

Le caoutchouc naturel d'*Hevea brasiliensis*

Un bioélastomère aux propriétés inégalées

Résumé Le caoutchouc naturel est produit à partir du latex de l'hévéa (*Hevea brasiliensis*). Ce bioélastomère présente des propriétés remarquables encore inégalées aujourd'hui par les élastomères synthétiques. Cet article présente une vue globale de l'amont de la filière caoutchouc naturel, du latex d'hévéa au caoutchouc naturel brut, utilisé par les industriels pour la fabrication de produits finis (pneumatiques, joints, pièces antivibratoires...). Après une première partie consacrée aux aspects de durabilité de la filière caoutchouc naturel, deux aspects biologiques de l'élaboration de la qualité du caoutchouc naturel sont présentés : la biosynthèse du polymère par la plante et la maturation post-récolte des coagulums de latex. La dernière partie concerne les aspects structuraux multi-échelles du caoutchouc naturel : de la particule micrométrique de caoutchouc dans le latex à la structure du matériau « caoutchouc naturel sec » incluant des autoassemblages (agrégats ou gels).

Mots-clés Chimie durable, caoutchouc naturel, *Hevea brasiliensis*, particule de caoutchouc, latex, bioélastomère.

Abstract The natural rubber of *Hevea brasiliensis*: a bioelastomer with unrivaled properties

Natural rubber is produced from rubber latex (*Hevea brasiliensis*). This bioelastomer exhibits remarkable properties not yet equaled by synthetic elastomers. This article gives an overall view of the upstream of the natural rubber industry, from latex to raw natural rubber used by manufacturers to produce finished goods (pneumatic, joints, anti-vibration parts...). The first part is devoted to the sustainability aspects of the natural rubber industry. Then two biological aspects of the elaboration of natural rubber quality are presented: the biosynthesis of the polymer by the plant and the maturation of the latex coagulum. The last part deals with the multi-scale structural aspects of natural rubber: from the micrometric rubber particle in the latex to the structure of the material "dry natural rubber" including its self-assembling abilities (aggregates or gels).

Keywords Sustainable chemistry, natural rubber, *Hevea brasiliensis*, rubber particle, latex, bioelastomer.

Le caoutchouc naturel, un bioélastomère, est issu de l'hévéa (*Hevea brasiliensis*), arbre originaire d'Amazonie (figure 1A). Dans cette région, il se trouve encore à l'état sauvage, notamment au Brésil, au Pérou ou en Colombie, et est cultivé en plantations dans les régions tropicales (humides) principalement en Asie [1]. Le mot caoutchouc vient du mot quechua, dialecte amérindien, *cahutchu* : larme de bois [2]. Ce matériau était omniprésent dans les sociétés amérindiennes (Mayas, Olmèques et Aztèques), tant pour des aspects sociaux que mystiques. La balle du *tlachli*, un sport aussi populaire à l'époque que le football aujourd'hui, était fabriquée avec du latex. Le latex apparaissait également comme une substance sacrée dont on imbibait les offrandes aux dieux.

En 1745, Charles-Marie de la Condamine, scientifique et explorateur français, rapporta à l'Académie des sciences un échantillon de caoutchouc naturel collecté lors d'une expédition en Amazonie. Les scientifiques commencèrent alors à s'intéresser à ce matériau aux capacités de rebond inconnues pour l'époque et aux propriétés de solubilité étonnantes [2]. Depuis lors, ce matériau à la structuration complexe et encore mystérieuse ne cessera d'exciter leur curiosité, voire d'en obséder certains. Charles Goodyear fut l'un de ceux-là et voua une grande partie de sa vie à la recherche d'un procédé pour stabiliser les propriétés du caoutchouc naturel, procédé qu'il finira par breveter en 1844, connu aujourd'hui sous le nom de vulcanisation.

Le latex qui s'écoule de l'hévéa après la saignée de son écorce est le cytoplasme des cellules laticifères, un système cellulaire anastomosé (figure 1B). Selon les conditions environnementales ou agronomiques, le latex contient 25 à 50 % de matière sèche. Le caoutchouc naturel issu du latex

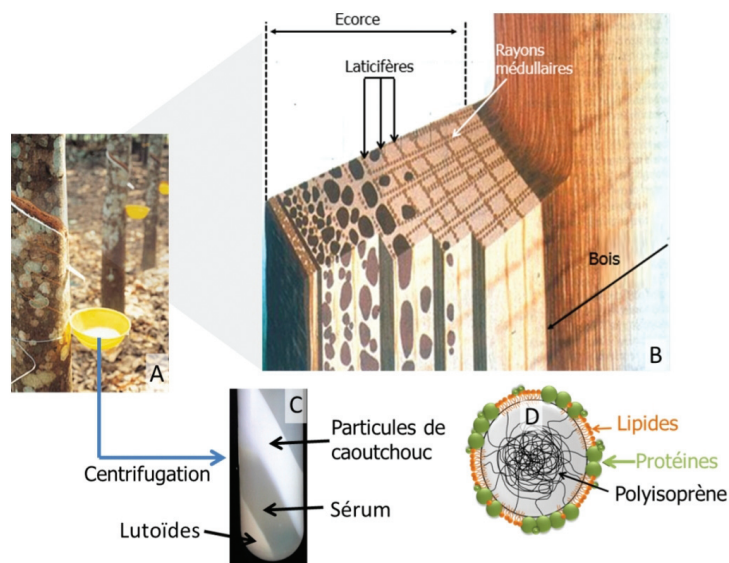


Figure 1 - A) La saignée de l'hévéa. B) Le latex est le contenu cytoplasmique des cellules laticifères se trouvant entre la partie externe de l'écorce et le cambium. C) Le latex centrifugé est constitué de trois fractions majoritaires : particules de caoutchouc, sérum cytoplasmique (ou sérum C) et lutoïdes. D) Vue schématique de la particule de caoutchouc micrométrique.

est constitué à 93-95 % de poly(*cis*-1,4-isoprène) [1] et de nombreux autres composés biochimiques, dits non-isoprènes ou non-caoutchouc (*i.e.* protéines, lipides, carbohydrates, minéraux), qui bien qu'étant en faibles quantités (~ 5 % p/p), ont un rôle essentiel dans les propriétés du caoutchouc naturel. Le caoutchouc naturel est irremplaçable encore aujourd'hui pour la confection de nombreux produits manufacturés (pneus, gants, pièces antivibratoires...). Il est très fortement lié

au marché du pneumatique, avec près de 70 % de la production mondiale. Il le doit à ses propriétés spécifiques remarquables et encore inégalées, dues à sa composition et à sa structure très particulières, dont les principales sont la cristallisation sous déformation, son faible échauffement interne sous sollicitation, une faible propagation des entailles sur produits finis et son collant naturel [3-4].

Caoutchouc naturel et durabilité

Le caoutchouc naturel, produit agricole, reste un important facteur de développement économique et social pour les pays producteurs : environ 20 millions de personnes vivraient grâce aux revenus de la culture de l'hévéa. La saignée des hévéas reste un travail exclusivement manuel et relativement pénible et la disponibilité d'une main d'œuvre qualifiée devient un challenge dans certaines régions. La juste rémunération des petits producteurs reste une condition nécessaire (mais non suffisante) de la pérennité de cette filière. L'Asie du Sud-Est fournit 94 % de la production mondiale de caoutchouc naturel (12,5 Mt en 2016), la Thaïlande et l'Indonésie étant les deux premiers producteurs (source IRSG). L'hévéa est une véritable « usine verte » [5], produisant un élastomère exclusivement à partir d'énergie solaire renouvelable et de CO₂ atmosphérique. Si l'on tient compte du seul processus de production industriel, moins de 0,5 tonne d'équivalent pétrole (tep) suffit pour élaborer une tonne de caoutchouc naturel, mais 3,7 à 5 tep sont nécessaires pour une tonne de caoutchouc synthétique [6]. La consommation mondiale actuelle de caoutchouc naturel permet donc d'économiser environ 50 millions de tep, soit 65 % de la consommation annuelle de produits pétroliers en France, ou 7,5 % de la consommation annuelle totale de pétrole de l'Union européenne (source UFIP). La nature nous donne un produit vraiment exceptionnel mais, dans une vision de développement durable de la valorisation du caoutchouc naturel, des progrès restent à faire.

Le revers de la médaille réside dans l'origine agricole du caoutchouc naturel qui lui confère une qualité variable, évaluée selon des normes internationales (ISO 2000). Cette variabilité entraîne la génération de produits non conformes, tant en amont de la filière (producteurs) qu'en aval (utilisateurs), et donc des pertes de matière et d'énergie. Elle est générée tout au long du cycle de production du caoutchouc naturel brut (de l'arbre à la balle de caoutchouc brut, *figure 2*) et s'exprime en grande partie lors de la deuxième transformation (balle de caoutchouc brut au produit fini) [7].

L'hévéa n'est pas la seule plante à produire du polyisoprène : environ 2 000 plantes en renferment sous forme de latex. Les concurrentes de l'hévéa les plus médiatiques, étudiées de façon erratique depuis un siècle au gré de divers phénomènes socioéconomiques majeurs (Seconde Guerre mondiale, spéculations sur les matières premières, etc.), sont le guayule (*Parthenium argentatum*) et le pissenlit russe (ou kazakh, *Taraxacum kok-saghyz*) [8]. Difficile de dire aujourd'hui si ces deux plantes concurrenceront l'hévéa un jour, mais elles offrent la possibilité à l'Europe de développer des sources locales de ce matériau stratégique qu'est le caoutchouc naturel.

Aspects biologiques de la production

Deux phénomènes biologiques ayant lieu avant et après la récolte du latex sont d'importance pour la production de

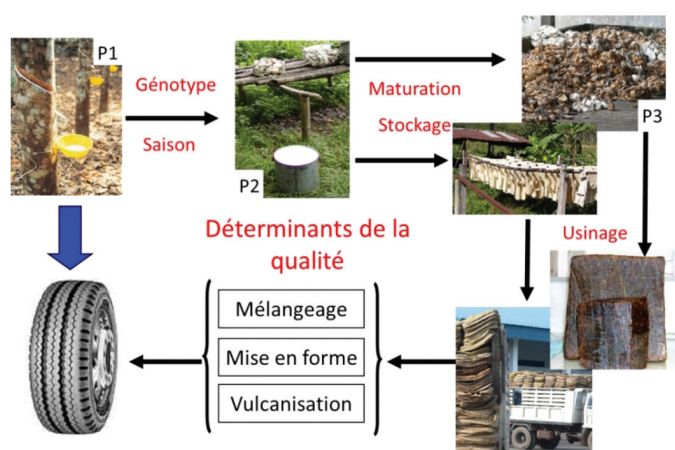


Figure 2 - Le long chemin de l'arbre au pneumatique, avec un aperçu des principaux facteurs ou déterminants pouvant impacter la qualité du caoutchouc naturel.

caoutchouc naturel : la biosynthèse du polymère par l'arbre et la maturation post-récolte. Ces deux phénomènes font encore l'objet de recherches académiques car leurs mécanismes détaillés restent mal connus, et leur connaissance pourrait aider à une meilleure maîtrise de la variabilité de la matière première évoquée précédemment.

Biosynthèse

Le poly(*cis*-1,4-isoprène) appartient à la famille des isoprénoides qui contient plus de 55 000 composés dérivés de métabolites primaires ou secondaires [9]. Sa biosynthèse se fait en plusieurs étapes : (i) la biosynthèse du monomère isopentényl diphosphate (IPP) et de son isomère, le diméthylallyl diphosphate (DMAPP) ; (ii) la synthèse à partir de ces deux molécules d'un précurseur prényldiphosphate *trans* (2 à 4 unités isoprène) ; (iii) l'addition *cis* de plusieurs milliers d'IPP ; et (iv) la terminaison. L'IPP et le DMAPP ont pour origine métabolique le pyruvate, un produit de la glycolyse. Deux voies métaboliques décrivent le passage du pyruvate à l'IPP : la voie cytosolique dite mévalonate (MVA) et la voie plastidiale dite 2-C-méthyl-D-érythritol-4-phosphate (MEP). La voie MVA a la faveur de la plupart des auteurs pour la biosynthèse des IPP à la source du polyisoprène du latex d'hévéa [10], même si la distinction des deux voies est délicate [11]. Le précurseur *trans* est vraisemblablement le farnésyl diphosphate (3 unités isoprène) [12]. L'addition *cis* est assurée par un système enzymatique complexe nommé « rubber transférase », dont les mécanismes catalytiques sont très peu connus. Les derniers travaux suggèrent la présence d'une association hétéromérique de plusieurs protéines : une *cis* prényltransférase (HRT1), une protéine de régulation (HRBP), et une ou deux protéines connues pour être associées à la membrane de la particule de caoutchouc et à sa biosynthèse, la « rubber elongation factor » (REF) et la « small rubber particle protein » (SRPP) (*figure 3*) [13]. Peu de connaissance existe sur la terminaison du processus de polymérisation et sur la nature chimique des bouts de chaînes souvent décrits comme associés à des non-isoprènes (protéines en ω et lipides en α) [14]. Concernant la localisation cellulaire de la biosynthèse, la plupart des auteurs supposent qu'elle a lieu à la surface ou dans la membrane des particules de caoutchouc [15]. Toutefois, certains auteurs proposent une localisation de la biosynthèse au niveau des membranes des organelles qui culottent à l'ultracentrifugation (essentiellement les lutoïdes) [16].

D'un point de vue chimique, la biosynthèse du caoutchouc naturel ressemble à un mécanisme (pseudo)cationique [17].

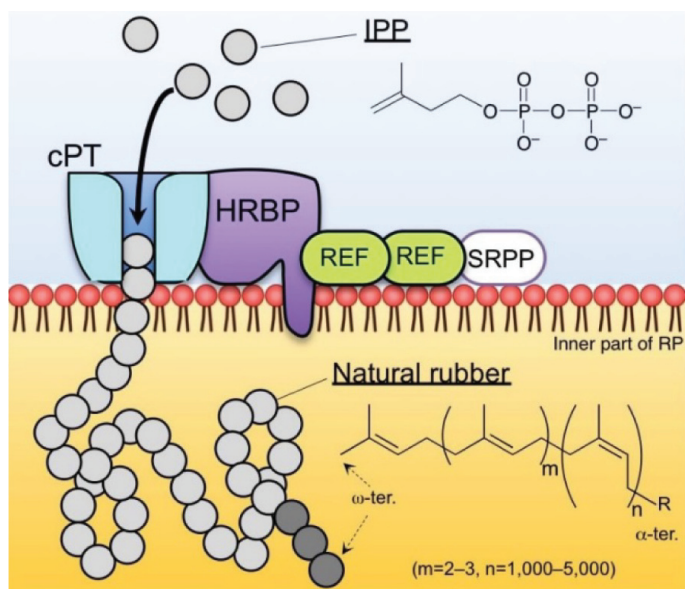


Figure 3 - Schéma de la biosynthèse du caoutchouc naturel sur les particules de caoutchouc (RP) du latex d'*Hevea brasiliensis* (reproduit de [13], CC-BY).

Divers essais ont d'ailleurs été réalisés pour mimer sa biosynthèse par une polymérisation cationique. Les résultats les plus prometteurs ont été obtenus par polymérisation en émulsion, avec toutefois une microstructure 1,4-*trans* [18].

Maturation

La plupart du latex d'hévéa récolté est transformé et vendu sous la forme de caoutchouc sec de grade TSR 10 ou 20 (« technically specified rubber ») [7]. Ce grade est majoritairement produit à partir de coagulums de latex naturel formés dans la tasse de récolte après la saignée. Ces coagulums subissent une période de maturation post-récolte variable dans sa durée (plusieurs jours à plusieurs semaines) et dans ses conditions (conditions de coagulation, forme et lieu de stockage, température, humidité, aération) avant d'être transformés industriellement en caoutchouc sec (figure 2). Même s'il existe peu de travaux sur cette étape, différents facteurs importants ont été identifiés. L'hétérogénéité verticale des conditions physico-chimiques (température, humidité, pression O_2) au sein d'une pile de stockage de coagulums de 3 m de haut (figure 2, photo P3) a été décrite et mise en regard d'un gradient de propriétés du caoutchouc obtenu à partir de coagulums prélevés à différentes hauteurs de la pile. Une corrélation positive a été observée entre la quantité initiale de microorganismes dans le latex au cours de la maturation et la vitesse de diminution du PRI (« plasticity retention index ») – un indicateur de résistance à la thermo-oxydation du caoutchouc sec obtenu [19]. L'aération des coagulums stockés influence l'équilibre entre les flores microbiennes aérobies et anaérobies [20], et régule aussi l'influx d'oxygène qui peut participer aux phénomènes chimiques oxydatifs influençant les propriétés physiques du matériau. Le mode de coagulation est aussi important. La coagulation peut être soit naturelle, soit provoquée par l'ajout d'une solution d'acide par le saigneur qui préfère une coagulation rapide. La quantité et la nature de l'acide (formique, acétique, sulfurique...) peuvent avoir des conséquences sur les mécanismes de la maturation et sur la qualité finale du produit. Enfin, on peut citer un dernier facteur qui est empiriquement connu pour influencer la qualité d'un caoutchouc issu de coagulums maturés : la quantité de sérum cytosolique restant dans le coagulum. L'essorage mécanique

précoce des coagulums avant ou en cours de stockage est connu pour améliorer les propriétés finales du caoutchouc.

Il existe une interaction forte entre les facteurs d'influence cités ci-dessus. Ils doivent donc être pris en compte ensemble pour comprendre les mécanismes complexes de la maturation. Ce champ d'étude essentiel pour la maîtrise de la variabilité du caoutchouc naturel est encore trop peu exploré.

De la particule de caoutchouc à la structure du caoutchouc naturel

La particule de caoutchouc

Le latex est un milieu très complexe qui renferme les particules de caoutchouc (20 à 45 %), les lutoïdes (10 à 20 %) et les particules de Frey-Wissling (≈ 5 %) dispersées dans une phase aqueuse ou sérum (55 à 65 %) (figure 1C) [21]. Les particules de caoutchouc sont sphériques et micrométriques et représentent 90 % de la masse du latex sec [1]. Elles sont généralement décrites comme un cœur hydrophobe de poly(*cis*-1,4-isoprène) entouré d'une membrane formée principalement de lipides et protéines (figure 1D). De même que l'ontogenèse des particules de caoutchouc reste obscure, de façon inexplicquée, leur distribution de tailles est bimodale avec des particules larges (diamètre 0,4 à 1,0 μm) et des petites (diamètre 0,1 à 0,4 μm). Deux protéines sont très abondantes sur la surface des particules : la « rubber elongation factor » (REF) et la « small rubber particle protein » (SRPP), qui sont principalement localisées à la surface des particules larges et petites, respectivement [22-23]. Tandis que les petites particules contiendraient majoritairement des chaînes longues de polyisoprène, les particules larges renfermeraient surtout des chaînes courtes [24]. La structure de la membrane de la particule de caoutchouc est sujette à controverse. Les auteurs s'accordent sur la présence d'une monocouche lipidique où les chaînes aliphatiques hydrophobes des lipides pointent du côté du cœur de polyisoprène, mais différents mécanismes d'interactions protéines-lipides ont été proposés. Tandis que le modèle dit « couche mixte » propose une monocouche mixte de protéines et lipides de 20 nm d'épaisseur [25], deux autres études suggèrent des organisations dites « couches superposées » où l'épaisseur de la biomembrane est estimée à 3-4 nm. Cornish *et coll.* proposent un cœur de polymère en contact avec les chaînes aliphatiques des lipides et des têtes polaires lipidiques interagissant avec une couche de protéines qui est en contact avec le sérum C [26]. À l'inverse, Rochette *et coll.* suggèrent un cœur de polymère en contact avec une couche de protéines dans laquelle s'enchaînent les chaînes aliphatiques des lipides [27]. Dans cette configuration, les têtes polaires des lipides pointent vers l'extérieur et sont en contact avec le sérum C. Une approche originale utilisant des monocouches de lipides à l'interface eau/air comme mime d'interface membrane/polyisoprène a permis d'apporter des éléments de réponse quant aux interactions qui ont lieu entre les deux protéines principales REF et SRPP et des monocouches de lipides synthétiques [28] ou de lipides natifs du latex [29] par différentes techniques biophysiques⁽¹⁾. REF et SRPP interagissent très fortement avec les lipides neutres. Une forte insertion de REF est observée associée à un changement de sa structure secondaire et à une forte agrégation au contact des lipides neutres. En revanche, SRPP ne change pas de structure et interagit plus en surface du lipide. L'agrégation de REF au contact des lipides neutres et les différences d'interactions entre SRPP et REF vis-à-vis des différents types de lipides pourraient jouer un rôle

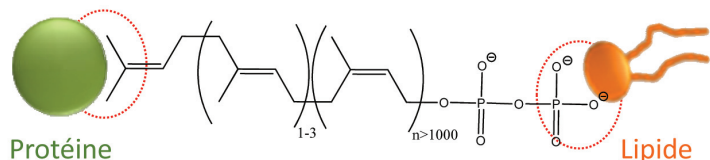


Figure 4 - Structure du polyisoprène bifonctionnel modèle dans le caoutchouc naturel proposé par Tanaka *et coll.* [14].

dans l'agrégation des particules de caoutchouc et les interactions polyisoprène/protéines/lipides au sein du caoutchouc sec.

Récemment, grâce à une technique d'imagerie de fluorescence à très haute résolution spatiale⁽²⁾, Wu *et coll.* ont mis en évidence une couche mixte composée de lipides et protéines qui tendent à ségréger après séchage du film en formant des agrégats de 300 nm de diamètre qui interagissent avec les chaînes de polyisoprène [30]. Cette question du devenir des particules de caoutchouc lors de la transition de l'état de suspension liquide (latex) à l'état sec (caoutchouc naturel) est cruciale pour une meilleure maîtrise de la qualité du caoutchouc naturel. Cette transition impliquant la coagulation irréversible des particules de caoutchouc, une compréhension complète de la structure/composition des particules à l'état latex sera nécessaire.

La structure du caoutchouc naturel

Les spécificités structurales du caoutchouc naturel sont : (i) un polyisoprène (PI) de configuration *cis* à quasi 100 % à bouts de chaînes fonctionnalisés (*figure 4*) ; (ii) des masses molaires très élevées (plusieurs milliers de monomères) ; et (iii) une aptitude des chaînes de PI à l'autoassemblage pour former des agrégats ou gels. Les bouts de chaînes fonctionnalisés seraient en grande partie responsables de la présence d'autoassemblages (agrégats ou gels) persistant dans un très bon solvant du poly(1,4-*cis*-isoprène) [14, 31].

La maîtrise et le contrôle de la variabilité de la biomasse reste un défi économique important quelle que soit la filière de production envisagée pour alimenter en intrants un processus industriel. Dans le cas du caoutchouc naturel, le challenge académique reste, encore aujourd'hui, de mieux comprendre sa dynamique de structuration et les liens entre cette structure et certaines de ses propriétés. Une des étapes clé sera une compréhension complète de la structure/composition des particules à l'état latex. Mais au-delà de cette complexité structurale et mécanistique, il faut également considérer les aspects socioéconomiques. Les premières opérations post-récoltes sont assurées par des petits planteurs et des intermédiaires et il est important de comprendre de manière détaillée ce qui motive leurs décisions en termes d'itinéraires techniques pour pouvoir mettre en œuvre une éventuelle recommandation de changement de pratiques issue du monde scientifique.

⁽¹⁾ PM-IRRAS (« polarization modulated-infrared reflection adsorption spectroscopy »), ellipsométrie, BAM (« Brewster angle microscopy »).

⁽²⁾ STORM (« stochastic optical reconstruction microscopy »).

[1] Vaysse L., Bonfils F., Sainte Beuve J., Cartault M., *Natural Rubber*, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski, M. Möller (eds), Elsevier, **2012**, p. 281-293.

[2] Serier J.-B., *Histoire du caoutchouc*, Éditions Desjonquères, **1993**.

[3] *Natural Rubber Science and Technology*, A.D. Roberts (ed.), Oxford University Press, **1988**.

[4] Mark J., Erman B., Eich F., *The Science and Technology of Rubber*, 3rd ed., Elsevier Academic Press, **2005**.

[5] Jacob J.-L., d'Auzac J., Prévôt J.-C., Serier J.-B., Une usine à caoutchouc naturel : l'hévéa, *La Recherche*, **1995**, 26, p. 538.

[6] Jones K.P., The paradoxical nature of natural rubber, *Kaut. Gummi Kunst.*, **2000**, 53, p. 735.

[7] Babu P.S.S., Gopalakrishnan K.S., Jacob J., Technically specified rubber, in *Natural Rubber: Agronomy and Crop Processing*, P.J. George, C.K. Jacob (eds), Rubber Research Institut of India, **2000**, p. 434-452.

[8] van Beilen J.B., Poirier Y., Guayule and Russian dandelion as alternative sources of natural rubber, *Crit. Rev. Biotechnol.*, **2007**, 27, p. 217.

[9] Frank A., Groll M., The methylerythritol phosphate pathway to isoprenoids, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, p. 5675.

[10] Lau N.-S. *et al.*, The rubber tree genome shows expansion of gene family associated with rubber biosynthesis, *Sci. Rep.*, **2016**, 6, art. 28594.

[11] Lipko A., Swiezewska E., Isoprenoid generating systems in plants: a handy toolbox how to assess contribution of the mevalonate and methylerythritol phosphate pathways to the biosynthetic process, *Prog. Lipid Res.*, **2016**, 63, p. 70.

[12] Venkatachalam P., Geetha N., Thulaseedharan A., Sahi S.V., Molecular cloning and characterization of an intronless farnesyl diphosphate synthase (FDP) gene from Indian rubber clone (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg. RR1105): a gene involved in isoprenoid biosynthesis, *Gene Rep.*, **2016**, 4, p. 153.

[13] Yamashita S. *et al.*, Identification and reconstitution of the rubber biosynthetic machinery on rubber particles from *Hevea brasiliensis*, *eLife*, **2016**, art. 5:e19022.

[14] Tanaka Y., Tarachiwin L., Recent advances in structural characterization of natural rubber, *Rubb. Chem. Technol.*, **2009**, 82, p. 283.

[15] Oh S.K. *et al.*, Isolation, characterization, and functional analysis of a novel cDNA clone encoding a small rubber particle protein from *Hevea brasiliensis*, *J. Biol. Chem.*, **1999**, 274, p. 17132.

[16] Wititsuwannakul D., Rattanapittayoporn A., Koyama T., Wititsuwannakul R., Involvement of *Hevea* latex organelle membrane proteins in the rubber biosynthesis activity and regulatory function, *Macromol. Biosci.*, **2004**, 4, p. 314.

[17] Ouardad S. *et al.*, Bio-inspired cationic polymerization of isoprene and analogues: state-of-the-art, *Polym. Int.*, **2012**, 61, p. 149.

[18] Vasilenko I.V. *et al.*, A catalyst platform for unique cationic (co)polymerization in aqueous emulsion, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 12728.

[19] Intapun J., Sainte Beuve J., Bonfils F., Tanrattanakul V., Dubreucq E., Vaysse L., Effect of microorganisms during the initial coagulum maturation of *Hevea* natural rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 118, p. 1341.

[20] Salomez M., Subileau M., Intapun J., Bonfils F., Sainte Beuve J., Vaysse L., Dubreucq E., Microorganisms in latex and natural rubber coagula of *Hevea brasiliensis* and their impact on rubber composition, structure and properties, *J. Appl. Microbiol.*, **2014**, 117, p. 921.

[21] *Physiology of Rubber Tree Latex: The Laticiferous Cell and Latex, a Model of Cytoplasm*, J. d'Auzac, J.-L. Jacob, H. Chrestin (eds), CRC Press, **1989**.

[22] Wood D.F., Cornish K., Microstructure of purified rubber particles, *Int. J. Plant Sci.*, **2000**, 161, p. 435.

[23] Singh A.P., Wi S.G., Chung G.C., Kim Y.S., Kang H., The micromorphology and protein characterization of rubber particles in *Ficus carica*, *Ficus benghalensis* and *Hevea brasiliensis*, *J. Exp. Bot.*, **2003**, 54, p. 985.

[24] Tarachiwin L., Sakdapipanch J.T., Tanaka Y., Relationship between particle size and molecular weight of rubber from *Hevea brasiliensis*, *Rubb. Chem. Technol.*, **2005**, 78, p. 694.

[25] Nawamawat K. *et al.*, Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex particles, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2011**, 390, p. 157.

[26] Cornish K., Wood D.F., Windle J.J., Rubber particles from four different species, examined by transmission electron microscopy and electron-paramagnetic-resonance spin labeling, are found to consist of a homogeneous rubber core enclosed by a contiguous, monolayer biomembrane, *Planta*, **1999**, 210, p. 85.

[27] Rochette C.N. *et al.*, Shell structure of natural rubber particles: evidence of chemical stratification by electrokinetics and cryo-TEM, *Langmuir*, **2013**, 29, p. 14655.

[28] Berthelot K., Lecomte S., Estevez Y., Zhendre V., Henry S., Thévenot J., Dufourc E.J., Alves I.D., Peruch F., Rubber particle proteins, HbREF and HbSRPP, show different interactions with model membranes, *Biochem. Biophys. Acta*, **2014**, 1838, p. 287.

[29] Wadeesirak K., Castano S., Berthelot K., Vaysse L., Bonfils F., Peruch F., Rattanaporn K., Liengprayoon S., Lecomte S., Bottier C., Rubber particle proteins REF1 and SRPP1 interact differently with native lipids extracted from *Hevea brasiliensis* latex, *Biochim. Biophys. Acta*, **2017**, 1859, p. 201.

[30] Wu J. *et al.*, Super-resolution fluorescence imaging of spatial organization of proteins and lipids in natural rubber, *Biomacromolecules*, **2017**, 18, p. 1705.

[31] Rolere S., Bottier S., Vaysse L., Sainte Beuve J., Bonfils F., Characterisation of macrogel composition from industrial natural rubber samples: influence of proteins on the macrogel crosslink density, *Express Polym. Lett.*, **2016**, 10, p. 408.

Céline BOTTIER et Laurent VAYSSE,

chercheurs au CIRAD, UMR IATE (Ingénierie des Agropolymères et Technologies Émergentes UMR 1208, CIRAD/INRA/Univ. de Montpellier/Montpellier SupAgro), Bangkok, Thaïlande.

Sophie LECOMTE,

directrice de recherche au CNRS, directrice de l'Institut de Chimie et Biologie des Membranes et des Nano-objets (CBMN), UMR 5248, CNRS/Univ. de Bordeaux/Bordeaux INP.

Frédéric PERUCH,

directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), UMR 5629, CNRS/Univ. de Bordeaux/Bordeaux INP/ENSCBP.

Jérôme SAINTE BEUVE et Frédéric BONFILS*,

chercheurs au CIRAD, UMR IATE, Montpellier. Jérôme SAINTE BEUVE est le directeur adjoint de l'UMR IATE, correspondant de la filière hévéa au CIRAD.

* frederic.bonfils@cirad.fr