいた各位、各社に感謝する(敬称略)。

共同研究者；内田一雄，エルピーガス振興センター，徳島英徳，坂間寛，近藤健；高圧ガス保安協会，鈴木信一，渡邊朋子；石油公団，技術委員会；茨城大学梶谷教授委員長ほか各位，実験を進めるに当たってガスの提供，ゴム・樹脂・シール材原材料提供やその成形加工を担当された三菱ガス化学(株)，JFE(株)，大洋液化ガス(株)，JSR(株)，日本ゼオン(株)，ダイキン工業(株)，三井化学(株)，ゼオン化成(株)，アトフィナジャパン(株)，日本バルカー(株)，日本ピラー(株)，ニチアス(株)，アンケートに協力された各社，提供ゴムをいただいた各社，貴重な意見をいただいた各位に感謝します。

参 考 文 献

- Agency for National Resources and Energy, LP Gas Center Japan, LP Gas Association Japan: "DME Report" 8th August (2001)
- Suzuki, S.: "Research and Development for Application Technology for DME Fuel" Patent Association 2nd July (2004)
- The oil information Center: "Oil Now" (2002)
- JNOC, LP Gas center Japan, High Pressure Gas Safety Institute, Japan: "Fundamental Research of Safety for DME etc." February (2002)
- Ohno, Y.: *Engine Technology*, **3**(3), 23, (2001)
- Akzo Nobel Catalogue
- Majeed, S.: *Aerosol Age* **29**, 42 (1984)
- Nakai, H.: *Fragnance Journal*, **17**, 94 (1989)
- Japan Precision Valve: Technical Report May 2 (1998)
- Sikada, T., Mogi, Y., Ohno, Y.: *oil Association, Japan Annual Conference*, **43**, 59 (2000)
- Theo H. Fleisch: "Opportunities and challenges" First International DME Conference Paris, October 12-14 (2004)
- Fujimoto, K.: "Prospects of DME Fuels for the 21st century" First International DME Conference Paris, October 12-14 (2004)
- Kajitani, S.: GIA Forum Automotive Engineering, Japan, yokohama Pasifico May 21 (2003)
- Goto, S., Oguma, M., Kinoshita, K., Sugiyama, K.: GIA Forum Automotive Engineering, Japan, yokohama Pasifico May 21 (2003)
- Huang Zhen "DME as an Automotive Fuel: Recent Progress in China" First International DME Conference Paris, October 12-14 (2004)
- Mii, T.: "Commercial DME Plant for fuel use" First International DME Conference Paris, October 12-14 (2004)
- DME Forum Application Committee: "Current and future for Exhaust gas Deasel vehicle" February, (2003)
- Suzuki, S., Japan National Oil Corporation Conference: "R & D of Application Technology for DME fuel" June 26 (2001)
- Hashimoto, K.: "Seal Materials for DME using LPG Facility", First International DME Conference Paris, October 12-14 (2004)
- Japan National Oil Corporation, LP Gas center Japan, High Pressure Gas safety Institute, Nichias Corporation, Research Report "Seal products for DME Utilizing LPG Facility" September (2002)
- Watanabe, Y., Hashimoto, K., Harasawa, N.: Nichias technical Report, P1, No3, (2003)

日本語表記参考文献

- 資源エネルギー庁，資源・燃料部 石油流通課，(財)エルピーガス振興センター，日本LPガス協会：「DME検討会」報告書平成13年8月8日(2001)
- 鈴木信市，(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構：平成15年度提案公募事業「DME燃料利用技術の研究開発」成果報告会 発明協会 7月2日(2004)
- (財)日本エネルギー研究所，石油情報センター：「Oil Now 2002」
- 石油公団，財エルピーガス振興センター，高圧ガス保安協会：「クリーンエネルギー(DMEなど)の安全性にかかわる基礎的調査」調査報告書，平成14年度2月(2002)
- 大野陽太郎：エンジンテクノロジー，**3**(3)，23(2001)
- 中井肇：フレグランス ジャーナル，**17**，94(1989)
- 日本プレシジョン・バルブ(株)：技術資料1998年3月2日
- 鹿田勉，茂木康弘，大野陽太郎：石油学会年会講演要旨，**43**，59(2000)
- 梶谷修一，GIAフォーラム社団法人自動車技術会，横浜パシフィコ，5月21日(2003)
- 後藤新一，小熊光晴，木下幸一，杉山宏石，GIAフォーラム社団法人自動車技術会，横浜パシフィコ，5月21日(2003)
- DMEフォーラム利用技術分科会：ディーゼル自動車の排ガス性状の現状と今後の性状改善技術，平成15年2月，(2003)
- 石油公団，(財)エルピーガス振興センター，ニチアス株式会社，高圧ガス保安協会：平成13年度提案公募事業「天然ガス有効利用技術」に関する石油公団委託研究「DME燃料普及のためのLPGインフラ活用に関わる設備部材(シール材、ゴム材等)の研究」平成14年9月(2002)
- 渡邊祐司，橋本欣郎，原澤延幸：ニチアス技術時報，P1，No3，(2003)

*1ニチアス(株)・浜松研究所長(〒431-2103 浜松市新都田1-8-1)。1968年，慶応義塾大学工学部応用科学科卒業。同年日本ゼオン(株)入社，2001年ニチアス(株)入社。現在に至る。専門は耐油性ゴム。日本ゴム協会評議員，組織委員。

*2ニチアス(株)・袋井工場高機能ゴム技術開発係(〒437-0023 袋井市高尾180)。2000年東京理科大学大学院理工学研究科工業化学専攻修士課程終了，同年ニチアス(株)入社。現在に至る。

*3ニチアス(株)・羽島工場品質管理課(〒501-6232 羽島市竹鼻町狐穴3365)。1989年，東京都立大学工学部工業化学科卒業。1996年ニチアス(株)入社。現在に至る。専門は高分子物性。

*4ニチアス(株)・シール材事業部(〒105-8555 東京都港区芝大門1-1-26)。1978年，東北大学工学部化学工学科卒業。同年，ニチアス(株)入社，現在に至る。専門は，シール，ゴム。