

耐洗濯性防炎加工の性能向上に関する研究

——助剤の添加効果——

中西 茂子, 青木 千賀子*

(日本女子大学家政学部, *日本大学短期大学部)

平成2年4月3日受理

Studies on Improvement of Performance in Washable Flame Retardant Finish

—Effects of Additives—

Shigeko NAKANISHI and Chikako AOKI*

*Faculty of Home Economics, Japan Women's University, Bunkyo-ku, Tokyo 112***Junior College of Nihon University, Mishima, Shizuoka 411*

It is an urgent problem to establish the most favorable condition for the preparation of flame retardant materials, especially clothes and beddings for the security of our daily life.

Therefore, the present studies were focused on the improvement of performance of durable flame retardant finishes adopting Pyrovatex (Py), a most widely used durable flame retardant. Investigations were carried out in detail with additives containing nitrogen (N), phosphorus (P) and sulfur (S) to establish the most favorable conditions for the most desirable flame retardant finish.

The results are summarized as follows:

Approximately 32% was regarded as a possible best condition for Py but it also required additions of compounds containing N and P or S. The most recommendable condition for Py based durable flame retardant finish was obtained by combining 8% hexamethylol melamine, 1% urea, 0.5% ammonium chloride and 2% phosphoric acid with 32% Py. Addition of sulfamic acid improved the crease recovery as well as the flame retardancy, but its concentration was limited to 0.5% because of a competitive effect with N compounds.

In conclusion, it was found that N was a dominant element for the synergistic effect of N and P or S on the flame retardancy of cellulosic fibers. The most favorable results were obtained by combination of 20–30 mg of N and 10 mg of P per g of sample.

(Received April 3, 1990)

Keywords: washable flame retardant finish 耐洗濯性防炎加工, additive 添加剤, LOI (limiting oxygen index) 酸素指数.

1. 緒 言

台所のガスコンロの火が衣服に着火し、「どうなったのかわかりません」と言い残して、女優・浦辺粂子さんが亡くなったことは記憶に新しいところである。この衝撃的な報道は、改めて着用衣服の燃焼による人体への危険性を広く一般に訴え、衣服の防炎化への関心を高めるとともに、現状の防炎対策への見直しをせまる糸口となった。

とくに、小児や高齢者、身体不自由者などのように火

気に対する防御能力が十分でない人々に対して、猶予ならぬ早急な対応策が必須である。

衣類やシーツ等を含む寝具類の防炎加工においては、その洗濯の頻度の高さから、耐洗濯性等の性能向上が重要課題となる。しかし、従来の加工条件では十分とはいえず、たとえば生産者から防炎協会に判定を依頼された防炎製品で、不合格となるものには不適當な加工によると思われるものが少なくない。

そこで、防炎性能を左右する元素の作用に着目し、そ

これらの量的関係から性能向上のための最適条件を設定することが急務の課題と考え、日常、衣服などに使用される頻度の高い易燃性の綿布の耐洗濯性防炎加工について、種々の角度から検討を行った。この場合、防炎加工剤にはピロバテックスを用い、これに防炎性能付与因子であるチッ素、リン、イオウを含む種々の助剤を添加し、それらの添加条件の設定を試みた。その結果、これらの元素の含有量と相互作用から、耐洗濯性防炎加工の性能向上への有用な知見を得たので報告する。

2. 実験方法

(1) 材 料

1) 試 料 布

綿 100%染色堅ろう度試験用添付白布（日本規格協会より入手）。

2) 防炎加工剤

ピロバテックス CP (Py とする, Ciba Geigy 製)。

3) 添 加 剤

ヘキサメチロールメラミン (U-Ramin T-566[®])、ジメチロールグリオキサールモノウレイン (U-Ramin TSL-58[®]) はいずれも三井東圧化学(株)製を用いた。オルソリン酸、縮合リン酸カルバメート、リン酸二アンモニウム、スルファミン酸、尿素、塩化アンモニウムはすべて和光純薬製、試薬特級をそのまま使用した。

(2) 方 法

1) 加工液の調製

以下のとおり行った。

① Pyの濃度に関する検討では、Py単独の10~40%の加工液、Py 30%にヘキサメチロールメラミン 5~12%あるいはオルソリン酸 0.5~4%を添加した加工液、さらに Py 10~40%にヘキサメチロールメラミン 8%とオルソリン酸 2%をとともに添加した加工液を調製した。

② チッ素に関する検討では、Py 32%とオルソリン酸 3%にヘキサメチロールメラミンあるいはグリオキサールモノウレインのいずれかを 8%添加した加工液、Py 32%とオルソリン酸 3%を一定にし、ヘキサメチロールメラミンを 5~12%添加した加工液、また Py 32%とヘキサメチロールメラミン 8%に尿素 1%と塩化アンモニウム 0.5%を添加した加工液、これにさらにオルソリン酸 2%を加えた加工液を調製した。

③ リンに関する検討では、Py 32%とヘキサメチロールメラミン 8%を一定にし、これにオルソリン酸 2%または縮合リン酸カルバメート 5%またはリン酸二アンモニウム 2%を添加した加工液、Py 32%とヘキサメチ

ロールメラミン 8%にオルソリン酸 0.5~4%添加した加工液を調製した。

④ 硫黄に関する検討では、Py 32%とヘキサメチロールメラミン 8%を一定にし、スルファミン酸 0.5~6%添加した加工液、Py 32%とヘキサメチロールメラミン 8%とスルファミン酸 0.5%を一定にし、これにオルソリン酸を 0.5~2%添加した加工液を調製した。さらに、硫黄、チッ素、リンの相乗効果の検討のため、Py 32%とヘキサメチロールメラミン 8%とスルファミン酸 0.5%の加工液を基盤に、これにオルソリン酸を 1.5%添加した加工液、尿素 1%と塩化アンモニウム 0.5%を添加した加工液、尿素 1%と塩化アンモニウム 0.5%とオルソリン酸 1.5%を添加した加工液を調製した。

2) 加工布の調製

上記のようにして調製した加工液に試料布を 40 分間浸漬後、マングルを用いて絞り、再び 10 分間浸漬し、絞り率 90%とした。予備乾燥後、160℃ で 4 分 30 秒間熱処理をした。その後ホルムアルデヒド (HCHO とする) を除去するため、0.2% 炭酸ナトリウム溶液を用い、90℃ でソービングを行った。

3) 加工布の洗濯

既報¹⁾記載の方法で行い、この操作を 1~25 回繰り返した。

4) 防炎性能の判定

酸素指数 (LOI) を用いた。その測定は、JIS K 7201 (1976) に従った。測定にはスガ試験機(株)酸素指数式燃焼試験機 ON-1 型を用いた。

5) 引張強度

東洋ポールドウイン型テンシロン UTM 1 型を用い、JIS L 1096-1979、ラベルドストリップ法に従って、つかみ間隔の 100%の伸長速度で測定した。

6) HCHO の測定

既報²⁾のアセチルアセトン改変法に従って行った。

7) 各加工布の加工剤の付着率と水分率

既報¹⁾の方法によって求めた。

8) 加工布中のチッ素 (N) の定量

既報³⁾のマイクロケルダール法により行った。

9) 加工布中のリン (P) の定量

既報¹⁾のリンモリブデン酸法により行った。

10) 加工布中の硫黄 (S) の定量

フラスコ燃焼法により測定した。すなわち、試料を燃焼させ、発生する亜硫酸ガス (SO₂) をフラスコ内で SO₄ の形に酸素置換したものをイソプロピルアルコールに吸収させ、0.01 N 酢酸バリウム-酢酸鉛混合溶液で滴定し

耐洗濯性防炎加工の性能向上に関する研究

た。このとき、指示薬には0.2%アルセナゾⅢを用い、ピンク色から青紫色に変わったところを終点とし、標準液としてスルファニルアミドを用いた。

3. 結果および考察

(1) Py の濃度に関する検討

各種助剤の条件設定を行う前に、防炎加工剤 Py の濃度について検討を行った。Py 単独加工での防炎効果の程度を知るため、まず Py 濃度を 10, 20, 30, 40% と変えて酸素指数を調べた結果、それぞれ 19.5, 20.8, 22.2, 23.4 といずれも 20 前後という低い数値を示した。この結果から Py のみでは十分な防炎性能が期待できないことから、Py に助剤を添加する必要性が認められた。

そこで N 源としてヘキサメチロールメラミン、P 源としてオルソリン酸をそれぞれ Py に一定量添加し、検討を行った。まず、Py 30% にヘキサメチロールメラミン 5~12%、また Py 30% にオルソリン酸 0.5~4% を別々に添加し、N, P の単独添加の効果をみた。それらの LOI は Py 30% 単独の LOI 値 22.2 を上まわったが、十分な効果は得られなかった。

そこで次に防炎性能のより向上を目指してヘキサメチロールメラミンとオルソリン酸を同時に Py に添加して Py 濃度の検討を行った。まず、Py 濃度を 10, 20% にし、ヘキサメチロールメラミンとオルソリン酸の濃度は前述の中間値、すなわち 8% と 2% をそれぞれ用いて検討したが、やはり十分な防炎性能を示さなかった。

そこで Py のそれ以上の濃度につき、詳細な検討を加えた。この場合、ヘキサメチロールメラミンとオルソリン酸の濃度は同じく 8% と 2% をそれぞれ用いた。その結果を Fig. 1* に示す。Py 濃度 25~40% の上昇に対して N 量は 5.43 mg/g, P 量は 1.63 mg/g 増加し、LOI もそれに伴ってかなりの向上がみられ、LOI も限界値の 27 を超えて防炎性能の確実な付与が認められた。Py 40% で最も高い防炎性能を示したが、Py 濃度が 35% 以上では加工布のごわつきを生じ、風合いが劣ることから実用性に欠けることが認められた。一方、引張強度については、Py 32% のとき、最高値を示し、耐洗濯性も優れていることがわかった。HCHO 量は、いずれも 75 μg/g の規制内で問題にはならなかった。以上のことから Py 濃度は 32% が適当であることが認められた。

* 以下すべての図において、特別の記載のない限り、Resin はヘキサメチロールメラミンを意味する。

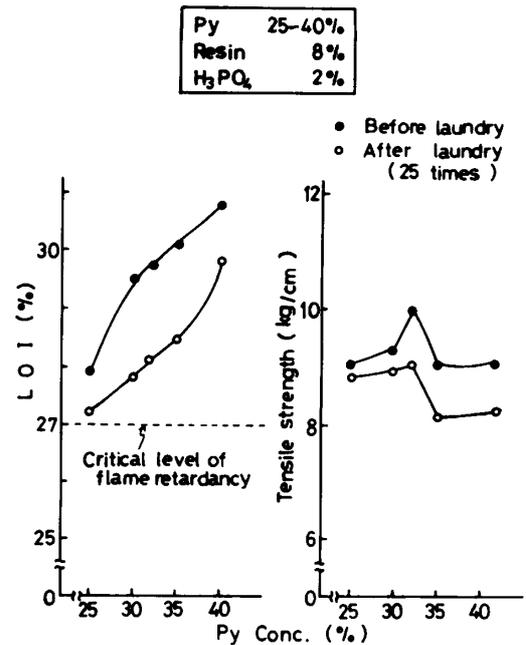


Fig. 1. Relationship between Pyrovatex concentrations in treating bath and LOI or tensile strength

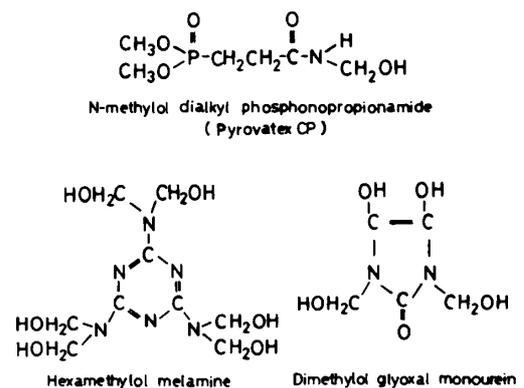


Fig. 2. Chemical structures of Pyrovatex CP and resins

(2) N に関する検討

1) 樹脂モノマーの種類について

N 量の増加を目的として、樹脂モノマーを Py に添加するにあたり、前述のヘキサメチロールメラミンに対して、低ホルマリン系であるグリオキサールモノウレインを加えて、これら 2 種について比較検討を行った (Fig. 2 参照)。この場合、Py を 32%、オルソリン酸を 3%、各樹脂モノマー濃度を 8% としたが、その結果を Fig. 3 に示す。

LOI をみると、グリオキサール系は未洗濯、洗濯後ともに低く、ほとんど防炎性能がないのに対し、メラミン系は十分な防炎性能を示し、耐洗濯性も優れている。また、試布中の P 量、N 量もメラミン系のほうが多く検

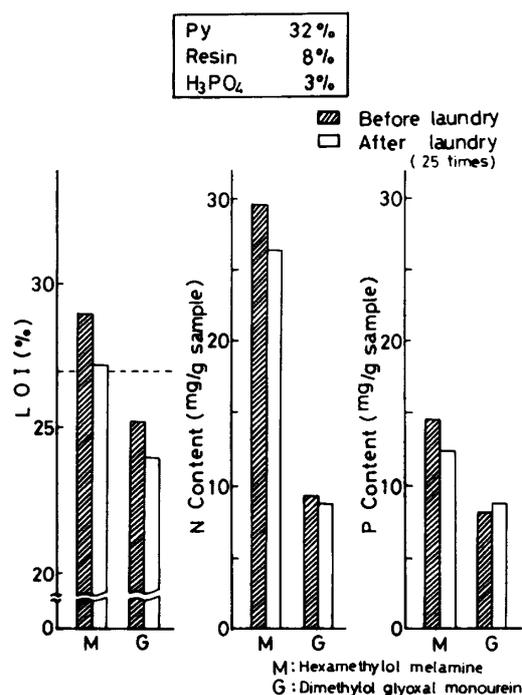


Fig. 3. Comparisons of effects of resins observed from LOI, P content and N content

出され、とくに N 量は構造式よりメラミン系のほうが 1 分子中に 3 倍の N を含むため、実測値もそれに対応していることが示されている。これに対して付着率をみると、未洗濯においてメラミン系 19.6%、グリオキサール系 8.1% とメラミン系のほうが高い値を示した。これは、グリオキサール系は分子中にメチロール基が 2 個であるのに対し、メラミン系は 6 個で官能基が 3 倍もあり、セルロース分子や Py との結合能力が大きいと考えられる。これらより、付着率や布中の P, N の検出量の差が防炎性能に大きく影響しているものと思われる。

引張強度や遊離 HCHO 量に関しては、グリオキサール系のほうがやや優れてはいたが、メラミン系でも遊離 HCHO 量は規制値内の 69.4 $\mu\text{g/g}$ であり、問題はないと考えられた。しかも防炎効果が大きいので、樹脂モノマーの種類としてはメラミン系を使用することにした。

2) 樹脂モノマー濃度について

樹脂モノマーとしてはメラミン系を選定し、濃度を 5~12% と変え、おのにおに Py を 32%、オルソリン酸を 3% と一定量加えて検討を行った。その結果を Fig. 4 に示す。

試布中への P 保持量は樹脂モノマー濃度が 5~12% の上昇に対して 5.24 mg/g 増加したが、顕著な比例関係は認められなかった。それに対し、N 量は濃度の増加とともに増加し、それに伴い LOI は樹脂モノマー濃

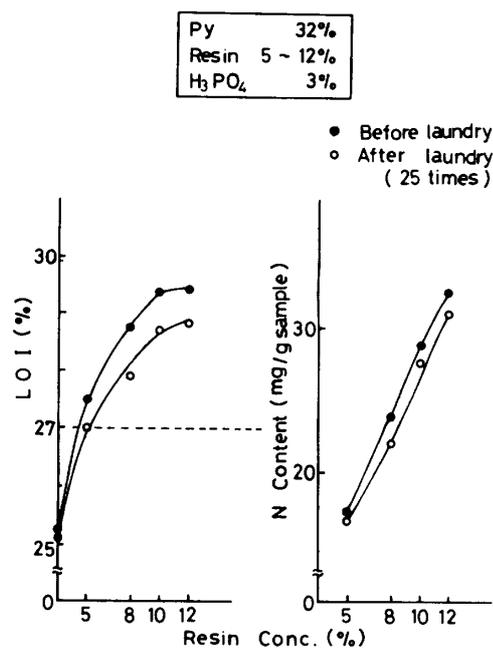


Fig. 4. Relationship between resin concentrations in treating bath and LOI or N content

度が 5~10% までは明らかに向上したが、それ以上は横ばいになる傾向があることが認められた。これは樹脂モノマーの効果に限界があるためではないかと考えられる。以上より、樹脂モノマー量の増加とともに N 量が増加し、防炎性能および耐洗濯性の向上に寄与することが認められた。

強度については、樹脂モノマー濃度の高い 10~12% が最も高い値（未加工布との比で約 0.95）を示したが、試布 1g 中の遊離 HCHO 量は、樹脂モノマー 10% 以上では 75 $\mu\text{g/g}$ 以上の値を示し、規制値を超えることが認められた。

以上の結果から、樹脂モノマー 10~12% では LOI が最も高い値を示したが、10% 以上の濃度では柔軟性に欠け、風合いが劣ること、また HCHO 量の点からも樹脂モノマー濃度は 8% が適当であることが認められた。

3) 樹脂モノマー以外の助剤による N 量調整について
2) の結果より、実用面において樹脂モノマーで防炎効果を向上させることに限界があることがわかった。そこで次に、樹脂モノマー以外の N 含有化合物の添加によって N 量の増加を試みた。有機性化合物の代表として尿素と、無機性の代表として塩化アンモニウムを用いたが、添加量としては前者を 1% とし、後者は Cl と N の相乗効果を考慮して 1/2 とした。条件設定は、以下のように行った。すなわち、対照試料として、Py 32% + ヘキサメチロールメラミン 8% + オルソリン酸 2%

耐洗濯性防炎加工の性能向上に関する研究

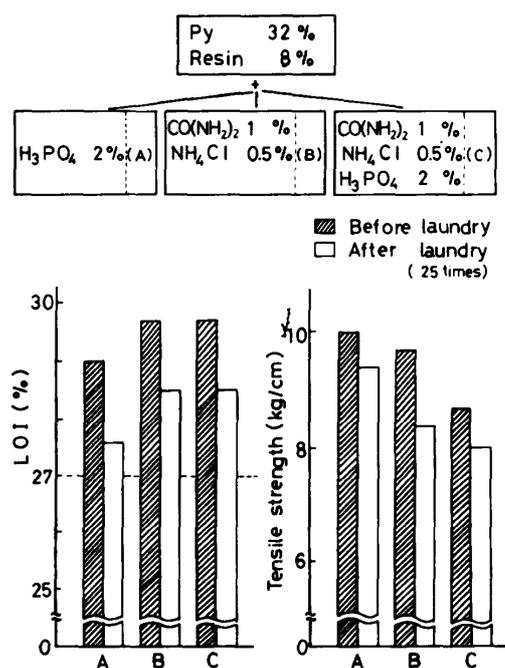


Fig. 5. Effects of addition of urea and ammonium chloride

(A), Py 32% + ヘキサメチロールメラミン 8% + 尿素 1% + 塩化アンモニウム 0.5% (B), (A) + 尿素 1% + 塩化アンモニウム 0.5% (C) とした。これらの LOI 値と引張強度の結果を Fig. 5 に示す。

防炎性能は、A に比べ B, C で確実に向上しており、また耐洗濯性についても効果が表れている。これら加工布 1g 中の N 量を見ると、未洗濯、洗濯後ともに A に比べて B と C はそれぞれ 6mg, 3mg の増加がみられ、尿素と塩化アンモニウムの添加は、N 量の増加とそれに伴う防炎性能の向上に寄与することが認められた。ただし、P 無添加の B と P 共存下での C では、C の N 量が少ないにもかかわらず、LOI が同じ値を示した。これは C の場合、P の存在で N との競合が起こり、N 量の付着が抑制されたにもかかわらず、P の寄与が働いた結果、C においても B と同レベルの防炎性能を維持したものと考えられる。

しかし、一方、強度測定の結果から C におけるオルソリン酸の添加は、酸の影響から強度低下をもたらすため好ましくないことが認められた。

(3) P に関する検討

1) P の種類について

防炎性能を高めるうえで、P 量の添加が必要である。これまで P 源としてオルソリン酸を用いてきたが、P の異なる形として縮合リン酸カルバメート、あるいはリン

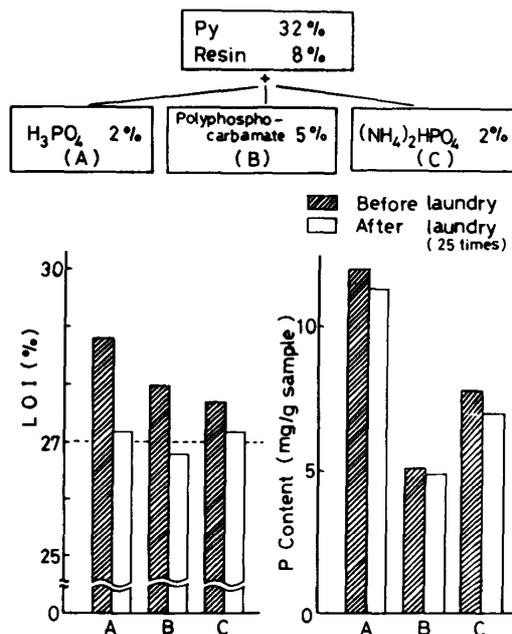


Fig. 6. Comparison of effects of phosphorus based additives observed from LOI and P content

酸二アンモニウムについて検討を試みた。Py 32% とヘキサメチロールメラミン 8% を一定に、これにオルソリン酸を加えたものを A、縮合リン酸カルバメートを加えたものを B、リン二アンモニウムを加えたものを C とし、その結果を Fig. 6 に示す。

試料 1g 中の N 量は、三つの条件とも 21~23 mg/g のほぼ同じ値を示し、防炎性能においても大差は見られなかったが、それに対し P 量は、オルソリン酸に比べ縮合リン酸カルバメート、リン酸二アンモニウムではきわめて低く、両者とも約 5~6 mg/g の差があった。

強度についても、三つの条件とも変化がみられなかったが、未洗濯における試布 1g 中の遊離 HCHO 量は、B, C とも A のオルソリン酸 (54.5 μg/g) に比べてそれぞれ 3 倍、2 倍と高く、規制値をはるかに超える値を示した。よって P 源としてはオルソリン酸が適当であると認められた。

2) オルソリン酸の濃度について

次に、オルソリン酸を添加するさいの濃度について検討を行った。Py 32%、ヘキサメチロールメラミン 8% を一定量にし、オルソリン酸をそれぞれ 0.5~4% の範囲で添加したもので比較した。それらの LOI 値と引張強度の結果を Fig. 7 に示す。

LOI は 2% までは向上がみられるが、それ以上は横ばいの状態を示した。一方、引張強度はオルソリン酸を添加することにより、酸の影響を受け低下し、とくに濃

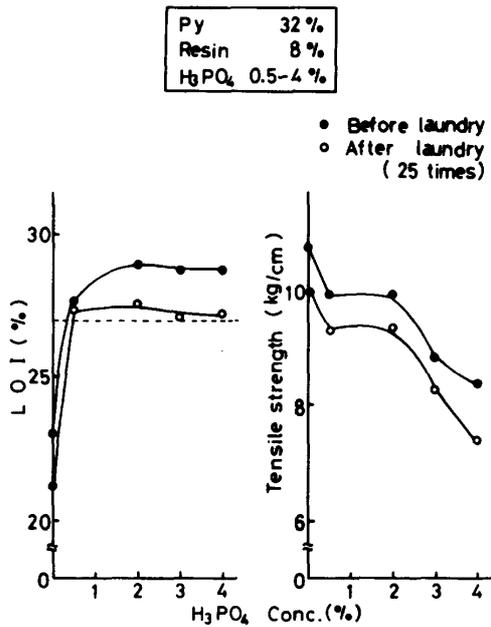


Fig. 7. Relationship between phosphoric acid concentrations in treating bath and LOI or tensile strength

度2%以上での低下が著しい。以上の結果から、オルソリン酸の濃度は2%が適当であることが認められた。

(4) Sに関する検討

1) スルファミン酸の濃度について

Pと同様に、防炎性能を付与する要因の一つであるSをスルファミン酸の形で添加し、その防炎性能とスルファミン酸添加の濃度について検討を試みた。Py 32%、ヘキサメチロールメラミン8%を一定量にし、スルファミン酸を0.5~6%添加したもののLOI値とN量、S量の変化をFig. 8に示す。

LOIについては、スルファミン酸0.5%と1%添加の場合、オルソリン酸2%添加時に匹敵する値を示し、Pと同様の効果を示すことが確認できた。しかし、スルファミン酸の濃度が2%以上になるとLOIがしだいに低下し、とくに限界値の27をかなり下まわり、防炎効果が消失することが認められた。

このときのS量、N量とLOIとの関係をみると、スルファミン酸の濃度を2~6%と高くしても、布から検出されたS量には大きな増加がみられず、N量についてはスルファミン酸の濃度を高くするに従い、大きく低下し、4%、6%ではスルファミン酸無添加の場合より低い値を示した。

これらのことより、スルファミン酸の過剰量の添加は、防炎加工の系において、Pyや樹脂モノマーの基質への

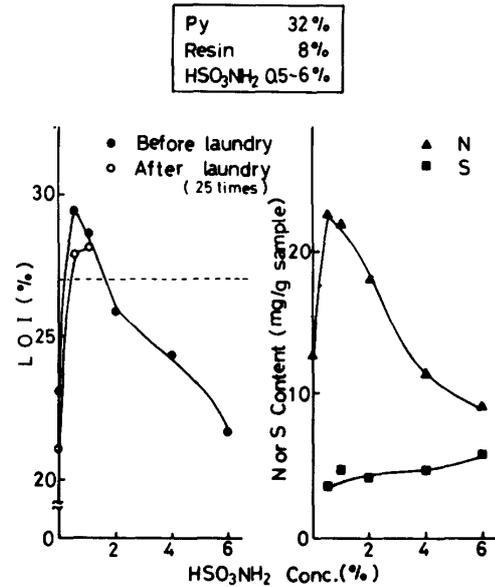


Fig. 8. Relationship between sulfamic acid concentrations in treating bath and LOI, and N or S contents

付着を妨害し、LOIの低下をもたらすのではないかと考えられる。よって、スルファミン酸の濃度は、0.5%が適当であることが見出された。

2) SとPの相乗効果について

これまで、オルソリン酸とスルファミン酸をそれぞれ単独に用いてきたが、SとPの相乗効果を検討するため、二つを同時に添加し、検討を行った。Py 32%、ヘキサメチロールメラミン8%、スルファミン酸0.5%を一定にし、オルソリン酸を0.5~2%と変化させて検討した。(図、省略)しかし、オルソリン酸、スルファミン酸を単独に添加した場合と同程度のLOI値(28.5前後)を示すため、相乗効果は期待できないと考えられる。ただし、強度においては、スルファミン酸を単独に使用した場合より2%以下の濃度に関する限り、若干高い値を示した。

3) SとNとPの相乗効果について

さらに、S量を一定にし、樹脂モノマー以外の助剤によりN量を増加させ、SとNの相乗効果、またリン酸の添加によりP量を増加させ、SとNとPとの相乗効果について検討を行った。Py 32%+ヘキサメチロールメラミン8%+スルファミン酸0.5%(A)、A+オルソリン酸1.5%(B)、A+尿素1%+塩化アンモニウム0.5%(C)、A+尿素1%+塩化アンモニウム0.5%+オルソリン酸1.5%(D)として比較検討した。そのLOI値と引張強度をFig. 9に示す。

耐洗濯性防炎加工の性能向上に関する研究

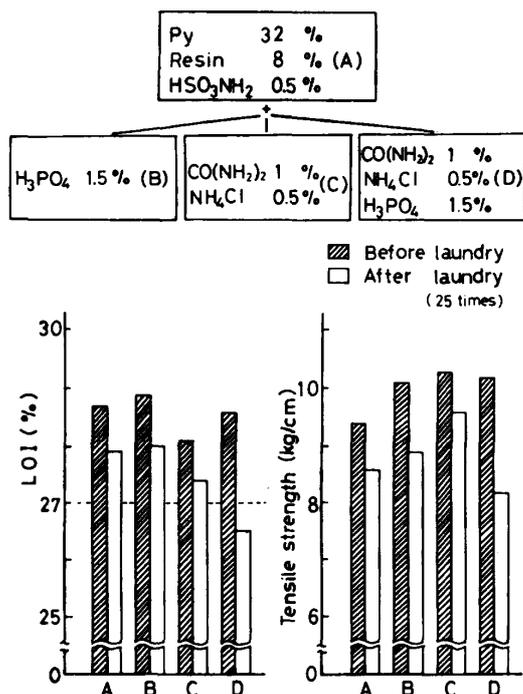


Fig. 9. Effects of S, P and N on LOI and tensile strength

その結果、Bが最も高い防炎性能を示したが、スルファミン酸が存在しているところに、NあるいはNおよびPを加えると予想に反して LOI 値が低下し、耐洗濯性も著しく低下することが認められた。引張強度においても、洗濯による低下がみられ、総じてこれらの相乗効果は期待できないことがわかった。

4) 付加的性能向上に対するSの効果

衣服を取り扱う上で、しわの問題は実用性能の一つにあげられるが、ここでは樹脂モノマーにPあるいはSを添加した場合の防しわ度への影響について検討を試みた。すなわち、Py 32%のみ (A)、Py 32%+ヘキサメチロールメラミン8% (B)、Py 32%+ヘキサメチロールメラミン8%+オルソリン酸2% (C)、Py 32%+ヘキサメチロールメラミン8%+スルファミン酸0.5% (D)の各条件で加工した。それらの防しわ度の測定結果を Fig. 10 に示す。

防炎加工において、SやP含有化合物を樹脂モノマーとともに添加すると防しわ度の向上がみられた。とくに、Sを含む助剤は防炎性能のみでなく、防しわ性の面でも付加的性能付与に寄与することが認められた。

(5) N, P, S の相互作用と防炎効果の検討

Fig. 11 は、これまでの結果を集約し、LOI 値に対するP量、N量、S量の相互関係をグラフ化したものである。

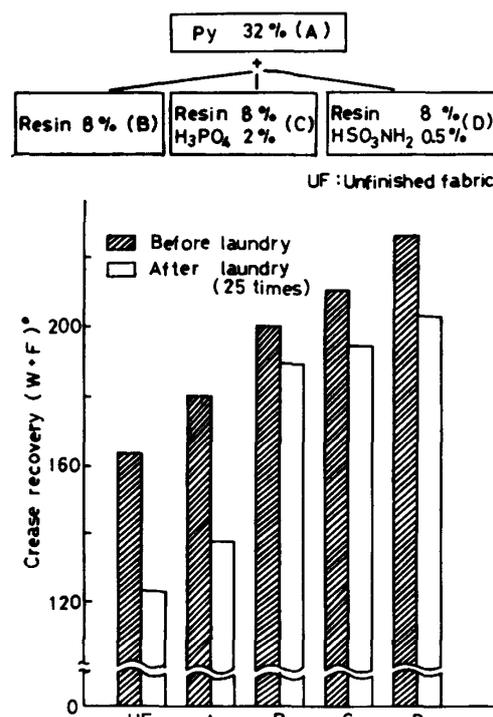


Fig. 10. Crease recovery obtained from fabrics

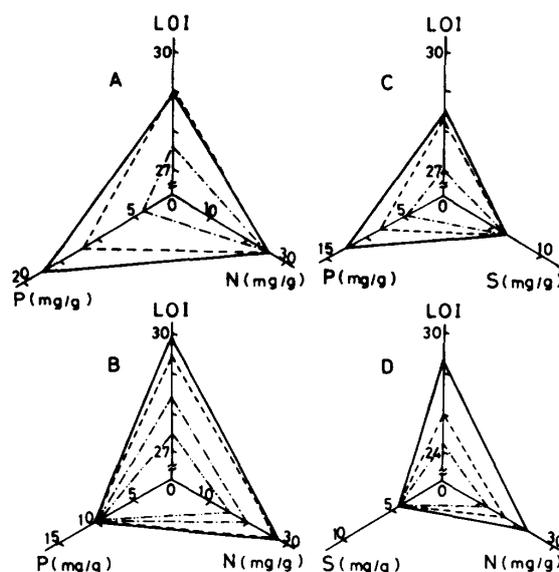


Fig. 11. Relationship of LOI to N, P and S contents

Aは、N量を一定にし、P量を増加させた場合の結果を示すが、P量が試布1g中約5~10mgの間でLOI値の向上が著しく、10mg以上では差がみられなかった。

一方、Bに示すようにP量を一定にし、N量を増加させると、N量増加に伴いLOIが向上し、防炎性能の向上が認められた。

Cは、PとSの防炎効果の関係を表したもので、S量を一定にし、P量を増加させた場合、Aに示すように

N量を一定にしP量を増加させた場合と同様、P量が約10mg以上では、LOIの向上がみられなかった。

Dについては、S量を一定にし、N量を変化させるとN量の増加に伴いLOIは確実に向上しており、Bに示すようにP量を一定にし、N量を増加させた場合と同様の傾向を示した。

これらの結果から、防炎性能の向上には、N量が支配的要因であることがわかった。しかし、PとSもNとの相乗効果に寄与することは明らかであるが、SよりもPの効果のほうが大きいことが認められた。

結論として、ピロパテックスを用いた耐洗濯性防炎加工に対する適当な条件は、Py 32%にヘキサメチロールメラミン8%、尿素1%、塩化アンモニウム0.5%を添加することであり、このときのP含有量は10mg/g、N含有量は20~30mg/gである。これは、防炎性能の向上をはじめとし、強度やHCHO量の面からもきわめて優れた加工条件であることが確認された。

4. 要 約

代表的な防炎性能付与因子であるN, P, Sの元素の作用と、それらの量的関係から防炎性能の向上や耐洗濯性付与などの点について検討を行った。その結果を要約すると次のようになる。

(1) 各種助剤の検討に先立ち、防炎加工剤Pyの濃度について検討を行ったが、その結果32%が適当であることがわかった。しかし、Pyのみではもちろん、N源、P源、S源各単独の添加でも十分な防炎性能が期待できず、N源とP源、あるいはN源とS源の両者を含む助剤を添加する必要性が認められた。

(2) N量に関しては、N源としてヘキサメチロールメ

ラミンが最も良好な値を示し、防炎性能、物性の点から8%が適当な濃度であることが認められた。さらに樹脂以外のN源として尿素と塩化アンモニウムを添加したが、その結果LOIの向上が認められた。

(3) P量に関しては、P源としてオルソリン酸が適当であり、強度およびLOIの面からその濃度は2%が最も良好な結果を与えた。

(4) S量に関しては、S源としてスルファミン酸を用い、0.5%が適当な濃度と考えられた。また、防しわ効果の向上に寄与することが認められた。

(5) 以上の結果から、N, P, Sの相互作用についてまとめると、常にNが支配的要因であること、またこのときPの添加量が一定値以下であると防炎性能が劣るが、過剰な添加は強度以下をもたらすこと、Sの過剰添加はNの付着を防ぎ、防炎性能を低下させることなどがあげられる。

今回の一連の実験中、Py 32%にヘキサメチロールメラミン8%、尿素1%、塩化アンモニウム0.5%を添加したものが、良好な条件であることが認められた。含有量としては、P 10mg/g、N 20~30mg/gのとき最も良好な結果が得られた。

終わりに、本研究にあたり、実験にご協力いただいた元日本女子大学の西本郁子、森りつ子両氏に心より深謝の意を表します。

引 用 文 献

- 1) 中西茂子, 増子富美: 家政誌, 33, 36 (1982)
- 2) 中西茂子, 青木千賀子: 家政誌, 28, 483 (1977)
- 3) 中西茂子, 増子富美: 家政誌, 29, 252 (1978)