〔報告〕 タンパク質を混和させた漆塗膜の化学構造と物性の検証

倉島 玲央・早川 典子

1. はじめに

漆はウルシ科の植物から採取される樹液であり,一定の温湿度で硬化する天然樹脂である。 夾雑物を取り除いた漆液は生漆とよばれ,60~70%の脂質,20~30%の水分,糖類,酵素を 含んだ油中水滴型のエマルションである。生漆を撹拌してエマルション内の水球を小さくする 過程を「なやし」,加熱して水分量を3~5%程度まで減少させる過程を「くろめ」といい, これらの精製過程を経た漆を素黒目漆という。漆工では,粘稠度の低い生漆と,硬化時に体 積減少の小さい素黒目漆が用途ごとに使い分けられている。

また,漆以外の物質を添加して利用することも非常に多い。例えば,水で練った小麦粉に対して生漆を添加した麦漆は,強力な接着性を有しているので,下地作成などに用いられ,漆器を制作する上で必要不可欠である。有油漆は油を添加した漆であり,漆塗装の艶上げとして,上塗りに用いられることが多い。ベンガラや水銀朱,石黄などの顔料を混和した漆は,彩漆とよばれ,赤や黄などの色味を付加することも可能である。以上に挙げた漆は,添加物と漆が化学的に反応しているのではなく,混合物である。

一方で,漆にタンパク質を混和すると化学反応が生じることが知られている¹⁾。この化学反応で得られる漆は高い粘稠度を示すことが古くから感覚的に知られており,刷毛目を残したり, 凹凸のある変わった塗りのための材料として使用されてきた経緯がある。泰平になった江戸時 代に,各藩の鞘塗師によって意匠を凝らした鞘塗りが競って行われるようになったことが背景 にあり²⁾,現在でも青森の津軽塗,秋田の磯草塗,仙台の仙台絞塗などの制作になくてはなら ない漆である。

タンパク質を混和した漆の研究については,漆かぶれに関連した医学的研究や¹⁾,かぶれに くい漆の商品化を目指した研究が行われており³⁾,硬化前の漆液に焦点が当てられている。一 方で,タンパク質を混和した漆の塗膜に関連する自然科学的な研究は非常に限られている^{4.5)}。

文化財を適切に保存・修復していく上で,材料の特性を把握することは非常に重要であるといえる。漆は一度硬化すると,あらゆる溶媒に不溶な塗膜を形成する可逆性のない塗料である。 その中でも先行研究が少ない,タンパク質を混和した漆塗膜および,その劣化させた塗膜に関する基礎研究が求められている。

そこで本研究では、タンパク質を添加した漆塗膜の性質を把握するため、表面状態の観察や 化学構造、機械的強度の分析を行った。さらに、経年劣化を想定して紫外線照射した塗膜の分 析も行い、タンパク質を混和した漆塗膜の劣化時の性質の把握も試みたので報告する。

2. 漆とタンパク質

タンパク質を混和した漆は、一般に絞滚とよばれる。『日本漆工の研究』によれば⁶⁾、絞漆 とは「適宜の漆液に対し用途に応じて適当の粘稠材料を混合練拌して粘稠ならしめたるもの」 であり、粘稠材料として以下のタンパク質が使用されてきた。

1,豆腐及び焼き豆腐は、表面のこげたる部分を除き次に布片に包み之を絞りて水分を去り

取るものを混合する。

2, 生麩は、新鮮なる物を使用する。

3,鶏卵は、卵黄を去り卵白のみを使用する。

4, ゼラチンは、冷却すれば流動せざる濃度のものを使用する。

5,カゼインは、アムモニア水溶剤の5倍液を使用する。 1933年時点の記述であるため、現在も同様のたんぱく質が粘稠材料として使用されているか は不明であるが、少なくとも、青森県弘前市では豆腐、卵白が粘稠材料として使用されている ことを筆者は現地調査で確認している。青海波塗や叩き塗など、最終的に漆器表面に凹凸を残 す漆塗りの場合は、粘稠度の高い絞漆が得られる豆腐が粘稠材料に用いられる。特殊なへらを 用いて絞漆を散らし、彩漆を塗り重ねた後に研ぎ出す津軽塗の場合は、粘稠度の低い絞漆が得 られる卵白が粘稠材料に用いられる(図1)。

粘稠性が生じるメカニズムは、タンパク質に含まれるアミノ基による、ウルシオール(漆の 主成分である脂質)の酵素反応で生じるキノンへの求核置換反応による分子量増加であると考 えられており¹⁾(図2), Mason らによる研究では¹⁾, ウルシオール溶液とアルブミン混合液 を混和, 攪拌したところ, 12時間で反応が完結していることを示している。一方で、漆の硬化 反応は、硬化反応初期における酵素反応と、その後の酸化反応の二つの反応が関与するとされ ている(図3)。酵素反応によってキノンの生成とウルシオール二分子の結合が生じ、酸化反 応によって、ウルシオールの側鎖同士が架橋することで硬化が進行する^{7.8)}。そのため、タン パク質と漆を混和させた場合, 図2の生成物がウルシオールの硬化反応に関与することとなり、 硬化した漆塗膜は通常の漆塗膜とは異なる物性を有している可能性がある。

3. 試料

本研究では、タンパク質と混和した漆塗膜の試料として、卵白を粘稠材料として使用した絞 漆の塗膜を分析に用いた。この絞漆は津軽塗の漆芸家から譲渡されたものであり、作成方法は 以下のとおりである。日本産呂色漆(購入元:箕輪漆工)20gと、20年以上前に購入した硬 化の遅い日本産素黒目漆(購入元:箕輪漆工)5gを混和させた後、黒色顔料として鹿印 壽美染油煙墨(購入元;箕輪漆工)2.5gを加えた。全体によく分散させた後に、卵白5gを 混和させ、粘稠度を調整することで絞漆とした。作成した絞漆は7日程度、20℃~26℃、40% RH~65% RH の条件で硬化させた(図4左)。

また参考試料として,素黒目漆塗膜を著者が作成し用意した。日本産素黒目漆(提供元:日本文化財漆協会)を7日間,25℃,70% RHの条件で硬化させた(図4右)。両塗膜は半年以



図1 津軽塗の様相(絞漆:彩漆に囲われ た部分)



図2 タンパク質とウルシオールキノンの反応¹⁾

1, enzyme reaction $H = C_{15}H_{25-31}$ $O = C_{12}H_{25-31}$ $O = C_{15-3}H_{25-31}$ $O = C_{1$

2, coupling reaction



図3 ウルシオールの硬化反応^{7,8)}



図4 漆塗膜試料(左:絞漆塗膜,右:素黒目漆塗膜)

上23℃,55% RH の条件下で静置することで十分に硬化させた。

経年劣化を想定した試料は、ピーク波長が352 nm であるブラックライトブルー蛍光ランプ (FL-40SH BL-B, 極光電機株式会社製)を光源として, 試料に対して約2 cm の距離から3日, 7日, 14日, 28日間照射することで作成した。試料を安置していた位置で同じ照射距離になる よう放射照度を測定したところ, 6000 W/m²前後の値を示していた。

4. 分析方法

試料の分析方法と条件は以下のとおりである。

4-1.フーリエ変換型赤外分光分析(FT-IR分析)

FT-IR 分析は主に有機物の分析に使用される手法である。赤外線は試料に照射されると分

2021

子の回転エネルギーや振動エネルギーに変換されるため、透過または反射した光量を測定する ことで、分子の構造や官能基に関する情報を入手することができる。

本研究では絞漆塗膜と素黒目漆塗膜の比較と,紫外線照射による化学結合の変化について分 析するために,IRTracer-100 (SHIMADZU 社製)の反射光モード,積算回数45回,測定範 囲600 cm⁻¹~4000 cm⁻¹,分解能4 cm⁻¹の条件で測定を行った。

4-2. 表面観察

塗膜の表面状態を観察するため、デジタルマイクロスコープ HRX-01 (HiROX 社製)を用いて、暗視野条件下、1000倍の倍率で試料の表面状態を観察した。

4-3. Micro Slurry-jet Erosion (MSE) 試験

MSE 試験とは、材料の機械的特性を計測する試験法である⁹⁾。微粒子の投射と、投射によっ て掘削した深さ(以降、エロージョン深さ)の計測を繰り返し行い、機械的特性(強さ)を 示す尺度であるエロージョン率(µm/g)(=エロージョン深さ(µm)/投射した粒子量(g)) から、材料強度の大小関係を可視化する。深さ方向に対して最大で10⁻⁹ mの分解能を有し、 薄膜試料の表面および内部の機械的特性を比較できる。また、使用する粒子によって、二種類 の分析が可能である。

本研究では,紫外線照射前後での絞漆塗膜自体の強度および,構造的な強度を測定するため, 切削モード,衝撃モードの二種類での MSE 試験を以下の条件で行った。

試験機である MSE-A (パルメソ社製)を用いて,試料に対して投射距離4 mm の位置から, 1 mm × 1 mm のノズル径より,純水に微粒子(多角アルミナあるいは球形シリカ)を分散 させた1 mass%のスラリーを投射した。エロージョン深さは,触針子先端半径が2 μ m であ る触針式形状計測機 (PU-EU1)を用いて,100 μ N の荷重をかけながら0.2 mm/s の速度で 計測した。

切削モードでは、多角アルミナ(粒子径0.3 µm)を用いて、校正材料であるシリコンに対 してエロージョン率が0.481 µm/gとなるよう投射力を調整し、試験は各2回行った(紫外線 を14日照射したサンプルのみ1回とした)。このモードでは、試料に対して粒子が"点"で衝 突し試料を切削するため、ナノスケールに起因する結合力やせん断強さを評価し、材料自体の 強さ分布を測定することが可能である。

衝撃モードでは, 球形シリカ(粒子径1.1 µm)を用いて, 校正材料であるポリメタクリル 酸メチルに対してエロージョン率が1.86 µm/gとなるよう投射力を調整し, 試験は各1回行っ た。このモードでは, 試料に対して粒子が"面"で衝突し試料に衝撃を与えるため, 衝撃で試 料内の欠陥や界面の影響を顕在化させ, 構造的な強さを評価することが可能である。

5. 結果

5-1. FT-IR 分析

素黒目漆塗膜, 絞漆塗膜に対して, 紫外線未照射, 14日照射, 28日照射したときの FT-IR スペクトルの変移と, 卵白の FT-IR スペクトルを図5 に示す。

素黒目漆塗膜の場合, ヒドロキシ基の O-H 伸縮運動に起因する3000 cm⁻¹より高波数側で のブロードな吸収, 炭素鎖等の C-H 伸縮運動に起因する2922 cm⁻¹, 2855 cm⁻¹の吸収, カ ルボニル基である C=O 伸縮運動に起因する1715 cm⁻¹の吸収, 芳香環に起因する1616 cm⁻¹ の吸収が帰属された。



硬化してから半年経過した絞漆塗膜のスペクトルは、素黒目漆塗膜のスペクトルとは一部異 なる部分があった。特徴的であるのは、カルボニル基の伸縮運動の吸収である。素黒目漆塗膜 の吸収に比べ、5 cm⁻¹ほど低波数側にシフトしており、さらに劣化が進むと、より低波数側 にシフトした。また、安定性の高い芳香環に起因する1616 cm⁻¹の吸収強度に対して、カルボ ニル基に起因する1715 cm⁻¹の吸収強度は、未照射時に比べ14日照射時点では増加し、未照射 時に比べ28日照射時点では減少しており、素黒目漆塗膜で確認された吸収強度の単調増加とは 挙動に違いがあった。卵白のスペクトルに帰属されるタンパク質に特徴的な吸収(3277 cm⁻¹, 1636 cm⁻¹, 1533 cm⁻¹) は、絞漆塗膜からは確認できなかった。

また,紫外線の照射時間が長くなるにつれて,絞漆塗膜,素黒目漆塗膜のどちらのスペクト ルにおいても, 2922 cm⁻¹, 2855 cm⁻¹付近の吸収強度の減少が観測された。

5-2. 表面観察

まず,目視で紫外線照射後の絞漆塗膜を観察したところ,塗膜から艶がなくなっていたこと を確認した。

紫外線照射前後での,素黒目漆塗膜と絞漆塗膜の表面状態を図6に示す。絞漆塗膜の表面は 凹凸が粗く,1~3 μmの孔が点在している様子が確認された。紫外線を7日間照射すると, 1~3 μmの孔が拡大し,一部の孔からは非常に小さなクラックが生じていた。照射から28日 後には,クラックの数と幅が明らかに増大していた。素黒目漆塗膜の場合,漆塗膜表面に観測 される典型的な斑点模様が確認され,紫外線を照射してから,14日まではクラックの発生は生じなかった。28日時点の両塗膜を比較すると,素黒目漆塗膜の方がクラックの幅が広いことが 確認された。



図6 紫外線照射前後での絞漆塗膜と素黒漆塗膜の表面画像

5-3. MSE 試験

紫外線照射前後での絞漆塗膜のエロージョン深さに対するエロージョン率を図7に示す。素 黒目漆塗膜との比較はできていないが、以前行った日本産の生漆の MSE 試験結果¹⁰⁾を含めて 次章で考察する。図7の縦軸がエロージョン深さを表し、0 μm 地点は試料の最表面を示して いる。横軸は、機械的特性(強さ)を示す尺度であるエロージョン率 (μm/g)であり、数値 が大きいほど機械的特性が弱いことを示す。紫外線未照射の絞漆は、最表面でエロージョン率 が最大であり、エロージョン深さが10 μm を超えると、ほぼ一定の値となった。紫外線を3日 照射させた絞漆塗膜は、未照射の試料に比べ最表面のエロージョン率が増加した。切削モード の場合、照射時間が3日の時点で、最表面でのエロージョン率はおおよそ一定となった。一方 で、衝撃モードの場合、照射時間が7日の時点で、最表面でのエロージョン率がおおよそ一定 となり、切削モードとは安定化するまでに時間差が生じていた。また、紫外線を照射した試料 の場合、エロージョン深さが5 μm を超えたところで、試料内部のエロージョン率が一定となっ た。これらの結果を踏まえて、各塗膜の最表面及び、一定の値となった内部でのエロージョン 率を図8に示した。

6. 考察

絞漆塗膜に含まれる,おおよそのタンパク質とウルシオールの比率を考慮した上で議論を進 める。卵白は水分(88.5%)を除けば,オボアルブミンやオボトランスフェリン,オボムコイ ド,リゾチーム,シスタチンなどのタンパク質(10.5%)から構成されている^{11,12)}。計算値 では,試料である絞漆には、タンパク質1分子当たり,最大で3000程度のウルシオール分子の



2021



図8 絞漆塗膜の表面および内部でのエロージョン率 (左:切削モード、右:衝撃モード)

比率で存在する。また、タンパク質1分子には30程度のアミノ基が存在し、すべて反応に関与 したと仮定した場合、タンパク質と反応していないウルシオールは、タンパク質と反応したウ ルシオールの100倍存在することになる。

このように, 絞漆塗膜と漆塗膜の差異は相対比で考えれば非常に微小であるが, 漆に対する タンパク質の混和の有無は化学構造と物性に強く影響を及ぼしていた。

まず, FT-IR 分析での一部吸収の低波数シフトについてである。一般的に, 電子密度が上 昇した官能基は、原子同士が距離をとることにより上昇した電子密度を緩衝しようとするため、 相互作用が弱くなり、官能基は振動しやすくなる。つまり、吸収は低エネルギー側である低波 数側ヘシフトする。今回の FT-IR 分析の結果である,カルボニル基伸縮運動の吸収,芳香環 の吸収の低波数側へのシフトは、各官能基の電子密度の上昇が原因であると推測される。タン パク質と反応したウルシオールは、反応に関与していないウルシオールと混在した状態で、酵 素反応、酸化反応が生じ、三次元構造を形成すると考えられる。タンパク質に含まれているア ミノ基は、窒素原子が非共有電子対を有するため電子供与性の置換基である。そのため、共鳴 効果によりアミノ基の。位、り位の電子密度が上昇することにより、側鎖の酸化反応で生じた エーテル基を通して、カルボニル基の電子密度も上昇したと考えられる。アミノ基は電子が豊 富であるため、紫外線照射によって劣化を受けやすい置換基の一つであるが、紫外線を28日照 射しても、低波数シフトしたままであったことから、アミノ基周辺での劣化反応のみが優先し て生じているわけではないと推察した。また、紫外線照射することでカルボニル基に起因する 吸収が増加した後に再び減少していた。カルボニル基の増加はエーテル結合等の酸化反応が優 勢であったこと、その後にカルボニル基が消費される何らかの反応が優勢となったことが示唆 される。カルボニル基はアミノ基と反応しうる官能基であるため、系中に存在するアミノ基に よってカルボニル基を消費した可能性が推察された。両漆塗膜のスペクトルに共通して確認さ れた2922 cm⁻¹, 2855 cm⁻¹付近の吸収強度の減少は、側鎖でのカルボニル基の生成や低分子 量の炭化水素の揮発により、相対的に炭化水素鎖の総量が減少したためであると考えられる。 紫外線照射による塗膜の物性に対する影響は、塗膜観察と MSE 試験でより明確に確認する

ことができた。絞漆塗膜には、油煙墨が含まれているが、漆に対する割合とその粒子径(1 μ m 程度)および、MSE 試験が1 mm×1 mm 四方のエロージョン率を平均化した値を測定 値とすることから、試料の大部分を占めるタンパク質と混和した漆塗膜の測定をできていると 考えてよい。前述したように、切削モードではナノスケールに起因する結合力やせん断強さを 評価し、材料自体の強さ分布を測定する。衝撃モードでは、試料内の欠陥や界面の影響を顕在 化させ、構造的な強さを評価する。MSE 試験でのどちらの試験モードでも紫外線照射から3 日の時点で、塗膜の機械的強度の低下が確認できた。紫外線照射の影響は最表面で最も大きく、 表面から約5 μ m の間に機械的強度の低下は急激に緩やかになり、5 μ m より下の塗膜につい ては機械的強度から見た劣化は確認されなかった。大藪らは、UV-A 照射で漆塗膜の化学組 成を変化させうる紫外線が到達できる深度は約5 μ m であり、漆塗膜の表面から揮発性物質に なるまで低分子量に分解され薄くなると報告している¹³⁾。絞漆塗膜の場合も、最表面の絞漆 が紫外線劣化により揮発、消失し、徐々に絞漆塗膜が表面から薄くなっていくことが推測され る。

また,切削モードでの生漆塗膜の表面のエロージョン率は0.91 µm/g,内部のエロージョン 率は0.96 µm/gと以前報告している¹⁰⁾。硬化時に体積が減少しやすい生漆塗膜は素黒目漆よ り密度が低いと考えられるが, 絞漆塗膜の方が若干低い機械的強度を示した(図8)。タンパ ク質を混和したことで,ウルシオールのみでの堅牢な三次元架橋が形成できなかったためであ ると考えられる。

切削モードと衝撃モードで、紫外線照射後の塗膜内部での機械的強度が安定化するまでに要 する日数が異なったのは、ナノスケールでの結合力の低下、つまり塗膜の分解が起こり、ミク ロスケールの欠陥まで成長するのに時間差が生じたためであると推測される。1000倍での表面 観察において、クラックが確認され始めたのは紫外線照射から7日経過した試料であり、 MSE 試験結果と一致する。クラック発生後、紫外線照射日数が増えても衝撃モードでの機械 的強度に大きな変化はなく、クラックの密度や幅と、塗膜の機械的強度に相関を見いだせず、 必ずしも表面状態と機械的強度は一致しないことが示唆された。また、油煙墨の含有の有無も 考慮しなければならないが、素黒目漆塗膜に比べ、絞漆塗膜はクラックの密度や幅の大きさが 異なっていた。

7.まとめ

タンパク質を添加した漆塗膜の性質を把握するため、卵白を使用した絞漆を試料として表面 状態の確認や、化学構造、機械的強度の分析を行った。タンパク質由来のアミノ基を直接検出 することはできなかったが、電子密度の上昇が推測され、タンパク質とウルシオールが結合し、 紫外線照射後も、ウルシオールとタンパク質間の結合が優先的に劣化しているわけではないこ とが推察された。また、紫外線を照射することで絞漆のカルボニル基に起因する吸収が増加し た後に再び減少しており、系中に存在するアミノ基が関与した可能性が推察された。MSE 試 験からは、絞漆塗膜が生漆塗膜よりも柔らかいことが推測された。また、絞漆塗膜はナノスケー ルでの塗膜の結合力の低下が、ミクロスケールでの構造欠陥を発生させていることを示唆する 結果が得られた。塗膜の表面観察からは、通常の漆塗膜同様、紫外線照射によりクラックの発 生が確かめられた。一方で、絞漆の表面に生じたクラックの密度や幅と機械的強度は一致しな いことが示唆された。

以上より、タンパク質の混和の有無により、塗膜の物性の差異を確認することができた。

謝辞

絞漆試料を提供いただいた木村漆芸工房の 木村正人 様に深く感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) H. S. Mason, A. Lada; Allergenic Principles of Poison Ivy VIII. Immunological Properties of a Hydrourushiol-albumin Conjugate, *J. Invest. Dermatol.* 22, *6*, 457-461 (1954)
- 2) 佐藤武司: 唐塗の呼称ならびに史的変化についての考察, 弘前大学教育学部紀要, 第37号, 46-53 (1977)
- 3)日本特許,渡部修,竹内克己,漆を主成分とする接着剤,特許第2007-262354号 2007-10-11
- 4)小菅太一:柴田是真生誕二百年展と是真の青海波における絞漆の基礎的研究,文化財学雑誌, 5巻,60-67 (2009)
- 5) M. R. Schilling, A. Heginbotham, H. van Keulen, M. Szelewski; Beyond the basics: A systematic approach for comprehensive analysis of organic materials in Asian lacquers, *Studies in Conservation*, 61, *3*, 3-27 (2016)
- 6)澤口悟一:『日本漆工の研究』,初版,丸善株式会社(1933)
- 7) 熊野谿従: ウルシオールの反応性からみた天然漆材料の特徴, Jasco Report, 33, 2, 15-29 (1991)
- 8) 小川俊夫, 甚内英樹:漆の劣化, マテリアルライフ学会, 17, 3, 94-98 (2005)
- 9) Y. Iwai, T. Honda, H. Yamada, T. Matsubara, M. Larsson, S. Hogmark; Evaluation of wear resistance of thin hard coatings by a new solid particle impact test, *Wear*, 251, *1-12*, 861-867 (2001)
- 10) 倉島玲央, 早川典子: ミャンマー産漆塗膜の硬度試験, 日本文化財科学会第36回大会研究発表 要旨集, 358-359 (2019)
- 11) R. W. Burley, D. V. Vadehr; The Avian Egg: Chemistry and Biology, *Wiley-Interscience publications*, 472 (1989)
- 12) 日本食品標準成分表2015年版(七訂), 文部科学省
- 13) 大薮泰,阿佐見徹,小川俊夫:促進耐侯性試験による漆塗膜の劣化過程,マテリアルライフ, 10巻,1号(1998)
- キーワード:漆 (urushi/lacquer);タンパク質 (protein);絞漆 (*shibourushi*);材料分析 (material analysis)

Investigation of Chemical Structure and Physical Property of Urushi Coating Film mixed with Protein

KURASHIMA Reo and HAYAKAWA Noriko

Urushi, extracted from plants of the *Anacardiaceae* family, is a natural curing resin. Depending on the situation, raw urushi, called *ki urushi*, is often refined or mixed with materials such as starch, wheat flour, oil, natural earth powder, and pigments.

When urushi is mixed with protein, it changes into a more viscous liquid, called *shibo urushi*. *Shibo urushi* has been used for the *kawarinuri* technique, with which the surface of lacquerware is decorated unevenly. There are few scientific studies regarding *shibo urushi* coating films. To conserve and restore lacquerware properly, it is important to understand the material properties.

This study compared *sugurome urushi* (refined urushi) coating films and *shibo urushi* coating films through surface observation, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and micro slurry-jet erosion (MSE) test to understand the chemical structure and physical property. MSE test is one of the hardness tests.

No amino group consisting of protein could be detected from the examined *shibo urushi* coating film by FT-IR; the peak attributed to the carbonyl group shifted to lower wavenumber. It was estimated that urushiol reacted with protein, and the deterioration caused by UV irradiation does not always occur at the amino group preferentially.

Our previous MSE test showed *shibo urushi* coating films were softer than *ki urushi* coating films. In this study, *shibo urushi* films became softer 3 days after exposure to UV-A. Considering the result of surface observation, the decline of bonding strength on the nanoscale level is followed by structure defects on the microscale level.

After exposure to UV-A, numerous narrow cracks appeared on the *shibo urushi* coating film, whereas the *sugurome urushi* coating film had some wide cracks.

In conclusion, differences between *shibo urushi* and *sugurome urushi* coating films were found in their chemical structure and physical property.