



Title	木材とセルロース系物質に対するオゾンの作用
Author(s)	三浦, 清; MIURA, Kiyoshi
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 32(1), 63-74
Issue Date	1975-11
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/20951">https://hdl.handle.net/2115/20951</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	32(1)_P63-74.pdf



# 木材とセルロース系物質に 対するオゾンの作用

三 浦 清\*

The Action of Ozone on Wood and Cellulosic Materials

By

Kiyoshi MIURA

## 目 次

1. 序 言 .....	63
2. 実 験 .....	65
2.1 チップのオゾン処理 .....	65
2.1.1 チップの調製 .....	65
2.1.2 チップのオゾン処理 .....	65
2.1.3 解繊と叩解 .....	66
2.1.4 パルプの試験法 .....	66
2.2 コールドソーダパルプのオゾン処理 .....	66
2.2.1 コールドソーダパルプの調製 .....	66
2.2.2 コールドソーダパルプのオゾン処理 .....	66
2.2.3 パルプの試験法 .....	66
3. 結果と考察 .....	66
3.1 チップのオゾン処理 .....	66
3.2 コールドソーダパルプのオゾン処理 .....	70
4. 要 約 .....	72
引用文献 .....	73
Summary .....	73

## I. 序 言

近年パルプの生産量の急激な増大にともない、原木資源の枯渇、また廃液による河川の汚染が、大きな社会問題にまでなっている。このような状況において、現在のパルプ化プロセスは、廃液の完全回収、使用薬品の検討、クローズドシステム化等の改良を行い、いわゆる無公

1975年1月10日受理

\* 北海道大学農学部林産学科林産製造学教室

Laboratory of Chemical Utilization of Forest Products, Dept. of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.

害パルプ化法へと変えていかなければならない。今後は、資源問題をも考慮して、あらゆる樹種を使用することができて、かつ高収率で、良質のパルプを製造できる、新しいパルプ化法を考えて行かなければならない。

このような観点より、最近多くの新しいパルプ法についての研究が報告されており、特にアルカリ・酸素によるパルプ化法と漂白法については、多くの報告がある。またパルプ化法と漂白法にオゾンを用いる方法も、近年注目され、研究報告がされているがまだ多くない。これらのうちで、OSAWA ら<sup>1)</sup>は未漂白のクラフトパルプを試料として、水、有機溶媒を用いてオゾン処理を行い、気相法では使用した溶媒の含有率がオゾン化の速度に大きく影響すること。処理後に還元を行うとパルプの性質が良い方向に変化する結果が得られることを報告している。また木粉<sup>2)</sup>を用いた実験では、含水率100% (絶乾重量基準) の試料を圧力を変化させる気相法によるオゾン処理で反応は、材の浸透性が大きく影響すること、オゾンは炭水化物を分解し、またセルロースの結晶領域には浸透しない、重合度が約400になることを報告している。SCHUERCH<sup>3)</sup>は、クラフトパルプと種々の木粉を試料として、液相法(水、有機溶媒)と気相法(一定圧、変動圧)でオゾン処理を行った。クラフトパルプでは30分の処理で白色度が78になり、その時の重合度は474となった。

またオゾン化パルプを還元すると、熱に対して安定性が増加し、白色度、粘度も増加を示した。木粉をオゾン処理すると重合度が400~450となり、含水率が100% (絶乾重量基準) の時が反応性が最も良好で、反応の律速段階はオゾンの浸透性であると報告している。LANTICAN ら<sup>4)</sup>は、含水率10%と20%のWestern Red Cedar材を用いて、オゾン処理を行い、空气の透過性と吸湿性が処理時間とともに増加し、絶乾重量は減少を示した。また電子顕微鏡による観察で、早材仮道管では細胞の内腔から細胞間層に向けて分解が進んでおり、内腔の細胞膜の表面と膜孔膜の沈着物がとけて、膜孔膜の孔が大きくなっていると報告している。Moor<sup>5)</sup>は種々の条件下で木材をオゾン処理してもヘミセルロースが相当量存在しており、この事実から天然の植物組織ではヘミセルロースはセルロースと本質的に混合していると述べている。KATAI ら<sup>6)</sup>はセルロースと $\alpha$ -メチルグルコシドに対するオゾンの作用を研究して、2つの分解機構が存在することを明らかにした。第1はフリーラジカル反応で、酸化物、カルボキシル、カルボニル基とラク톤を形成する。第2は親電子的反応であると報告している。LIEBERGOTT<sup>7)</sup>は種々のメカニカルパルプについてオゾンを用いて高濃度のパルプの漂白を試みた。その結果、0.2-0.6%の過酸化水素で処理し次いで1%のオゾン濃度のガスで処理すると4~9の安定した白色度の増加が得られ、また引張、破裂強度も向上したと報告している。SOTELANED<sup>8)</sup>はクラフトパルプとバイサルファイトパルプは環境汚染に対する影響が小さいと考えられる薬品である酸素、オゾン、過酸化水素のみを用いて漂白することができること、オゾンを用いると粘度が低下し、サルファイトパルプの強度はあまり影響を受けないがクラフトパルプは強度が低下すると述べている。KATUŠČAK ら<sup>9,10,11,12)</sup>はメタノールリグニン、塩酸リグニン、その誘

導体のオゾン処理による官能基の形成とその性質を調べており、また分光学的性質、分子量の変化、ESR の測定、スチレンとの共重合についても報告している。

以上の報告では木材、あるいはパルプとオゾンの反応機構またはパルプ化機構は明確にされていない。また、木材をオゾン処理によってパルプ化し、その得られたパルプの強度特性を調べた報告はない。そこで本実験ではシラカンバチップをオゾン処理し、高収率で物理的性質のすぐれたパルプを作る可能性を検討する目的で実験を行った。同時にコールドソーダパルプのオゾン処理も行い、その物理的性質の改良を目的とした実験も行った。

## 2. 実 験

### 2.1. チップのオゾン処理

#### 2.1.1 チップの調製

試料は 1973 年 6 月北海道大学苫小牧地方演習林で伐採した、胸高直径 21 cm のシラカバ (*Betula platyphylla* var. *japonica*) 材で、剥皮後厚さ 3 cm の板にした。これを実験用チップを用いて幅約 10 mm、厚さ 2-3 mm のチップにした。このチップの含水率は 12.85% であり、その化学組成は、アルコール・ベンゼン抽出物 2.0%、リグニン含有率 20.5%、ホロセルロース含有率 85.0% であった。

#### 2.1.2 チップのオゾン処理

チップは、まず絶乾チップに対して 10% の水酸化ナトリウムを用いて、液比 5 で 17 時間室温でアルカリ液に浸漬した。アルカリ溶液をろ別して、減圧乾燥機を用いてチップの含水率を 50% になるように調整した。このチップを絶乾重量で 50 g 相当量秤取して Fig. 1 に示した装置を用いてオゾン処理を行った。

オゾンの発生はまず酸素をボンベからシリカゲルカラムを通し、脱水してからオゾン発生装置 (日本オゾン株式会社製 0-3-2 型) へ流しここで、オゾン酸素混合気体を発生させた。この気体を反応容器に入れた。容器の底には熔融ガラス板があり、これで反応を均一に行うように

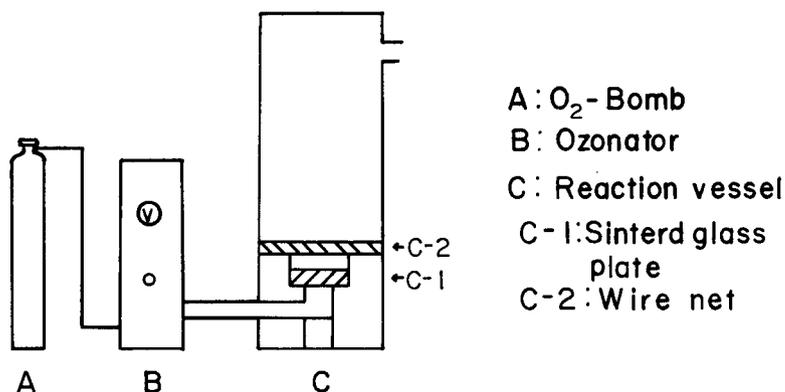


Fig. 1. Laboratory apparatus for ozonotreatment of chip and Pulp.

混合気体を整流した。チップは金網上におかれそこでオゾン処理された。発生装置の電圧は100 V, 酸素流量は150 l/時間, オゾン発生量はヨウ化カリウム溶液法で測定して3.8 g/時間であった。処理時間は0, 2, 4, 10 時間で行い, 処理温度は室温で行った。

### 2.1.3 解繊と叩解

オゾン処理したチップは水に浸漬し, 実験用の Sprout Waldron のディスクリファイナーを用いて, クリヤランスを1, 0.5, 0.1 mm の順で解繊を行った。出来た粗パルプの重量から収率を求め, 次いで12カットのフラットスクリーンを通過したパルプをラバス型ビーターにかけて C. S. フリーネスを400 mℓ に調整して手すき用パルプとした。

### 2.1.4 パルプの試験法

TAPPI 標準法にしたがって, パルプより1条件につき10枚ずつの手すきシートを作った。20°C で24時間, 調湿してから白色度 (ハンター比色光沢計) 引張強度 (ショッパー型引張試験機) 破裂強度 (ミュレン破裂度試験機) 引裂強度 (エルメンドルフ型引裂試験機) の各強度を測定した。手すきシートのホロセルロースとリグニン含有量の測定は, シートをカッターで微細に切断して, 常法の分析法にしたがって行った。なおホロセルロース含有率はリグニン量を補正していない数値である。

## 2.2 コールドソーダパルプのオゾン処理

### 2.2.1 コールドソーダパルプの調製

前述のチップを, 絶乾重量に対して10%の水酸化ナトリウムを用いて, 液比5で, 24時間, 室温でアルカリ溶液に浸漬した。アルカリ溶液をろ別して, 実験用ディスクリファイナーでクリヤランス1, 0.5, 0.1 mm の順で解繊を行い, オゾン処理を行うパルプを作った。その収率は88.5%であった。

### 2.2.2 コールドソーダパルプのオゾン処理

パルプは含水率が72%であった。このパルプを絶乾重量で30 g相当量を秤取して Fig. 1 に示した装置でオゾン処理を行った。オゾン発生装置の電圧, 酸素流量, オゾン発生量, 処理温度は, チップのオゾン処理と同じ条件で行った。処理時間は0, 1, 2, 4 時間で行った。処理パルプはビーターにかけ, C. S. フリーネスを400 mℓ にして, 脱水し, パルプ収率を測定した。この操作でオゾン処理による分解物は完全に水洗されたものと判断した。次いで12カットのフラットスクリーンを通過したパルプを手すき用パルプとした。

### 2.2.3 パルプの試験法

上述のチップのオゾン処理による試験法と同様に行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 チップのオゾン処理

チップはアルカリ浸漬すると, 褐色をしているが, オゾン処理時間の増加にともない。チ

チップ表面が淡黄色となり、10時間処理後では材の表面が白色となった。オゾン処理後、リファイナーで解繊して、フラットスクリーンをかけたとき、スクリーン粕になる部分は、無処理で50%、2時間から10時間処理で29%であり、この結果から、オゾン処理によってチップはオゾン処理しない場合に比較すると約40%程度解繊しやすくなったと判断できる。オゾン処理チップの収率とパルプ中のホロセルロースとリグニンの含有率の測定結果をTable 1に示した。

またこのパルプ紙葉の白色度(%), 裂断長(km) 比破裂度, 比引裂度の測定結果をTable 2に示した。

Fig. 2にオゾン処理時間と収率の関係を示した。処理時間が2時間で収率が78%と無処理に比較すると11%減少し、それ以後は約75%とほぼ一定値を示した。この結果から、オゾンで分解されやすい部分は約2時間の処理で大部分が水可溶部となってしまう。あとにオゾンに抵抗性のある部分か、オゾン処理されても水に不溶な部分か、または組織的に反応されづらい部分が残っているものと考えられる。LANTICAN<sup>4)</sup>は、試料は針葉樹であるが細胞内と膜孔膜に沈着した物質が除去されて、徐々に2次膜、細胞間層へと分解が進んで行くと報告しており、この除去される物質と、急激な収率減少をもたらす状態との関係から考えると、リグニンと推定されるが、今後大変興味のもたれる点である。

Fig. 3, 4にオゾン処理時間とパルプ中のホロセルロース、リグニン含有率の関係を、それぞれ示した。無処理時のホロセルロース含有率が88%であったものが10時間のオゾン処理で91%と含有率が増加している。

またリグニン含有率は処理時間とともに急激に減少を示し、無処理の時約20%であったが

Table 1. Yield and composition of pulp prepared from ozonized chip

	O <sub>3</sub> -treatment time (hrs)	yield (%)	holocellulose* (%)	lignin* (%)
C-1	0	89	88.3	20.4
C-2	2	78	89.0	17.4
C-3	4	74	90.3	15.3
C-4	10	75	90.9	10.7

\* Content in the pulp

Table 2. Physical properties of pulp sheet prepared from ozonized chip

	O <sub>3</sub> -treatment time (hrs)	brightness (%)	breaking length (km)	burst factor	tear factor
C-1	0	40	2.7	0.7	35
C-2	2	40	3.7	1.0	48
C-3	4	40	4.1	1.2	52
C-4	10	40	5.2	1.6	55

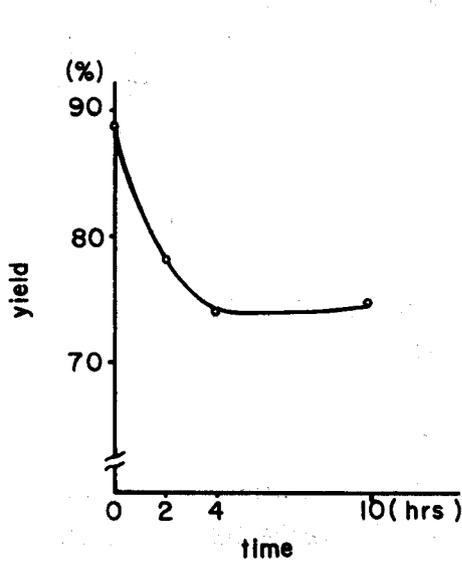


Fig. 2. Yield of pulp prepared from ozonized chip.

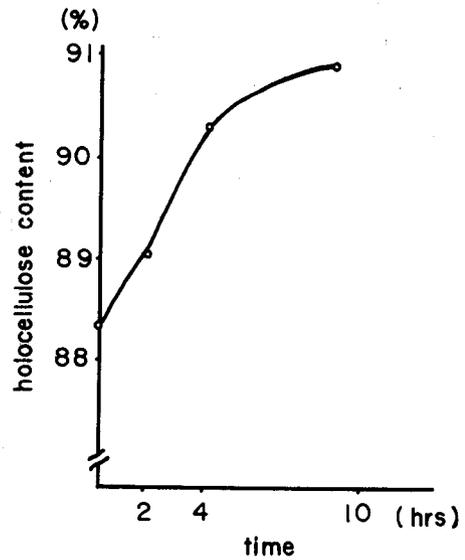


Fig. 3. Holocellulose content of pulp sheet prepared from ozonized chip.

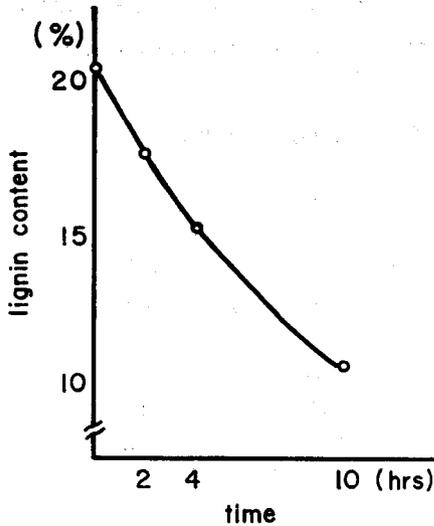


Fig. 4. Lignin content of pulp sheet prepared from ozonized chip.

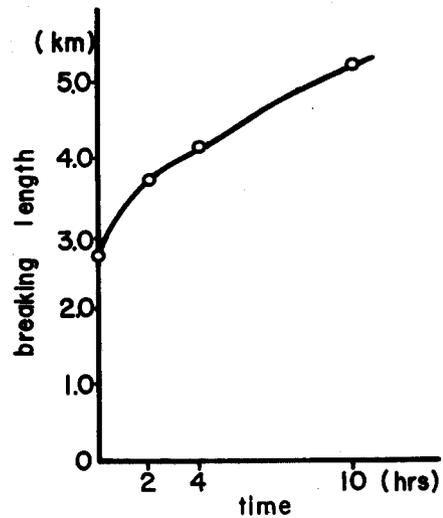


Fig. 5. Breaking length of pulp sheet prepared from ozonized chip.

10時間のオゾン処理で約10%に減少した。これは、オゾン処理によってリグニンが酸化分解して水溶性の物質に変化したためであると判断される。ホロセルロースの結果も考慮すると、ホロセルロースに比較してリグニンが、かなり選択的に分解された事になり、収率減少の大部分はリグニンの減少を意味している。これは分析用パルプはフラットスクリーンをかけたあとのパルプである事も原因している。またオゾン化リグニンが水溶性物質になることを考えると

リグニン定量法についても考慮しなければならない。

Table 2 の白色度の測定結果からは処理時間による白色度の変化は認められなかった。しかしオゾン処理チップの表面は10時間処理では、実際は白くなっていた。その時点では白色度の改良がなされたわけである。けれども実際にチップをパルプ化して紙葉にすると改良が認められない結果となった。LIEBERGOTT<sup>7)</sup>はオゾン処理パルプを水洗すると急速に黄色となると報告しており、SCHUERCH<sup>3)</sup>はオゾン化パルプを水素化ホウ素ナトリウムで還元すると、白色度、粘度が増加すると述べている。

これらの報告と今回の実験結果から、チップのオゾン処理では白色度は一部改良されるが、チップの表面上のみの変化であり、チップ内部は変化せずリファイナー操作により、その内部が外側にあらわれたために白色度に影響を与えなかったと考えられる。また、チップ表面の白色の状態も非常に不安定であり水洗により黄色になったものと考えられる。

この点に関しては、今後チップの細片化、処理パルプの還元、過酸化水素等による漂白操作等を検討していかなければならない。

Fig. 5 にオゾン処理時間と裂断長の関係を図示した。処理時間の増加にともない、裂断長も増加の傾向を示し、無処理で約3 kmであったものが10時間の処理で約5 kmとなった。

裂断長は単繊維強度、繊維長および地合、繊維間結合の程度などが主要な働きをなしていると言われており、今回の実験結果のみでは、オゾン処理が強度に影響を与える因子にどのように作用するかは、決断を下すことはできないが、繊維長の改良は考えられず、また単繊維強度の改良もあまり期待されない。したがって地合、繊維間結合などの改善の可能性が考えられるが、脱リグニンによる強度因子に対する影響が大きいと思われる。

Fig. 6 にオゾン処理時間に対する比破裂度の関係を示した。比破裂度は裂断長と強度特性

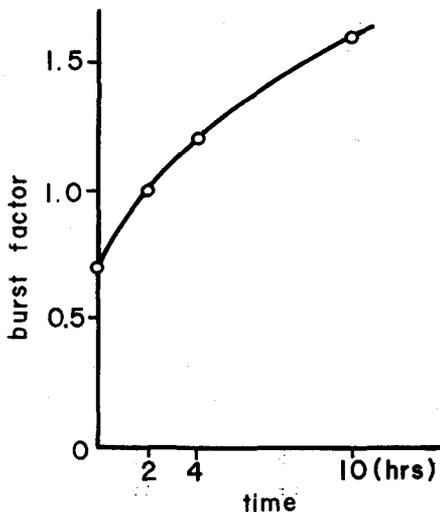


Fig. 6. Burst factor of pulp sheet prepared from ozonized chip.

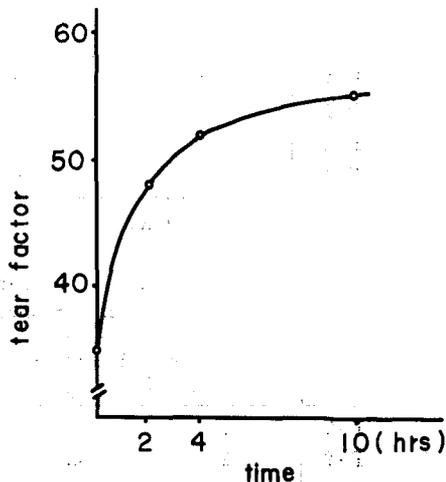


Fig. 7. Tear factor of pulp sheet prepared from ozonized chip.

は似た傾向があるので、当然処理時間と共に増加の傾向を示し、無処理で0.7あったものが10時間の処理後では倍以上の1.6の値を示した。

Fig. 7にオゾン処理と比引裂度の関係を示した。比引裂度は4時間のオゾン処理までは急激な増加を示したが、それ以後10時間の処理までほとんど増加を示さなかった。

引裂強さは紙層よりの繊維の引抜きとその切断によるものである。一般的には、引裂強さは、叩解が進むにしたがって低下するが、広葉樹パルプでは、叩解途中で、なだらかな山を示す傾向があるとされており<sup>13)</sup>、オゾン処理による結果も類似の傾向が認められ脱リグニンの作用についての関連性が考えられ、叩解とオゾン処理に関して、今後、検討していかなければならない点である。

### 3.2 コールドソーダパルプのオゾン処理

オゾン処理時間と収率、パルプ中のホロセルロースとリグニン含有率の関係を Table 3 に、またオゾン処理時間とパルプ紙葉の白色度、裂断長、比破裂度、比引裂度の関係を Table 4 に示した。

Fig. 8にオゾン処理時間と収率の関係を示した。C. S. フリーネス 400 ml に調整したときの収率が83%であったパルプが、1時間のオゾン処理で収率は68%と急激な減少を示した。その後2時間、4時間処理でそれぞれ67%、64% とほぼ一定値を示した。

この結果はチップ状のオゾン処理と同様に、オゾン処理の初期に水溶性に変化する成分が急速に生成し、それ以後はオゾンに抵抗性のある成分か、または組織、構造的にオゾン分解を受けにくい部分が残存している状態であると考えられる。なおチップ状の処理と異なり、パルプ状でのオゾン処理は、反応性が良く、短時間で処理効果があらわれたものと考えられる。本

Table 3. Yield and composition of ozonized cold-soda pulp

	O <sub>3</sub> -treatment time (hrs)	yield (%)	holocellulose* (%)	lignin* (%)
P-1	0	83	84.3	17.7
P-2	1	68	89.7	12.5
P-3	2	67	91.1	9.7
P-4	4	64	90.7	8.0

\* Content in the pulp

Table 4. Physical properties of pulp sheet prepared from ozonized cold-soda pulp

	O <sub>3</sub> -treatment time (hrs)	brightness (%)	breaking length (km)	burst factor	tear factor
P-1	0	42	5.0	2.5	63
P-2	1	42	4.7	1.9	56
P-3	2	41	5.7	2.8	58
P-4	4	40	4.5	2.1	61

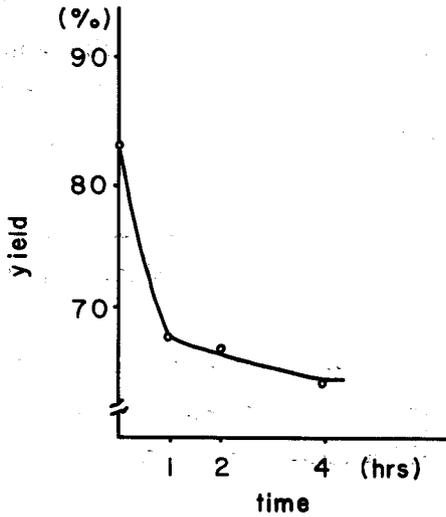


Fig. 8. Yield of ozonized cold-soda pulp.

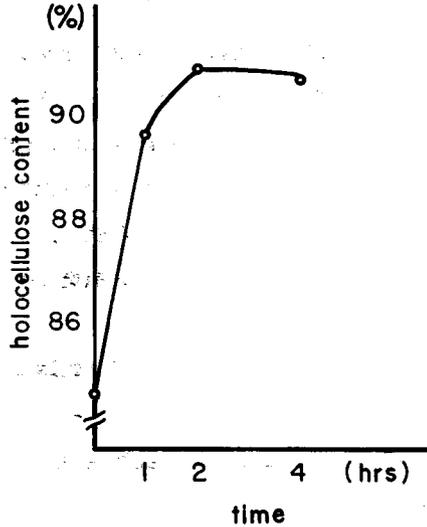


Fig. 9. Holocellulose content of pulp sheet prepared from ozonized pulp.

実験では、最も短い処理時間を1時間としたが、今後は1時間以内の処理についてもオゾン処理の状態を考察しなければならない。

Fig. 9, 10にオゾン処理時間とパルプ中のホロセルロースとリグニン含有率の関係を、それぞれ示した。ホロセルロース含有率は、無処理で約84%であったものが1時間のオゾン処理で約90%と急激な増加を示し、それ以後は一定値を示した。リグニン含有率については、ホロセルロースの場合とは逆に処理時間とともに急激な減少を示し、無処理で約18%であったものが、1時間の処理で約13%となりその後はわずかな減少を示した。このリグニン含有率の急激な減少は、収率の減少と同様な傾向を示しており、収率減少の大部分はリグニンの減少によるものと判断された。ホロセルロースとリグニン含有率の結果より、ホロセルロースに比較してリグニンが容易にオゾンで分解され、水溶性の物質に変化したものと判断された。

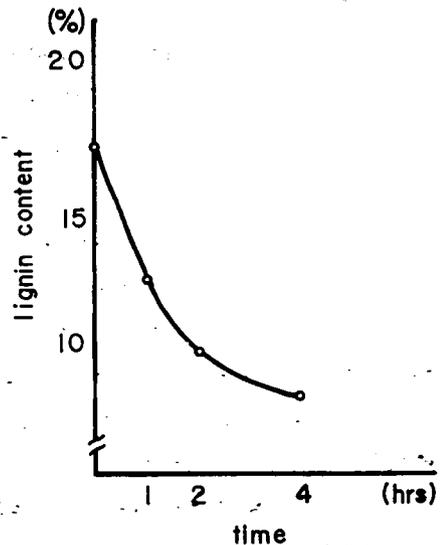


Fig. 10. Lignin content of pulp sheet prepared from ozonized pulp.

Table 4に示した様に、パルプの白色度は、処理時間によっては、ほとんど変化しなかった。しかしながら、オゾン処理直後の湿潤状態で、白色度は明らかに向上したと認められることから、白色度測定に至るまでの、経時変化によってどの処理時間で得られたパルプも同一の

白色度になったものと思われる。

このことについては、チップのオゾン処理における白色度について述べた原因と同様に粗パルプの表面のみが白色になり、ビーター処理でその一部が剝離して流出して、変化しなかったパルプの内側の部分があらわれたか、白色度の不安定性による急速な黄化が生じたことなどにより白色度の改良は認められなかったものと考えられる。

コールドソーダパルプ紙葉の紙力、すなわち原料パルプ紙葉の紙力はかなりすぐれており、オゾン処理によってはパルプ紙葉の紙力は、向上せず処理時間と強度の間には明確な傾向が見出されなかった。

コールドソーダパルプのオゾン処理による強度の改良が認められなかったことについては、今後検討しなければならない。またパルプを作る時のリファイナー操作。粗パルプの特性、組織、構造上によるオゾンの反応性の差違、処理時間の設定条件などについても、なお検討を要する。

#### 4. 要 約

アルカリ浸漬チップをオゾンで処理してパルプを製造して、その収率およびパルプの化学成分として、リグニンとホロセルロースを分析した。またそのパルプの紙力として、裂断長、比引裂度、比破裂度の測定を行った。またコールドソーダパルプの物理的性質を改良するために、チップと同様な条件でオゾン処理を行い、その化学成分と強度の測定を行って次の結果を得た。

1. 収率はチップでは2時間処理で78%と無処理に比較して11%減少してそれ以後は約75%と一定の値となった。コールドソーダパルプでは、無処理の時に83%であり1時間処理で68%と激減して、それ以後は漸次減少して、4時間処理で64%とほぼ一定な値を示した。

2. ホロセルロース含有率はチップでは、無処理で88%であったものが漸次増加して、10時間処理では91%となった。コールドソーダパルプでは無処理で84%であり、1時間処理で90%と急増して、その後は約91%と一定の値を示した。リグニン含有率の場合、チップ、コールドソーダパルプともホロセルロースと逆の関係を示し、オゾン処理につれて含有率が減少する結果となった。チップでは、無処理で20%であり10時間処理後では11%に、コールドソーダパルプの場合、無処理で18%であり4時間で8%にそれぞれ漸次減少した。

このことはリグニンはホロセルロースに比較して容易にオゾン処理により水溶性の物質に変化したものと考えられる。

3. 白色度の改良はチップ、コールドソーダパルプとも認められなかった。これはオゾン処理で、チップ、パルプの表面のみ白色を呈して、ビーター操作で一部が剝離して流出したか、または、白色度の不安定性のため水洗中に急速に黄化したためなどの要因が考えられる。

4. 手すき紙の物理的性質は、チップの場合、オゾン処理時間とともに増加しており、10時間処理で強度のすぐれたパルプが出来た。しかし、コールドソーダパルプの場合、強度特性

は、良い値を示したが、オゾン処理による改良は認められなかった。これはリファイナー操作によるパルプ化条件、粗パルプの組織、構造上によるオゾン化反応の影響、オゾン処理時間の設定条件などが相互に影響したものと考えられる。

以上の結果より、今回の実験でアルカリ・オゾン処理により木材からすぐれた紙力をもったパルプを製造することが出来る事を明らかにした。しかし白色度の改良は認められず、今後は、他の漂白法の併用を検討しなければならない。またオゾン処理による欠点の1つである。セルロースの重合度の低下についても、今後の検討を要する。

一方オゾン処理装置については、まだ改良すべき点があり、今後はこれらの問題についても解決していかなければならない。

#### 文 献

- 1) OSAWA, Z. and SCHUERCH, C.: "The action of gaseous reagents on cellulosic materials. I., Ozonization and reduction of unbleached kraft pulp": Tappi, **46**, 79-84 (1963).
- 2) OSAWA, Z., ERBY, W. A., SARKANE, K. V., CARPENTER, E. and SCHUERCH, C.: "The action of gaseous reagents on cellulosic materials II, Pulping of wood with ozone": Tappi, **46**, 84-89 (1963).
- 3) SCHUERCH, C.: "Ozonization of cellulose and wood": Jour. Polymer. Sci, **C 2**, 79-95 (1963).
- 4) LANTICA, D. M., CÔTÉ, W. A. and SKAAR, C.: "Effects of ozone treatment on the hygroscopicity, permeability, and ultrastructure of the heartwood of western red cedar": Ind. and Eng. Chem. Prod Res and Devel, **4**, 66-70 (1965).
- 5) MOORE, W. E., EFFLAND, M., SINKA, B., BURDICK, M. P. and SCHUERCH, C.: "The resistance of hemicelluloses in wood fiber to degradation by ozone": Tappi, **49**, 206-209 (1966).
- 6) KATAI, A. A. and SCHUERCH, C.: "Mechanism of ozone attack on  $\alpha$ -methyl glucoside and cellulosic materials": Jour. Polymer Sci., A-1, **4**, 2683-2703 (1966).
- 7) LIEBERGOTT, N.: "Sequential treatment of mechanical pulps at high consistency with  $H_2O_2$  and  $O_3$  —The paprizone process— Effect on pulp Brightness and strength": Pulp Paper Mag. Can, **73**, 70-73 (1972).
- 8) SOTELAND, N.: "Bleaching of chemical pulps with oxygen and ozone": Pulp Paper Mag. Can, **75**, 91-96 (1974).
- 9) KATUŠČÁK, S., HRIVIK, A. and MAHDALIK, M.: "Ozonization of lignin part I. Activation of lignin with ozone": Paperi ja-Puu, **53**, 519-524 (1971).
- 10) KATUŠČÁK, S., RYBÁRIK, I., PAUÍNYOVÁ, E. and MAHDALÍK, M.: "Ozonization of lignin part II Investigation of changes in the structure of methanol lignin during ozonization": Paperi ja Puu, **53**, 665-670 (1971).
- 11) KATUŠČÁK, S., HRIVIK, A. and MACÁK: "Ozonization of lgnin III stable free radicals in ozonized lignin preparations": Paperi ja Puu, **54**, 201-206 (1972).
- 12) KATUŠČÁK, S., HRIVIK, A., KATUŠČÁKOVÁ, G. and SCKIESSL, O.: "Ozonization of lignin IV The course of ozonization of insoluble lignin": Paperi ja Puu, **54**, 861-870 (1972).
- 13) 紙パルプ技術協会編: パルプ総論 (製法・建設・産業) (紙・パルプ技術協会), **75** (1970).

#### Summary

1. In order to explore the possibility to use ozone gas as a pulping reagent, birch chips (*Betula platyphylla* var. *japonica*) impregnated with 10% NaOH (based on o. d.

chips) were treated with the gas under the various time intervals.

The cooking time was set from 2 to 10 hours and the gas flow rate was 150 l/hr. The treatment was carried out at room temperature. The ozonized chips were refined with a single-disk refiner. Then the pulp obtained from the above conditions was tested for its chemical components and physical properties.

The results were as follows:

1.1 The pulping yield treated with ozone gas for 4 hours was 74% and the yield remained almost the same when the treatment was extended over 4 hours. The lignin content was decreasing as the treating time was longer. The holocellulose content showed a striking contrast to the result of the lignin content. It was evident that the reactivity of lignin with ozone was greater than that of holocellulose.

1.2 The brightness of the pulp did not change with the ozone treatment.

1.3 The paper strength of the pulp increased with the longer treatment time.

2. Cold-soda pulp was also treated with ozone gas under the same conditions mentioned above.

2.1 The pulping yield decreased to 68% in 1 hour treatment, and no remarkable change occurred when the treatment was extended over 1 hour. The lignin and holocellulose content of the ozonized cold-soda pulp showed a similar tendency to that of the pulp prepared from the ozone-treated chips.

2.2 The ozone treatment did not show any improvements of the paper strength.