

Résumé

L'indice de rétention de la plasticité (PRI) traduit normalement la qualité des chaînes de cis-polyisoprène et leur résistance à la thermo-oxidation. En certaines saisons et pour certains clones, le PRI de latex laissés plus de 10 jours en champ s'effondre. La membrane des particules de caoutchouc, barrière physique, empêche la dégradation du polymère par les agents oxydants. Cette membrane contient de puissants antioxydants (tocotriénols) fixés. Pour les rendre efficaces, on les extrait puis on les réintroduit, de façon homogène, dans le caoutchouc non protégé par ses membranes. Des antioxydants de synthèse peuvent empêcher la chute du PRI, même pour des caoutchoucs très dégradés ; ce qui remet en question la validité de cette norme.

Abstract

The Plasticity Retention Index (PRI) normally reflects cis-polyisoprene chain quality and resistance to thermo-oxidation. In certain seasons and for certain clones, the PRI of latex left in the field for more than 10 days falls sharply. The membrane of rubber particles, a physical barrier, prevents deterioration of the polymer by oxidants. It contains powerful fixed antioxidants (tocotrienols). To make them effective, they are extracted and then uniformly reintroduced into rubber not protected by membranes. Synthetic antioxidants can prevent the slump in PRI, even in severely deteriorated rubbers, which casts doubts on the validity of the standard.

Resumen

El índice de retención de la plasticidad (PRI) expresa, por regla general, la calidad de las cadenas de cis-poliisopropeno y su resistencia a la termoxidación. En ciertas temporadas y para ciertos clones, el PRI de látex dejados más de 10 días en campo se viene abajo. La membrana de las partículas de hule, barrera física, impide que los agentes oxidantes ocasionen la degradación del polímero. Esta membrana contiene poderosos antioxidantes (tocotrienoles) fijados. Para hacerlos eficaces, se extraen y luego se vuelven a introducir, de manera homogénea, en el hule no protegido por sus membranas. Antioxidantes de síntesis pueden impedir la caída del PRI, inclusive para hules muy deteriorados; lo que vuelve a poner en tela de juicio la validez de esta norma.

Caoutchouc naturel : le PRI en question

Nuchanat Na-Ranong¹, de Livonnière H.², Jacob J.L.³

1 Rubber Research Institute, Department of Agriculture, Bangkhen, Bangkok 10900, Thaïlande

2 CIRAD-CP, 12 square Pétrarque, 75116 Paris

3 CIRAD-CP, BP 5035, 34032 Montpellier Cedex 1

Le caoutchouc naturel représente aujourd'hui un peu plus du tiers des élastomères consommés dans le monde. Les deux autres tiers, issus de la pétrochimie, ont des caractéristiques de mise en oeuvre et des propriétés physico-chimiques plus constantes et régulières que celles du caoutchouc naturel issu de l'hévéa. Ce dernier est soumis, lors de sa biosynthèse, à des variations écologiques, puis extrait suivant des processus variés. Or, les industriels recherchent des matières premières ayant des paramètres techniques stables, afin de satisfaire une clientèle de plus en plus exigeante et d'optimiser des moyens de production automatisés et sophistiqués. Parmi les critères de qualité reconnus, le PRI (*Plasticity Retention index*, indice de rétention de plasticité) (Nuchanat Na-Ranong, 1993) caractérise le caoutchouc naturel. Ce PRI varie dans de larges proportions pour certaines origines de caoutchouc naturel. Aujourd'hui encore, on observe cette variation sans savoir avec précision quelle en est la cause, et donc le remède à apporter pour l'éviter. Dans le cadre d'une thèse d'université sur l'influence des antioxydants naturels du latex sur les variations du PRI, les travaux réalisés ont permis d'avancer une explication des mécanismes impliqués dans ce phénomène et de proposer des solutions.

Cette recherche, utilisant des échantillons préparés par l'IDFOR-DPL (Institut des forêts-Département des plantes à latex) en Côte d'Ivoire, a été effectuée à l'IFOCA (Institut national de formation et d'enseignement professionnel du caoutchouc) avec l'appui de l'université

de Paris VI et du programme hévéa du CIRAD-CP (Nuchanat Na-Ranong, 1993).

Problématique

Caoutchouc spécifié et PRI

Jusque vers 1965, le caoutchouc naturel a été vendu sous forme de feuilles fumées (*Ribbed Smoked Sheet: RSS*) ou non fumées (*Air Dried Sheet: ADS*), classées selon de simples critères visuels. La pression de l'industrie et la concurrence des caoutchoucs synthétiques ont poussé les producteurs à élaborer des critères de spécifications techniques (Compagnon, 1986) pour les feuilles, puis pour les nouvelles qualités de caoutchouc granulé recompacté (*Technical Specified Rubber: TSR*). Ces critères physico-chimiques, répertoriés dans la norme NF ISO 2000 (1990), sont les teneurs en matières volatiles, azote et cendres, impuretés, couleur, plasticité initiale (P_0), PRI.

Selon la norme originale (norme ISO 2930, 1981), le PRI est le rapport entre la plasticité P_{30} (mesurée au plastimètre à compression) d'une éprouvette de caoutchouc vieillie 30 min à 140 °C et la plasticité P_0 d'une éprouvette non thermo-traitée (appelée aussi plasticité initiale). La P_0 est en relation avec la longueur des chaînes de polyisoprène. Le PRI est exprimé en % :

$$\text{PRI (\%)} = \frac{P_{30} \times 100}{P_0}$$

Selon la norme, le caoutchouc issu de latex coagulé en usine doit avoir un PRI

supérieur à 60. Pour les qualités provenant d'une coagulation spontanée, le PRI s'échelonne entre 40 et 50 suivant la classe de qualité considérée. Se substituant aux anciennes mesures de teneurs en cuivre et manganèse (Resing, 1967), le PRI, qui reflète l'intégrité des chaînes de polyisoprène, devrait rendre compte du soin mis par le planteur, à collecter, puis stocker et usiner son caoutchouc

Production et usinage du caoutchouc naturel

A sa sortie de l'arbre, le latex est collecté sous forme liquide, puis en usine de traitement, soit concentré par centrifugation, soit coagulé à l'acide ; il peut être laissé en tasse sur la plantation où il coagule naturellement au cours de la maturation.

Dans certains pays d'Asie, d'autres modes de récolte conduisent à des produits coagulés plus ou moins propres appelés «slabs».

Les caoutchoucs fabriqués par coagulation immédiate du latex ont toujours un PRI élevé, sauf accidents tels qu'une maturation prolongée du coagulum, ou un séchage à température trop élevée. Pour les caoutchoucs coagulés naturellement, la valeur du PRI varie en fonction du délai entre saignée et usinage, de l'origine clonale du latex, et du soin apporté à les traiter. Les manufacturiers d'Asie du Sud-Est, en mélangeant des qualités nobles et moins nobles, grâce à de savants dosages et à des traitements appropriés assurant un bon mélange (macro et micro *blendage*), parviennent à fournir des caoutchoucs ayant un PRI conforme aux prescriptions de la norme.

Pour le manufacturier, le PRI représente une garantie de sérieux du producteur et du fournisseur, car un caoutchouc à bas PRI voit sa viscosité décroître rapidement au cours de la mastication en machine (Bateman et Sekhar, 1966 ; Baker *et al.*, 1966 ; Rouault *et al.*, 1993), et sa résistance au vieillissement diminuer. Lorsque les chaînes *cis*-polyisoprène sont coupées par différents phénomènes biochimiques, chimiques (oxydation des doubles liaisons) ou physiques, leur structure est donc dégradée, et les qualités du caoutchouc se trouvent amoindries, ce que traduit la chute du PRI.

Cas des caoutchoucs d'origine africaine

En Afrique de l'Ouest, les caoutchoucs coagulés en usine sont toujours traités séparément des caoutchoucs coagulés

naturellement en plantation. Dès la mise en place des nouvelles catégories de caoutchouc, on a observé des variations anormales du PRI, mais uniquement pour des caoutchoucs coagulés naturellement. Cependant, ces anomalies ne se produisent que chez certains clones (variétés sélectionnées d'hévéas), et la chute du PRI, qui peut être très importante, ne s'observe que durant une partie de l'année. Ce phénomène est encore aggravé quand les arbres sont traités trop intensément à l'Ethrel (générateur d'éthylène) utilisé pour stimuler la production.

Le PRI et les éléments non caoutchouc

Le rôle de chaque constituant du latex a été examiné, en particulier les éléments non-caoutchouc. Le pouvoir pro ou anti-oxydant de ces derniers sur le caoutchouc cru ou vulcanisé, a été mis en évidence. Les phospholipides aminés, les amines, et les premiers termes de la série aliphatique des acides aminés, possèdent un pouvoir antioxydant, tandis que l'urée, les acides gras et les alcools gras insaturés,

sont des substances oxydantes (Boucher et Carlier, 1964 ; Morimoto, 1986).

En ce qui concerne les antioxydants naturels, Hashma (1984) a montré le rôle majeur des lipides neutres sur la résistance à l'oxydation du caoutchouc cru avant vulcanisation, (tableau 1). Poussant plus loin ses investigations, il a identifié, parmi ces substances, les tocotriénols comme étant les plus capables de protéger, à des doses physiologiques, le *cis*-polyisoprène (tableau 2). Lors de l'étude des mécanismes impliqués dans la baisse du PRI, où la thermo-oxydation est un élément principal, il était intéressant de rechercher s'il existait une relation entre l'évolution de ce paramètre chez différents clones sélectionnés, et la teneur en tocotriénols de leur latex.

Matériels et techniques

Echantillons étudiés

Deux clones ont été sélectionnés : le PR 107 (PRI élevé et peu variable tout au long de l'année) et le PB 217 (forte variation saisonnière du PRI, Laigneau, 1989). Le prélèvement d'échantillons s'est déroulé de mai 1992 à février 1993 afin de couvrir une période complète et représentative d'une campagne de saignée. Le latex de chacun des clones a été prélevé et homogénéisé, puis laissé vieillir, en tasse, sous hévéas, pendant 3 ou 30 jours. Trois jours correspondent au temps durant lequel le caoutchouc «de fond de tasse», provenant du latex qui a continué à s'écouler après le ramassage post saignée, est laissé sur plantations industrielles avant d'être emmené à l'usine. Trente jours correspondent à la durée moyenne de maturation des latex en plantations villageoises, avant qu'ils soient usinés. Dans cette expérience, l'usinage : crêpage, granulation et séchage, reste le même, quel que soit le temps de maturation.

Tableau 1. Effets des lipides neutres sur le PRI. *Effects of neutral lipids addition on the PRI*

Lipides neutres en % de caoutchouc* <i>Neutral lipids as a % of rubber*</i>	PRI (%)
0	13
0,5	58
1,0	64
1,5	65
2,0	67
2,5	67

* Caoutchouc de type RSS1 traité préalablement à l'acétone pour éliminer ses antioxydants (le PRI originel est de l'ordre de 75 à 80). / *RSS1 type rubber treated beforehand with acetone to eliminate its antioxidants (original PRI was around 75 to 80).*

Tableau 2. Effets des différentes fractions des lipides neutres sur le PRI. *Effects of the different fractions of neutral lipids addition on the PRI.*

En % de caoutchouc* <i>as a % rubber*</i>	PRI (%)		
	Esters <i>Esters</i>	Triglycérides <i>Triglycerides</i>	Tocotriénols <i>Tocotrienols</i>
0	11	9	11
0,1	-	10	63
0,2	13	13	-
0,4	14	17	65
0,6	16	24	65
1,0	19	33	-

* Caoutchouc de type RSS1 traité préalablement à l'acétone pour éliminer ses antioxydants. / *RSS1 type rubber treated beforehand with acetone to eliminate its antioxidants.*

Techniques d'analyses

La P_0 et le PRI ont été mesurés selon la norme ISO 2930 (1981).

Les éléments non isopréniques ont été extraits des caoutchoucs par un traitement à l'acétone bouillante. Après évaporation et remise en solution de l'extrait sec avec un mélange chloroforme-méthanol, les produits polaires ont été éliminés par traitement avec une solution aqueuse de chlorure de sodium. La phase organique contenant les lipides neutres, dont les anti-oxydants recherchés, et notamment les tocotriénols, a été conservée ; ces derniers ont été concentrés et analysés par chromatographie sur colonne, le support étant un gel de silice saturé et l'éluant un mélange hexane-diéthyléther de composition en volume variable. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a permis de les identifier ; la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) a été utilisée pour les doser.

La masse moléculaire des différents échantillons de *cis*-polyisoprène a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique.

Résultats

Evolution saisonnière du PRI, de la P_0 et de la masse moléculaire

Pour PR 107, le PRI reste élevé quelles que soient les conditions de maturation. En revanche, les caoutchoucs de PB 217, récoltés de mai à novembre, vieillissent durant 30 jours, voient leur PRI s'effondrer ; dans ce cas, ces échantillons sont très sensibles à la thermo-oxydation, contre laquelle ils ne semblent plus protégés (figure 1). On observe le même phénomène que précédemment pour la P_0 : seuls les caoutchoucs du PB 217 mûris durant un mois montrent une chute de P_0 , ce qui reflète une dénaturation des chaînes de *cis*-polyisoprène, probablement coupées par des mécanismes d'oxydation (figure 2). Chute du PRI et raccourcissement des chaînes sont donc très probablement liés. En effet, seuls les caoutchoucs de PB 217 vieillissent pendant 30 jours, et durant la période où est enregistrée une chute du PRI, montrent une diminution non négligeable de leur masse moléculaire moyenne mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (figure 3).

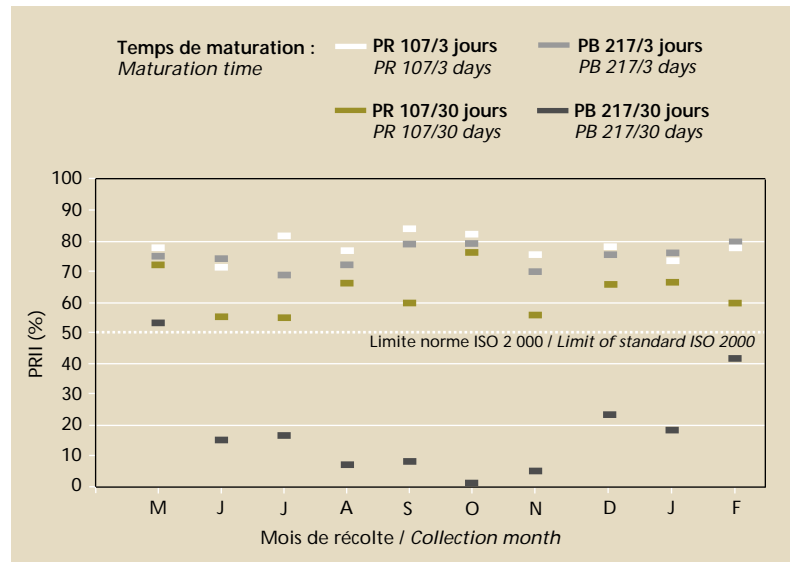


Figure 1. Valeurs des PRI des caoutchoucs de PR 107 et de PB 217, en fonction du mois de récolte et du temps de maturation des latex, avant la transformation.
PRI values for PR 107 and PB 217 rubbers, depending on collection month and latex maturation time prior to processing.

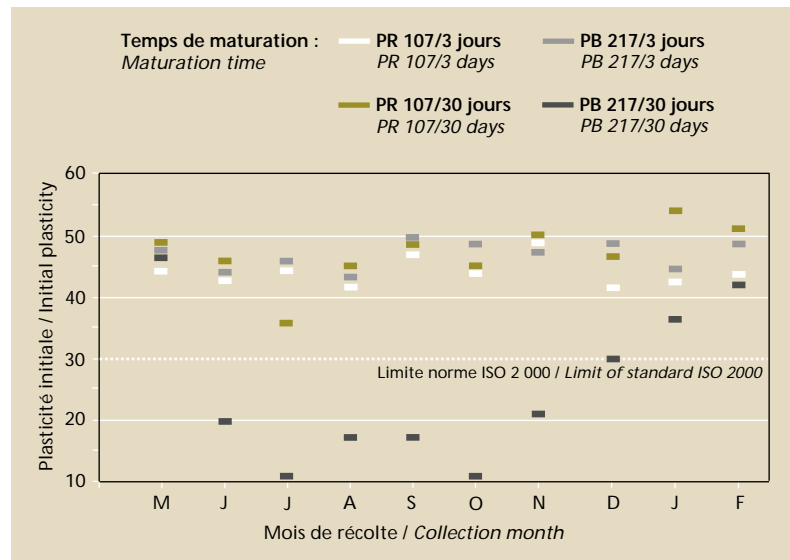


Figure 2. Valeurs des plasticités initiales (P_0) des caoutchoucs de PR 107 et de PB 217, en fonction du mois de récolte et du temps de maturation des latex, avant la transformation.
Initial plasticity values (P_0) for PR 107 and PB 217 rubbers, depending on collection month and latex maturation time, before processing.

Evolution des teneurs en tocotriénols

D'une manière surprenante, bien que la teneur en tocotriénols des caoutchoucs de PR 107 soit supérieure à celle des caoutchoucs de PB 217 (tableau 3), il n'apparaît pas de relation entre ces teneurs, et les valeurs correspondantes de P_0 et de PRI. Dans ces conditions expérimentales il n'y a donc pas de liens directs entre les teneurs en antioxydants

naturels que sont les tocotriénols, et la dégradation des structures polymériques, reflétée par la chute de la valeur des deux paramètres : P_0 et PRI.

Ce phénomène conduit à penser que les antioxydants naturels ne sont pas, ou peu, efficaces dans les cas étudiés. La localisation membranaire de ces composés (d'Auzac *et al.*, 1989) en est peut-être la raison, comme cela sera montré par la suite.

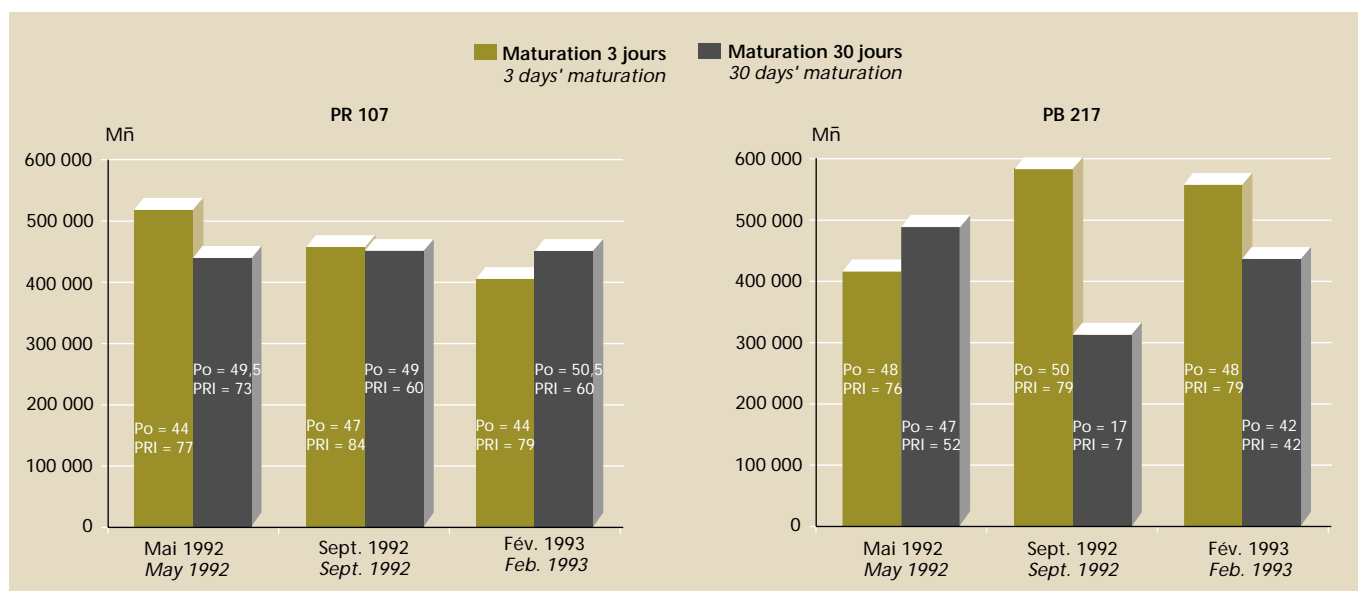


Figure 3. Masses moléculaires moyennes en nombre ($M\bar{n}$) des caoutchoucs de PR 107 et de PB 217, en fonction du mois de récolte et du temps de maturation des latex, avant la transformation.
Number of average molecular weights ($M\bar{n}$) for rubbers from clones PR 107 and PB 217, depending on collection month and maturation time.

Tableau 3. Evolution de PRI, P₀, et teneur en tocotriénols totale (% T3).
Changes in PRI, P₀, PRI and total tocotrienol content (% T3).

PR 107	Maturation 3 jours 3 days' maturation		T3	Maturation 30 jours 30 days' maturation		T3
	P ₀	PRI		P ₀	PRI	
Mai / May	44 ± 4	77 ± 3	0,035	49,5 ± 3	73 ± 3	0,055
Juin / June	43,3 ± 1	71 ± 3	0,038	46 ± 1,5	56 ± 3	0,04
Juillet / July	44 ± 2	82 ± 3	0,048	35,5 ± 0,5	56 ± 2	0,054
Août / August	42 ± 2	77 ± 3	0,049	45 ± 1	66 ± 2	0,059
Septembre / September	47 ± 1	84 ± 2	0,062	49 ± 0,5	60 ± 2	0,056
Octobre / October	43 ± 1	82 ± 2	0,064	43 ± 1	76 ± 2	0,089
PB 217	Maturation 3 jours 3 days' maturation		T3	Maturation 30 jours 30 days' maturation		T3
	P ₀	PRI		P ₀	PRI	
Mai / May	48 ± 1,5	76 ± 3	0,026	47 ± 1,5	52 ± 6	0,057
Juin / June	43,5 ± 1,5	73 ± 2	0,032	20 ± 0,5	15 ± 3	0,014
Juillet / July	46 ± 1	69 ± 2	0,019	11	17 ± 3	0,024
Août / August	43 ± 1	72 ± 4	0,034	17	6 ± 0	0,027
Septembre / September	50 ± 1	79 ± 4	0,032	17 ± 0,5	7 ± 2	0,011
Octobre / October	48 ± 1	80 ± 2	0,026	11 ± 1	0	0,026

T3 : teneur en tocotriénols totale exprimée en pourcentage du poids de caoutchouc.
Total tocotrienol content expressed as a percentage of rubber weight.

Efficacité des antioxydants pour la protection du PRI

L'influence des antioxydants naturels et de synthèse, en tant que protecteurs du PRI, a été étudiée. Avant addition de ces produits, les échantillons de caoutchouc ont été traités à l'acétone, afin d'éliminer leur propres antioxydants.

Addition d'antioxydants naturels

Deux échantillons récoltés en septembre ont été utilisés pour cette expérience (tableau 4). Un caoutchouc de PR 107

maturé 3 jours présentait logiquement une bonne P₀ et un excellent PRI, alors que celui de PB 217, maturé 30 jours, avait, comme prévu, une P₀ très médiocre et un PRI très faible. Ces échantillons ont été traités à l'acétone afin d'extraire leur antioxydants constitutifs. Les extraits acétoniques obtenus ont été évaporés sous vide pour pouvoir être réintroduits dans ces caoutchoucs traités. Cette réinjection a été réalisée par incorporation sur cylindre d'un morceau de caoutchouc, préalablement imbibé par gonflement de

la quantité désirée d'extrait acétonique, puis dans du chloroforme, et enfin passé à l'étuve. Cette méthode, en particulier le travail sur cylindre, assure une bonne répartition des antioxydants *in situ* qui peuvent être alors considérés comme dissous dans leur matrice. Sans ces précautions, la réincorporation ne conduit en aucun cas à une réaugmentation du PRI (Nuchanat Na-Ranong, communication personnelle).

L'examen du tableau 4 appelle des remarques :

- après extraction des antioxydants, les P₀ sont conservées. Ceci implique que les structures moléculaires du *cis*-polyisoprène ne sont pas modifiées par le traitement. Cependant, la P₀ des échantillons de PR 107, plus élevée que celle du PB 217, indique que les chaînes polymériques de ce dernier sont déjà plus dégradées ;
- après extraction, les PRI sont nuls ou pratiquement nuls. Cette opération a enlevé toute protection contre la thermo-oxydation, soit en écartant les antioxydants naturels, soit en détruisant la membrane phospho-lipo-glyco-protéique qui enveloppe la particule de caoutchouc comme une coque (d'Auzac *et al.*, 1989) ;
- la réintroduction, dans le cas du PR 107, de ses propres antioxydants, conduit à récupérer un PRI quasi équivalent. L'addition des antioxydants de PB 217 permet aussi de relever très sensiblement la valeur du PRI, même si le résultat n'est pas aussi bon que le

Tableau 4. PRI des caoutchoucs traités à l'acétone avant et après réincorporation des extraits secs acétoniques correspondants.
PRI of rubbers treated with acetone before and after reincorporation of the corresponding dry acetone extracts.

Echantillons examinés <i>Samples examined</i>	P ₀			PRI		
	origine <i>origin</i>	après extraction <i>after extraction</i>	après incorporation <i>after incorporation</i>	origine <i>origin</i>	après extraction <i>after extraction</i>	après incorporation <i>after incorporation</i>
PR 107 + extrait PR 107 + <i>PR 107 extract</i> + extrait PB 217 + <i>PB 217 extract</i>	47	60	37	84	2	76
			37			46
PB 217 +extrait PB 217 + <i>PB 217 extract</i> + extrait PR 107 + <i>PR 107 extract</i>	17	17	9,5	7	0	0
			11			0

Tableau 5. Influence de 6PPD* et BHT* sur P₀, P₃₀ et PRI des caoutchoucs préalablement traités à l'acétone.
Effect of 6PPD and BHT* on P₀, P₃₀ and PRI of rubbers treated beforehand with acetone.*

Caoutchoucs <i>Rubbers</i>	Valeurs des paramètres avant traitement à l'acétone des caoutchoucs analysés <i>Parameter values before acetone treatment of the rubbers analyzed</i>			Valeurs des paramètres après incorporation des antioxydants de synthèse dans les caoutchoucs préalablement traités à l'acétone <i>Parameter values after incorporation of the synthetic antioxidants into rubbers treated beforehand with acetone</i>					
	P ₀	P ₃₀	PRI %	+ 6PPD			+ BHT		
				P ₀	P ₃₀	PRI %	P ₀	P ₃₀	PRI %
A	47	39,5	63	35	22	63	37	1,5	4
B	21	2,5	7	21	12,5	60	25	1,5	6
C	17	1,0	7	11	6,5	59	10,5	1,0	10

*Antioxydants de synthèse / *Synthesis antioxidants*

précédent. Les antioxydants naturels sont donc aptes à protéger le caoutchouc, dans certaines conditions, contre la thermo-oxydation ;

- les antioxydants du PB 217 n'empêchent pas la dégradation de l'échantillon avant extraction. Or ils sont efficaces, puisqu'ils rehaussent le PRI des échantillons de PR 107, annulé par traitement acétonique. Il faut donc en conclure que, *in situ*, leur localisation ne leur permet pas d'agir directement dans la protection du PRI. Fixés dans la membrane des particules de caoutchouc dont ils sont des constituants, ils ne peuvent sans doute pas avoir le rôle d'antioxydants qu'ils expriment lorsqu'ils sont redispersés d'une manière homogène dans les échantillons étudiés ;
- dans le cas des caoutchoucs de PB 217, la réintroduction des antioxydants naturels, à partir des deux clones testés, n'apporte aucune amélioration du PRI. Dans ce cas, la très forte dégradation des chaînes de polymère, reflétée par la faible P₀, rend probablement inefficace l'action antioxydante des lipides neutres.

Addition d'antioxydants de synthèse

Trois types d'échantillons de caoutchouc naturel sont étudiés (tableau 5). Après extraction de leur antioxydants naturels par l'acétone, on leur incorpore un antioxydant commercial : le BHT (3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxytoluène) ou la 6PPD (*n*-hexyl-*n*'phényl-*p*-phénylène diamine), selon la méthode décrite précédemment et à raison de 0,1 % par rapport au poids de caoutchouc.

Quand on utilise le BHT, les valeurs du PRI restent très faibles, ce produit n'a aucun effet protecteur. En revanche, l'ajout de 6PPD conserve les valeurs de PRI, ou même les remonte, lorsque les P₀ sont faibles.

Autrement dit, un antioxydant puissant peut, malgré une forte dégradation de la structure isoprénique, jouer un rôle efficace contre la thermo-oxydation du caoutchouc et, par conséquent, avoir un effet majeur dans la protection du PRI. Ce dernier paramètre n'est plus, dans ce cas, un marqueur représentatif de l'état structurel du polyisoprène analysé. L'addition *a posteriori* d'antioxydants puissants peut donc masquer la dégradation d'un caoutchouc, et dans ce cas, le

PRI ne peut plus être utilisé comme critère de l'intégrité moléculaire du polymère.

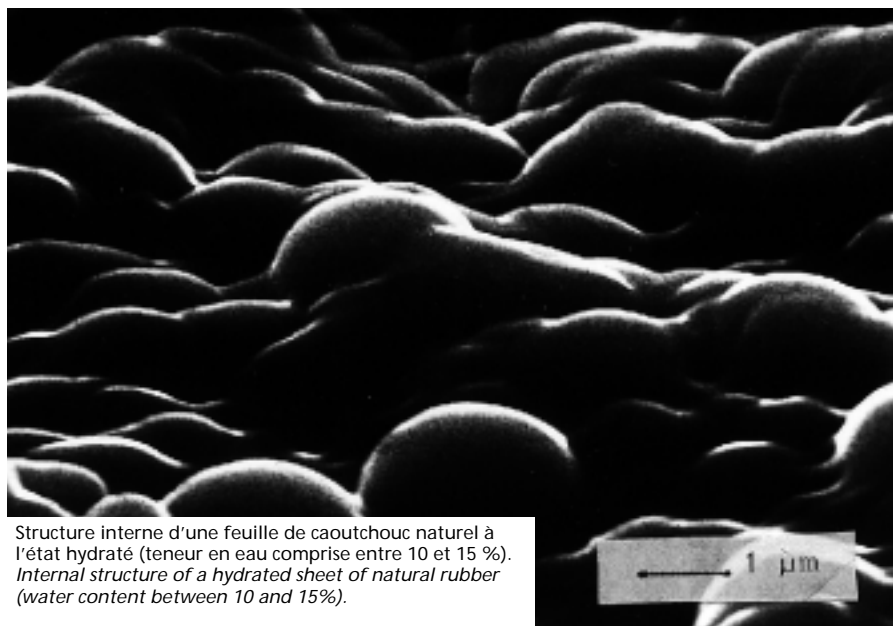
Discussion et conclusions

Dans le latex frais, chaque particule de caoutchouc est entourée d'une membrane complexe phospho-lipo-glyco-protéique, dont la surface possède une charge électro-négative qui contribue à la stabilité colloïdale de ce milieu (Southorn et Yip, 1968). Parmi les constituants de cette membrane, à laquelle est associé le système enzymatique qui construit la chaîne de *cis*-polyisoprène par additions successives de maillons d'isopentényle pyrophosphate, se trouvent des lipides neutres, dont les différents types de tocotriénols (d'Auzac *et al.*, 1989). Ces éléments antioxydants très puissants ont une action protectrice vis-à-vis du PRI pour des concentrations physiologiques, comme l'ont montré Hasma (1984) et les expériences de ce travail. Après coagulation rapide du latex, les membranes périparticulaires sont probablement conservées dans leur intégrité. La taille moyenne des particules de

caoutchouc, de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$ (d'Auzac *et al.*, 1989), est suffisamment faible pour que les traitements mécaniques modérés (crêpage, granulation), subis par les latex coagulés humides ou secs, dégradent peu cette coque, qui joue dans ce cas un rôle de barrière physique protégeant le polyisoprène contre les agents d'oxydation (figure 4). En revanche, le traitement du caoutchouc par l'acétone bouillant, solvant des lipides et dénaturant des protéines, fait disparaître cette membrane en extrayant notamment les lipides neutres. Il faut rappeler que la structure moléculaire du *cis*-polyisoprène en fait un produit très avide d'oxygène. Il est donc probable que les particules de caoutchouc, en perdant leur protection physique, sont alors très sensibles au phénomène de thermo-oxydation, ce qui a pour conséquence l'effondrement total du PRI. Il faut souligner, par ailleurs, que le *cis*-polyisoprène de synthèse, qui n'a pas une configuration de particule protégée par une membrane, a une valeur de PRI nulle.

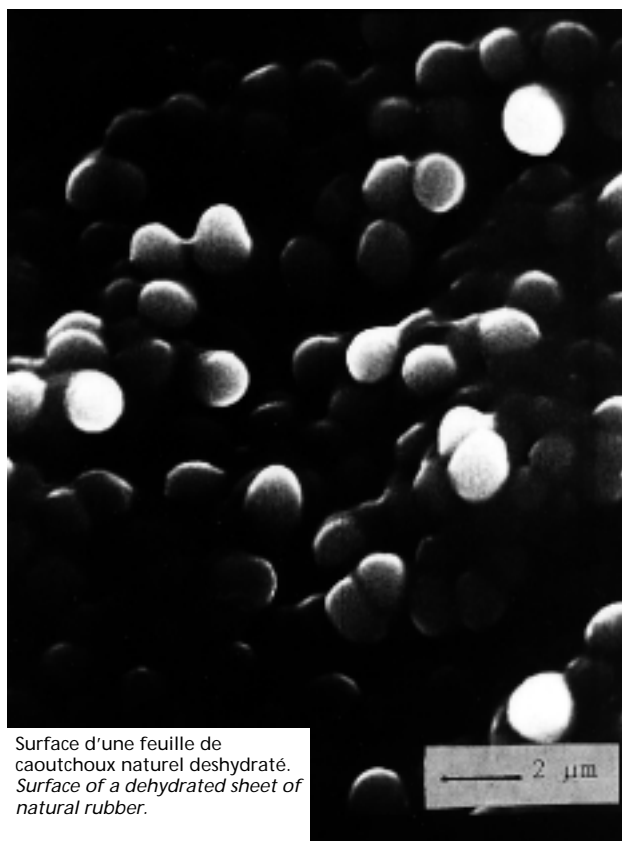
Pour résumer, la protection du caoutchouc naturel semble assurée, en premier lieu, par sa coque constitutive (figure 5).

Bien que certains de ses composants soient de puissants antioxydants, ils ne sont qu'indirectement protecteurs, l'expérience le montre sans ambiguïté. Ils ne jouent un rôle direct que lorsqu'ils sont ajoutés extemporanément, d'une manière adéquate, permettant leur dispersion à l'image d'un soluté dans sa solution (figure 6A, B). Les antioxydants naturels seraient donc *in situ* peu efficaces directement, car localisés dans l'enveloppe des particules de caoutchouc, donc non distribués de façon homogène. Il est probable que la dégradation de cette enveloppe lors de la maturation du caoutchouc de certains clones, explique en grande partie l'évolution défavorable du PRI. Cette dégradation peut être le fait d'une attaque enzymatique des phospholipides constituant des membranes. Il peut s'agir soit d'hydrolases de la flore microbienne développée durant la maturation des caoutchoucs, soit d'activités enzymatiques propres aux différents compartiments du latex, activités dont l'intensité dépend de la nature des clones d'hévéas. Ces enzymes sont de types phospholipasiques, protéasiques, ou susceptibles de produire des formes toxiques d'oxygène (Chrestin, 1985). Ces dernières sont impliquées dans les mécanismes de



Structure interne d'une feuille de caoutchouc naturel à l'état hydraté (teneur en eau comprise entre 10 et 15 %).
Internal structure of a hydrated sheet of natural rubber (water content between 10 and 15%).

(Cliché Auria, 1988)



Surface d'une feuille de caoutchouc naturel deshydraté.
Surface of a dehydrated sheet of natural rubber.

(Cliché Auria, 1988)

Figure 4. Les particules de caoutchouc, nettement délimitées par leurs membranes, apparaissent clairement dans le latex après coagulation et essorage.

Rubber particles, clearly delimited by their membranes, show up clearly in latex after coagulation and centrifuging.

sénescence cellulaire. Il est possible aussi que des systèmes biologiques de détoxification, qui luttent contre les réactions évoquées précédemment, participent également aux mécanismes de protection membranaire. On peut imaginer que chez certains clones comme le PB 217, la destruction physiologique des coques entourant les particules de caout-

chouc a pour effet de libérer l'accès des sites oxydables du polymère aux agents capables de les couper. L'effet sera double. En premier lieu, le *cis*-polyisoprène perdra, avec sa membrane, sa résistance initiale à la thermo-oxydation. En second lieu, les chaînes de polymères vont pouvoir être attaquées, et se scinder. La structure du caoutchouc va se dégrader

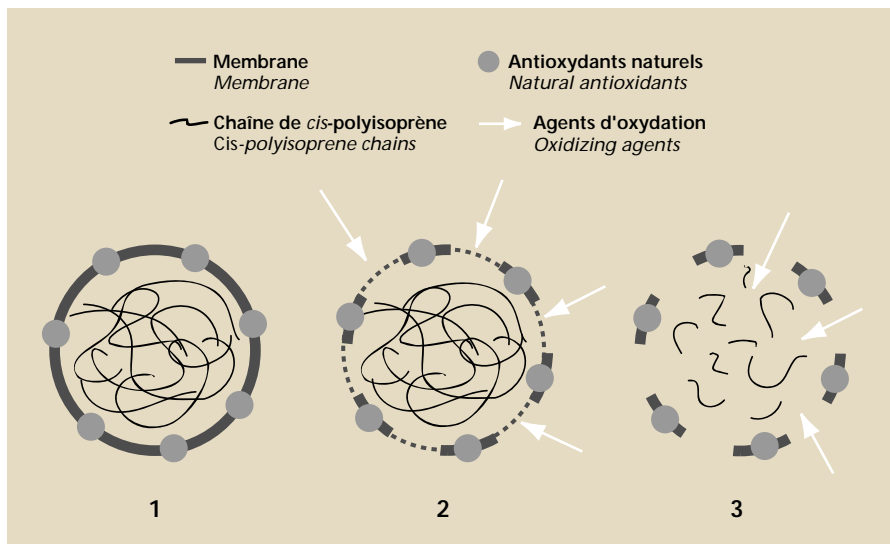


Figure 5. Schéma de la dégradation du caoutchouc naturel lors de son vieillissement en champ. / *Diagram of natural rubber deterioration during ageing in the field.*

1 - Particule de caoutchouc intacte. / *Intact rubber particle.*

2 - Particule de caoutchouc dont la membrane vient d'être attaquée par des agents d'oxydation ou de dégradation. Les chaînes de polyisoprène sont encore intactes. / *Rubber particle whose membrane has just been attacked by oxidation or deterioration agents. The polyisoprene chains are still intact.*

3 - Particule de caoutchouc dont la membrane a été dégradée ; les chaînes de polyisoprène sont devenues accessibles aux agents d'oxydation. Les antioxydants naturels fixés sur les restants de membrane (dont ils sont un des constituants) ne peuvent avoir aucune action préventive directe. / *Rubber particle with deteriorated membrane ; the polyisoprene chains have been made accessible to oxidants. The natural antioxidants fixed to the remainder of the membrane (of which they are one of the constituents) cannot take any direct preventive action.*

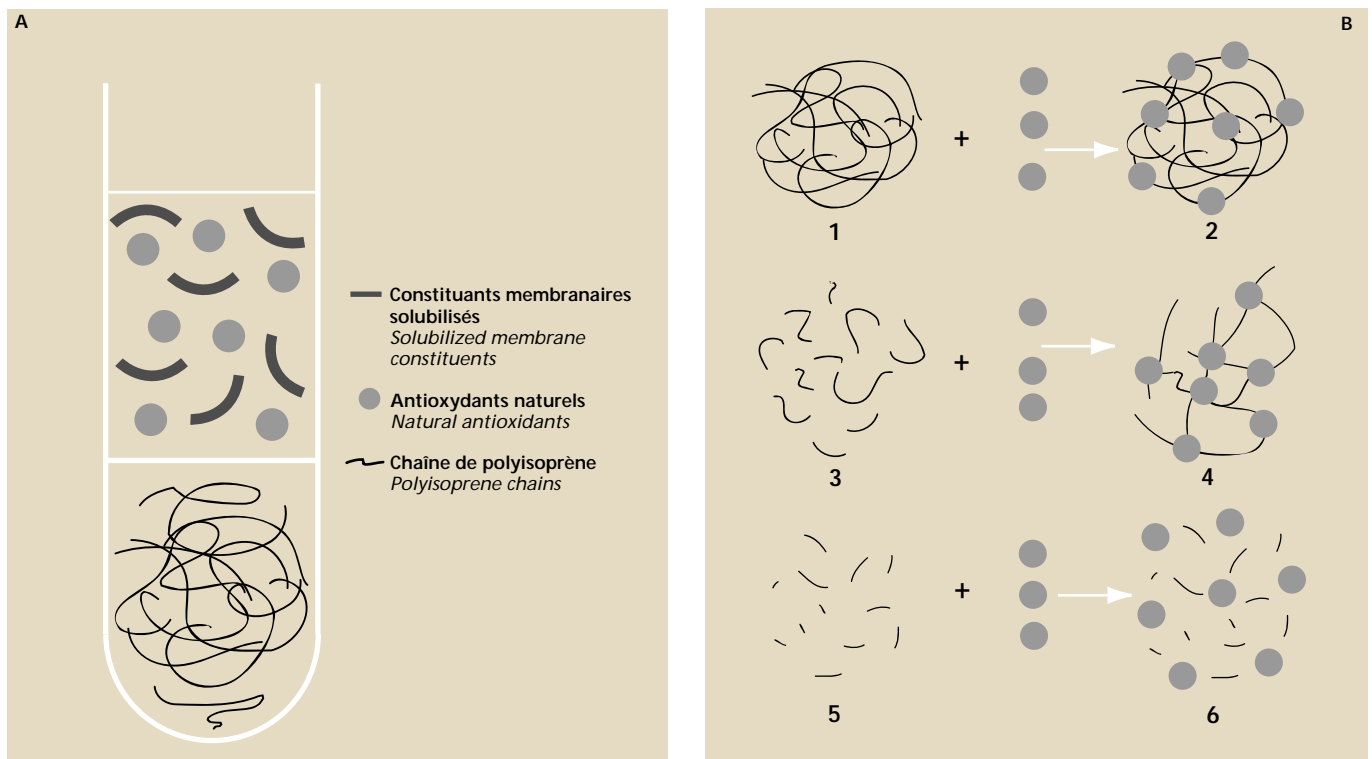


Figure 6. Schéma de l'extraction à l'acétone des antioxydants naturels du caoutchouc. **(A)** Influence de l'addition de ces produits dans des caoutchoucs ayant subi cette extraction. / *Diagram of acetone extraction of natural antioxidants from natural rubbers. (A) Effect of adding these products to rubbers after extraction.*

(B) 1 - Chaîne de polyisoprène intacte, non protégée par des antioxydants (mauvais PRI). / *Intact polyisoprene chain, unprotected by antioxidants (poor PRI).*

2 - Chaîne protégée par des antioxydants ajoutés (bon PRI). / *Chain protected by added antioxidants (good PRI).*

3 - Chaîne moyennement dégradée, non protégée (mauvais PRI). / *Moderately deteriorated chain, unprotected (poor PRI).*

4 - Chaîne moyennement dégradée, protégée par des antioxydants (bon PRI). / *Moderately deteriorated, protected by antioxidants (good PRI).*

5 - Chaîne très dégradée non protégée (mauvais PRI). / *Severely deteriorated, unprotected chain (poor PRI).*

6 - Chaîne très dégradée non protégée par addition d'antioxydants (mauvais PRI). / *Severely deteriorated chain not protected by antioxidant addition (poor PRI).*

en fonction du temps de maturation, ce qui entraîne une diminution correspondante de sa P_0 (figure 6). La grande variabilité clonale, qui caractérise les expressions enzymatiques, conduit à émettre l'hypothèse suivante : certains clones pourraient avoir des activités sénescences ou détoxifiantes, plus ou moins fortes selon les saisons, à l'image des variations biochimiques qui traduisent le fonctionnement d'une horloge biologique interne (comme la défoliation annuelle).

Industriellement, le traitement par trempage des granulés humides dans des

solutions d'acide phosphorique, ou de thiourée, permet de relever la valeur des PRI des caoutchoucs jusqu'à un niveau conforme à la norme. Les mécanismes impliqués dans cette opération ne sont pas encore totalement élucidés. Il est possible d'envisager un effet masquant comme lors de l'utilisation du 6PPD. Cependant, le fait que le PRI puisse conserver des valeurs satisfaisantes, même dans le cas de caoutchoucs assez dégradés, pose le problème de son utilisation sans précaution, en tant que critère de qualité. A cet égard, la mention

du P_0 devrait toujours accompagner la valeur du PRI.

Le présent travail a donc ouvert des voies de recherches intéressantes sur les causes des chutes du PRI, observées dans certaines conditions et, partant, sur les solutions qui peuvent être envisagées pour éviter ce phénomène. Ces études devront faire appel à une approche pluridisciplinaire impliquant la technologie du caoutchouc, la biologie, la physiologie, la biochimie et la chimie, sans oublier un rapport étroit entre le laboratoire, le terrain, l'usine et la plantation. ■

Bibliographie / References

- D'AUZAC J., JACOB J.L., CHESTIN H. (1989) *Physiology of rubber tree latex*. C.R.C. Press (Boca Raton, Florida), 470 p.
- BATEMAN L., SEKHAH B.C. (1966) Significance of PRI in raw and vulcanized natural rubber. *J. Rubber Res. Inst. Malays.* **19** : 133-140.
- BAKER H.C., BAKER L.R., FARLIE E.D., GREENSMITH H.W. (1966) Mastication and mixing behaviour, vulcanizate ageing and the Wallace plasticity retention test for raw rubber oxidation resistance. *I.R.I. Trans.* **42** (2) : T 210 - T 226.
- BOUCHER M., CARLIER G. (1964) Influence des constituants non caoutchouc sur le vieillissement. 1. Cas du caoutchouc cru. *Rev. Gen. Caout. Plast.* **41** : 1297-1308.
- CHESTIN H. (1985) *La vacuole dans l'homéostasie et la sénescence des cellules laticifères d'hévéa*. ORSTOM (Paris), 575 p.
- COMPAGNON P. (1986) *Le caoutchouc naturel*. Maisonneuve et Larose (Paris), 595 p.
- HASMA H. (1984) *Lipids in the latex and rubber of Hevea brasiliensis Muell. Arg. and their effects on some properties of natural rubber*. Doctor in Agricultural Science Thesis, Rijksuniversiteit (Gent), 173 p.
- LAIGNEAU J.C. (1989) Propriétés technologiques du caoutchouc, fiches de clones. In : *Comité Scientifique et technique de l'IRCA*, mars 1989, IRCA-CIRAD (Paris), p. 69-73.
- MORIMOTO M. (1986) Effect of non rubber ingredients in natural rubber and ageing properties. In : *International Rubber Conference*, Kuala Lumpur, 21-25 Oct. 1985, Vol II, J.C. Rajarao and L.L. Amin Eds, Rubber Research Institute of Malaysia (Kuala Lumpur), p. 61-72.
- NORME NF ISO 2000 (1990) *Caoutchouc naturel brut. Spécifications*. AFNOR (Paris), 4 p.
- NORME INTERNATIONALE ISO 2930 (1981) *Caoutchouc naturel brut. Détermination de l'indice de rétention de plasticité*. 2^e ed, ISO (Genève), 2 p.
- NUCHANAT NA-RANONG (1993) *Indice de rétention de plasticité du caoutchouc naturel : évolution et facteurs d'influence*. Thèse d'université, université de Paris VI (Paris), 86 p.
- RESING W.L. (1967) Sur les facteurs affectant le P.R.I. du caoutchouc naturel et les relations entre le P.R.I. et quelques propriétés des vulcanisats. *Rev. Gén. Caoutch. Plast.* **44** (7-8) : 899-906.
- ROUAULT E., BOCCACCIO G., LIVONNIERE H. de (1993) Mise en oeuvre des caoutchoucs naturels. *Caoutch. & Plast.* **70** (722) : 84-87.
- SOUTHORN W. A., YIP E. (1968) Latex flow studies. III. Electrostatic considerations in the colloidal stability of fresh Hevea latex. *J. Rubber Res. Inst. Malays.* **20** : 201-215.

Natural rubber: doubts about the PRI

Nuchanat Na-Ranong¹, de Livonnière H. ², Jacob J.L. ³

1 Rubber Research Institute, Department of Agriculture, Bangkhen, Bangkok 10900, Thailand

2 CIRAD-CP, 12 square Pétrarque, 75116 Paris

3 CIRAD-CP, BP 5035, 34032 Montpellier Cedex 1

Natural rubber currently accounts for a little over a third of world elastomer consumption. The remaining two thirds, produced by the petrochemicals industry, have more consistent, regular processing characteristics and physico-chemical properties than natural rubber obtained from *Hevea*. During biosynthesis, natural rubber is subject to ecoclimatic variations before being extracted in various ways. However, industrialists are on the lookout for raw materials with stable technical parameters in the aim of satisfying increasingly demanding customers and optimizing their sophisticated automatic processing systems. Of the recognized quality criteria, the PRI (Plasticity Retention Index) (Nuchanat Na-Ranong, 1993) characterizes natural rubber. It varies substantially for certain natural rubber origins, and even now the causes of these variations are not clear, hence they are difficult to prevent. The work carried out as part of a university thesis on the effect of natural latex antioxidants on variations in PRI went some way towards explaining the mechanisms involved in the phenomenon and proposing solutions.

This research, which used samples prepared by IDEFOR-DPL (*Institut des forêts-Latex-Bearing Plant Department*) in Côte d'Ivoire, was carried out at IFOCA (*Institut national de formation et d'enseignement professionnel du caoutchouc*), with support from the University of Paris VI and the CIRAD-CP Rubber programme (Nuchanat Na-Ranong, 1993).

Background

Specified Rubber and PRI

Until around 1965, natural rubber was sold as Ribbed Smoked Sheet (RSS) or Air Dried Sheet (ADS), classed according to simple visual criteria. Pressure from industry and competition from synthetic rubbers pushed producers to draw up technical specification criteria (Compagnon, 1986) for sheet, then for the new recompacted crumb grades (Technically Specified Rubber: TSR). These physico-chemical criteria, listed under standard NF ISO 2000 (1990), are volatile matter, nitrogen, ash and dirt content, colour, initial plasticity (P_0) and PRI.

Under the original standard (ISO 2930, 1981), the PRI is the ratio of P_{30} (measured using a Wallace plastimeter), the plasticity value for a rubber sample aged for 30 min. at 140 °C, to P_0 ,

the value for a non-heat treated sample (also known as initial plasticity). P_0 is linked to polyisoprene chain length. The PRI is expressed as a percentage:

$$\text{PRI (\%)} = \frac{P_{30} \times 100}{P_0}$$

Under the standard, rubber produced from latex coagulated at the factory has to have a PRI of over 60. For grades produced by natural coagulation, the PRI is between 40 and 50, depending on the grade. The PRI, which has replaced the former measurements of copper and manganese contents (Resing, 1967) and reflects polyisoprene chain integrity, should give an idea of the care taken by the grower during rubber collection, storage and processing.

Natural rubber production and processing

As it flows out of the tree, latex is collected in liquid form before being either concentrated by centrifuging or coagulated using acid at the processing factory; it can be left in the cup on the estate, in which case it coagulates naturally during maturation.

In some Asian countries, other collection methods produce more or less clean coagulated products known as «slabs».

Rubbers produced by immediate latex coagulation always have a high PRI, barring incidents such as prolonged coagulum maturation or drying at too high a temperature. For naturally coagulated rubbers, the PRI varies in line with the time between tapping and processing, the clone from which the latex was obtained and the care taken with processing. Southeast Asian manufacturers judiciously blend high and lower quality grades using appropriate treatments (macro and micro-blending) to produce rubbers with a PRI that satisfies the standard.

For manufacturers, the PRI guarantees the reliability of the producer and supplier, as the viscosity of low-PRI rubbers decreases rapidly during machine mastication (Bateman and Sekhar, 1966; Baker *et al.*, 1966; Rouault *et al.*, 1993), and their ageing resistance is reduced. When *cis*-polyisoprene chains are cut by different biochemical, chemical phenomena (oxidation or double bonds) or physical phenom-

ena, their structure, hence the quality of the rubber deteriorates, which is reflected by a drop in PRI.

Case of African rubbers

In West Africa, rubbers coagulated at the factory are always processed separately from rubbers coagulated naturally on estates. As soon as the new rubber categories were applied, abnormal variations in PRI were seen, but only for these naturally coagulated rubbers. However, they only affect certain clones (selected *Hevea* varieties), and the drop in PRI, which can be very substantial, is only seen for part of the year. This phenomenon is exacerbated by the excessive use of Ethrel (an ethylene generator) to stimulate production.

PRI and non-rubber elements

The role of each latex component was examined, particularly non-rubber elements, which revealed the oxidant or antioxidant capacities of non-rubber elements on raw or vulcanized rubber. Amino phospholipids, amines and the first terms in the aliphatic series of amino acids act as antioxidants, whilst urea, fatty acids and unsaturated fatty acids are oxidants (Boucher and Carlier, 1964; Morimoto, 1986).

For natural oxidants, Hashma (1984) demonstrated the major role played by neutral lipids in raw rubber resistance to oxidation before vulcanization (table 1). On looking more closely at these substances, he discovered that tocotrienols were the most capable of protecting *cis*-polyisoprene, at physiological doses (table 2). During the study of the mechanisms involved in the fall in PRI, where thermo-oxidation is a major factor, it was considered worth trying to find out whether there is a link between trends for this parameter in different selected clones and the tocotrienol content of their latex.

Materials and techniques

Samples studied

Two clones were chosen: PR 107 (high PRI that varies little throughout the year) and PB 217 (substantial seasonal variations in PRI, Laigneau, 1989). The samples were taken between May 1992 and February 1993, to cover a comprehensive period, representative of a tapping campaign. The latex from each clone was sampled and homogenized, then left to age in cups under the trees for 3 to 30 days. Three

days is the length of time that the «cup lump» rubber produced from the latex that continues to flow out following collection after tapping is left in industrial estates before being taken to the factory. Thirty days is the average time that latex is left to mature on smallholdings before processing. In this experiment, the same processing techniques —creping, crumbing and drying— were used irrespective of the maturation period.

Analysis techniques

P_0 and PRI were measured as per standard ISO 2930 (1981).

The non-isoprene elements were extracted from the rubbers by treatment with boiling acetone. After evaporation and dissolution of the dry extract in a chloroform-methanol mixture, the polar products were removed by treatment with an aqueous sodium chloride solution. The organic phase containing neutral lipids, including the sought-after antioxidants, notably tocotrienols, was kept and the tocotrienols were concentrated and analyzed by column chromatography on a saturated silica gel, using variable volumes of a hexane-diethylether mixture as the elutant. They were identified by gas chromatography combined with mass spectrometry, and high performance liquid chromatography (HPLC) was used for quantitative analysis.

The molecular weight of the different *cis*-polyisoprene samples was determined by gel permeation chromatography.

Results

Seasonal changes in PRI, P_0 and molecular weight

For PR 107, the PRI remained high irrespective of maturation conditions, but it slumped for rubbers from PB 217, collected from May to November and aged for 30 days; in this case, the samples were highly susceptible to thermo-oxidation, against which they no longer seemed to be protected (figure 1). The same phenomenon was seen as before for P_0 : only the PB 217 rubbers matured for a month revealed a drop in P_0 , reflecting denaturation of the *cis*-polyisoprene chains, which were probably cut by oxidation mechanisms (figure 2). The drop in PRI and chain shortening were therefore probably linked. Indeed, only the PB 217 rubbers aged for 30 days, and during the period in which a drop in PRI was registered, revealed a substantial drop in their mean molecular weight measured by gel permeation chromatography (figure 3).

Changes in tocotrienol contents

Surprisingly, although the tocotrienol content of the PR 107 rubbers was higher than that of the PB 217 rubbers (table 3), there did not appear to

be any relation between these contents and the corresponding P_0 and PRI values. Under these experimental conditions there were therefore no direct links between the amount of tocotrienols, which are natural antioxidants, and the deterioration of polymeric structures reflected in the lower values of these two parameters: P_0 and PRI.

This suggests that the natural antioxidants were not very effective, if at all, in the cases studied. The location of these compounds in membrane (d'Auzac *et al.*, 1989) may have been the reason, as we shall go on to show.

Effectiveness of antioxidants for PRI protection

The influence of natural and synthetic antioxidants as PRI protectors was studied. The rubber samples were treated with acetone before adding these products, to eliminate their own antioxidants.

Addition of natural antioxidants

Two samples collected in September were used in the experiment (table 4). A PR 107 rubber matured for 3 days logically had a good P_0 and an excellent PRI, whereas the PB 217 rubber, matured for 30 days had, as expected, a very mediocre P_0 and a very low PRI. The samples were treated with acetone to extract their constituent antioxidants. The resulting acetone extracts were evaporated in a vacuum to be returned to the treated rubbers. This was done using a roller to incorporate a piece of rubber previously impregnated with the desired quantity of acetone extract by swelling, soaked in chloroform and oven dried. This method, especially the use of a roller, ensures effective distribution of the antioxidants *in situ*, which can then be considered to be dissolved in their matrix. Without these precautions, reincorporating the product will not increase the PRI (Nuchanat Na-Ranong, personal communication).

Table 4 prompts the following comments:

- after antioxidant extraction, the P_0 remained stable. This means that the molecular structures of the *cis*-polyisoprene were not modified by the treatment. However, the P_0 of the PR 107 samples, which was higher than that of the PB 217, indicates that the polymeric chains of the latter were already more deteriorated,
- after extraction, the PRI were nil or virtually nil. This operation removed all protection against thermo-oxidation, either by taking away the natural antioxidants, or by destroying the phospho-lipo-glyco-protein membrane that covers the rubber particle like a shell (d'Auzac *et al.*, 1989),
- in the case of PR 107, reintroduction of its own antioxidants reconferred a virtually

equivalent PRI. Adding the antioxidants of PB 217 also led to a substantial increase in the PRI value, though the result was not as good as the former. Natural antioxidants are therefore capable of protecting rubber from thermo-oxidation under certain conditions,

- the PB 217 antioxidants did not prevent deterioration of the sample before extraction, though they are effective, since they increased the PRI of PR 107 which had been cancelled out by acetone treatment. It therefore has to be concluded that their location *in situ* prevents them from acting directly to protect PRI. Whilst fixed within the membrane of the rubber particles of which they are constituents, they are no doubt unable to play the antioxidant role they expressed when uniformly redispersed in the samples studied,
- in the case of PB 217 rubbers, reintroducing the natural antioxidants from the two tested clones did not improve the PRI. In this case, the severe deterioration of the polymer chains, reflected in the low P_0 , probably rendered the antioxidant action of the neutral lipids ineffective.

Adding synthetic antioxidants

Three types of natural rubber samples were studied (table 5). Once their natural antioxidants had been extracted with acetone, a commercial antioxidant was incorporated: BHT (3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxytoluene) or 6PPD (*n*-hexyl-*n*'phenyl-*p*-phenylene diamine), using the above method at a rate of 0.1% of rubber weight

When BHT was used, the PRI values remained low, the product having no protective effect. However, adding 6PPD preserved the PRI values or even increased them, when the P_0 were low.

In other words, a powerful antioxidant can prove effective against thermo-oxidation of rubber, despite severe deterioration of the isoprene structure, and can therefore play a major role in PRI protection. In this case, the latter parameter is no longer a representative marker of the structural condition of the polyisoprene analyzed. The subsequent addition of powerful antioxidants can therefore mask the deterioration of a rubber and, in such a case, the PRI cannot be used as a criterion for the molecular integrity of the polymer.

Discussion and conclusions

In fresh latex, each rubber particle in fresh latex is surrounded by a complex phospho-lipo-glyco-protein membrane, whose surface has an electronegative charge, which contributes to the colloidal stability of this medium (Southorn and Yip, 1968). Neutral lipids, including the different types of tocotrienols, are found among the constituents of this membrane, with which the enzyme system that constructs the *cis*-polyisoprene chain by successive additions of

isopentenyl pyrophosphate bonds is associated (d'Auzac *et al.*, 1989). These very powerful antioxidant elements play a protective role for PRI at physiological concentrations, as shown by Hasma (1984) and our experiments. After rapid coagulation of latex, the periparticular membranes are probably conserved in their entirety. The mean size of the rubber particles, around 0.1 μm (d'Auzac *et al.*, 1989), is small enough for the moderate physical processing (creping, crumbing) to which wet or dry coagulated latex is subjected to barely deteriorate this shell, which in this case acts as a physical barrier protecting the polyisoprene from oxidation agents (figure 4). On the other hand, treating the rubber with boiling acetone, a lipid solvent and protein denaturant, causes the membrane to disappear, notably by extracting the neutral lipids. It should be remembered that the molecular structure of the *cis*-polyisoprene makes it a product most avid for oxygen and it is therefore probable that, by losing their physical protection, the rubber particles become highly susceptible to thermo-oxidation, which causes a slump in PRI. It also needs to be emphasized that a synthetic *cis*-polyisoprene, which does not have a particle configuration protected by membrane, has a nil PRI value.

In short, natural rubber seems to be primarily protected by its constituent shell (figure 5).

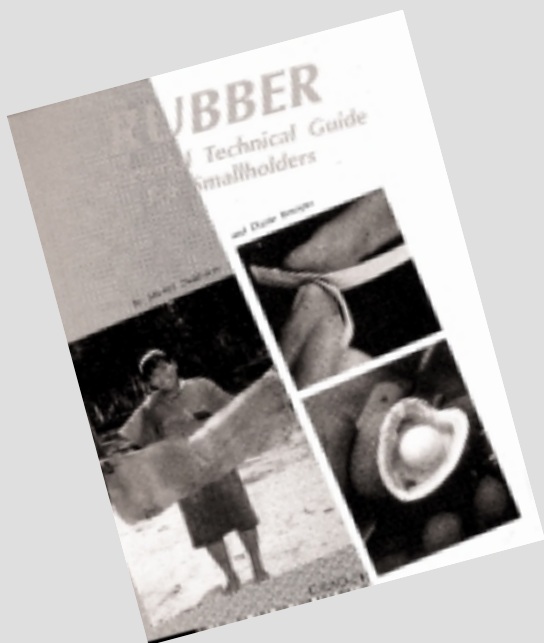
Although some of its components are powerful antioxidants, they are only indirect protectors, as conclusively shown by the experiment. They only

play a direct role when added extemporaneously, in such a way as to ensure their dispersion like a solute in its solution (figure 6A, B). Hence, *in situ*, natural antioxidants appear to have little direct effect, since they are located in the envelope of the rubber particles, so not uniformly distributed. Deterioration of the envelope during maturation of the rubber from some clones probably largely explains the detrimental change in PRI. Such deterioration may be caused by an enzyme attack on the phospholipids making up the membrane constituents. It might involve hydrolases of the microbial flora developed during rubber maturation, or enzyme activities inherent to the different latex compartments, which vary in intensity depending on the type of *Hevea* clones. These enzymes are of the phospholipase or protease type, or capable of producing toxic forms of oxygen (Chrestin, 1985). These toxic forms of oxygen are involved in cell ageing mechanisms. It is also possible that the biological detoxification systems that control the reactions already mentioned also take part in the membrane protection mechanisms. In some clones like PB 217, it can be imagined that the physiological destruction of the shells surrounding the rubber particles provides access to the oxidizable sites of the polymer for agents capable of cutting them. This would have a dual effect. Firstly, the *cis*-polyisoprene loses, along with its membrane, its initial resistance to thermo-oxidation. Secondly, the polymer chains

can now be attacked and split. The structure of the rubber will deteriorate in line with maturation time, leading to a corresponding drop in P_0 (figure 6). The substantial clonal variability that characterizes enzymatic expression prompts the following hypothesis: some clones could have ageing or detoxifying activities that vary in degree depending on the seasons, like the biochemical variations that reflect the functioning of an internal biological clock (such as annual defoliation).

On an industrial scale, soaking wet crumb in phosphoric acid or thiourea solutions raises the PRI of rubbers to levels that comply with the standard. The mechanisms involved in this operation are still not totally understood. There may be a masking effect, as when 6PPD was used: but the fact that the PRI can be kept at satisfactory levels, even with fairly deteriorated rubbers, poses the problem of using it as a quality criterion without taking precautions. In this respect, the PRI value should always be accompanied by the P_0 .

This work therefore opened up the way for relevant research on the reasons for the drop in PRI seen under certain conditions and so for solutions that can be envisaged to prevent it. These studies will require a multidisciplinary approach involving rubber technology, biology, physiology, biochemistry and chemistry, as well as close liaison between the laboratory, field, factory and plantation. ■



A pictorial technical guide for smallholders

This guide, in English, intended for rubber smallholders, has 172 pages, including 68 plates (400 photos and drawings). It covers every stage of rubber growing and latex processing, in detail and in pictures.

Its authors, M. Delabarre and D. Benigno, have extensive experience of providing smallholders with technical advice; this work was the most direct way of reaching even more people with their recommendations.

The book (ISBN 2-87614-148-5) can be ordered from CIRAD-CP, SIC, BP 5035, 34032 Montpellier cedex 1, France (France FF 300, overseas US\$ 55). Press release