

杜仲胶与合成反式-1, 4-聚异戊二烯等温结晶行为的对比研究

刘 奇, 于 欢, 杨 凤*, 方庆红

(沈阳化工大学, 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:首先通过红外光谱(IR)、核磁共振($^1\text{H-NMR}$)和凝胶渗透色谱(GPC)对所选用的杜仲胶(EUG)和合成反式-1, 4-聚异戊二烯(TPI)进行了微观结构分析, 进而采用差示扫描量热法(DSC)和偏光显微镜(POM)对EUG和TPI的等温结晶行为进行了对比研究, 重点讨论了二者链化学组成和微观结构的不同对二者等温结晶行为的影响。Avrami 方程分析 DSC 数据结果及 POM 观察结果显示, EUG 和 TPI 的成核方式和生长机理各不相同。EUG 主要为均相成核, 而 TPI 则为异相成核。EUG 的等温结晶行为对温度有着更高的敏感性。EUG 的结晶活化能(147.2 kJ/mol)大于 TPI 的(114.8 kJ/mol)。在 37℃ 下熔体等温结晶, EUG 所得主要为 β 球晶, 而 TPI 为 α 和 β 两种球晶并存, 且 TPI 中引发剂残渣等灰分的异相成核作用导致很早就发生了球晶间的相互碰撞。

关键词:等温结晶行为; 差示扫描量热法; 偏光显微镜; 杜仲胶; 合成反式-1, 4-聚异戊二烯

引言

中国是世界上最大的橡胶消费国, 橡胶消耗量已连续 12 年居世界首位。由于受地理区域的影响, 我国三叶天然橡胶的自给率不足 20%, 2013 年三叶天然橡胶进口量已经突破 400 万吨, 作为重要战略资源的天然橡胶的短缺已然成为制约我国橡胶工业发展的“瓶颈”^[1,2]。另一方面, 随着近年来全球面临石油资源逐步枯竭和环境对非化石资源的迫切需求, 世界各国纷纷把开发生物橡胶资源放在重要位置, 全球领先的橡胶制造企业和轮胎制造商都在积极开发生物橡胶及生物基橡胶单体^[3]。在此背景下, 开发我国特有的杜仲胶作为第二天然橡胶资源是应对国际国内形式的最为有效的途径, 对实现我国橡胶工业的可持续绿色发展具有重要的战略价值。杜仲胶是三叶天然橡胶的同分异构体-反式聚异戊二烯。近年来, 杜仲胶的提取、改性和应用开发研究等方面已取得了很大的进展^[4~12]。杜仲胶特有的柔性链、具有双键、链有序的分子结构特点赋予其硫化胶具有高耐磨、高抗撕裂、优异耐疲劳、抗湿滑、动态滞后小等优点, 在绿色轮胎、阻尼材料等方面具有广阔的应用前景。此外, 杜仲胶天然无毒, 熔点适当, 在医疗器械和生物材料方面也具有潜在的应用价值^[13~16]。

众所周知, 结晶高聚物的物理、化学、力学性能很大程度上依赖于高聚物的聚集态结构, 如结晶度、晶体结构等。由于杜仲胶易结晶, 所以早期有关于其结晶动力学、晶体结构和结晶现象的详细研究^[17~24]。但有关天然杜仲胶和合成反式-1, 4-聚异戊二烯的结晶行为的对比研究较少^[25,26]。本文从分子量、链规整性、合成机理等方面讨论了天然杜仲胶和合成反式-1, 4-聚异戊二烯的等温结晶行为的差异。

1 实验部分

1.1 原材料

TPI, 青岛科技大学方泰材料工程有限公司产品, 灰分含量为 0.3% (wt); EUG, 安康禾烨生物工程有限公司产品, 灰分含量为零。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.12.008

收稿: 2014-12-03; 修回: 2015-06-11;

作者简介: 刘奇(1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事天然杜仲胶改性研究;

* 通讯联系人, E-mail: yf18231@163.com.

1.2 EUG 和 TPI 的结构表征测试

使用 Bruker 公司 Vertex-70 光谱仪和美国 VARIAN 公司的 UNITY300 型核磁共振仪分别进行试样的红外和¹H-NMR 测试。GPC 测试采用英国 Polymer 公司生产的 PL-220 型凝胶渗透色谱仪测定,测试温度为 135℃,采用溶剂为三氯苯(TCB)。

EUG 和 TPI 中反式-1,4 结构的含量计算公式为^[27]:

$$trans-1,4 = \frac{A_{1.62\sim1.56}(A_{5.15\sim4.85} - 2A_{5.8\sim5.6})}{A_{1.62\sim1.56} + A_{1.68\sim1.64}} \times 100\%$$

(1)

式中: $A_{1.62\sim1.56}$ 为反式-1,4 结构中 与双键相连的甲基的吸收峰面积;

$A_{1.68\sim1.64}$ 为顺式-1,4 结构中 与双键相连的甲基的吸收峰面积;

$A_{5.15\sim4.85}$ 为 1,4 结构中双键碳上 不饱和质子吸收峰和 1,2 结构中双键上亚甲基质子吸收峰的峰面积;

$A_{5.8\sim5.6}$ 为 1,2 结构中双键上 次甲基质子吸收峰的峰面积。

1.3 DSC 测试

DSC 测试采用 Perkin-Elmer-7 热分析仪,N₂ 气氛。将样品以 10℃/min 从室温升至 90℃,恒温 5min,以消除热历史;然后以 80℃/min 快速降温至指定温度进行等温结晶,以 10℃/min 从室温升至 90℃进行二次升温,记录热流速率随时间的变化。实验设定 EUG 和 TPI 的等温结晶温度分别为 28℃、31℃、34℃、37℃、40℃和 33℃、35.5℃、38℃、40.5℃、43℃。

1.4 偏光显微镜观察

偏光显微镜(POM)观察在配备 KER 3100-08SX 型精密恒温工作台的 BK-POL 上进行,放大倍数为 400 倍。实验过程为:将样品放置在热台上,加热至 90℃使样品熔融,待样品完全熔融后自然降温至 37℃,恒温观察并拍摄球晶的生长情况。

2 结果与讨论

2.1 EUG 和 TPI 的微观结构对比

EUG 与合成的反式-1,4-聚异戊二烯 TPI 的主要化学组成和结构基本相同,为反式-1,4-聚异戊二烯。但如同天然橡胶 NR 和合成异戊胶 PI 一样,由于生产原理及工艺的不同,二者反式-1,4 结构单元含量、分子量及其分布、分子链化学组成等方面存在着差异,这就可导致其宏观性能差别很大。因此,本文首先通过 IR、¹H-NMR 和 GPC 等手段对本研究中所用的 EUG 和 TPI 的化学组成、分子量及其分布、反式-1,4 结构含量等进行了分析,进而考察了这些微观结构上的不同对 EUG 和 TPI 在等温结晶过程中的影响。

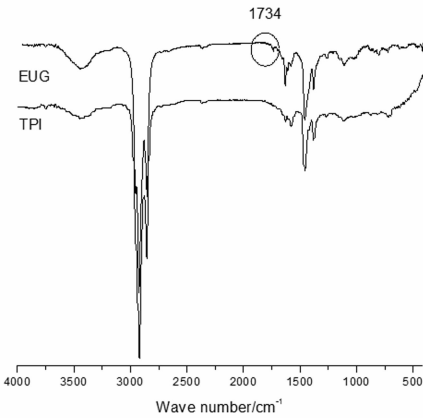


图 1 EUG 和 TPI 的红外光谱图
Figure 1 Infrared spectra of EUG and TPI

图 1 为 EUG 和 TPI 的红外光谱对比。对比二者的红外光谱吸收峰,有二处存在不同之处:(1)EUG 在 1734cm^{-1} 处存在羰基的特征吸收峰,而 TPI 在 1734cm^{-1} 处并未产生吸收峰,说明生物合成的天然杜仲胶分子链中的确存在亲水性的羰基,证实了文献中报道的天然杜仲胶是以酯基封端的说法^[21];(2)EUG 在 $875\text{cm}^{-1}\sim 465\text{cm}^{-1}$ 处出现的几个较弱的吸收峰,根据文献^[28],这些吸收峰为与杜仲胶链段微观有序性相关的特征吸收峰。而在 TPI 中,相应位置仅在 717cm^{-1} 附近出现了吸收峰。说明在相同的制样过程中,二者分子链排列有序程度并不相同。极性酯基的存在会影响球晶的生长和结晶的完善程度。

图 2 为 EUG 和 TPI 的¹H-NMR 测试结果。根据¹H-NMR 谱图可以计算得到 EUG 和 TPI 中顺式、反式-1,4 结构的含量^[18]。计算 EUG 的反式-1,4 结构含量为 98.9%,顺式-1,4 结构的含量为 1.1%;而 TPI 的反式-1,4 结构的含量为 98.2%,顺式-1,4 结构的含量为 1.5%,EUG 的反式-1,4 结构的含量稍稍高于 TPI。

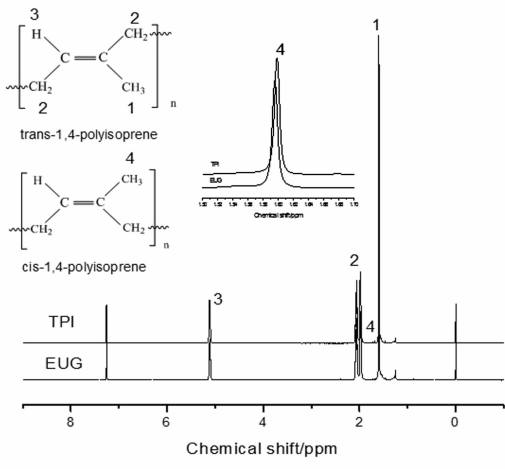


图 2 EUG 和 TPI 的¹H-NMR 谱图
Figure 2 ¹H-NMR spectras of EUG and TPI

图 3 为本研究所采用的 EUG 和 TPI 的 GPC 测试曲线,测得 EUG 的数均分子量为 $\overline{M}_n = 1.7 \times 10^4$,分子量分布指数 $\text{PD} = 2.41$,TPI 的数均分子量为 $\overline{M}_n = 2.7 \times 10^4$,分子量分布指数 $\text{PD} = 2.82$ 。TPI 的分子量虽然略大于 EUG 的,但两者分子量处于同一数量级。TPI 的分子量分布略宽于 EUG,这一差异会对二者的结晶行为以及机械性能产生较大的影响。

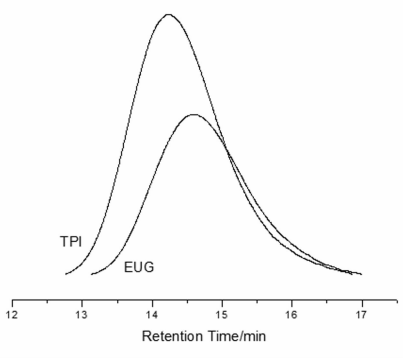


图 3 EUG 和 TPI 的 GPC 测试曲线
Figure 3 GPC test curves of EUG and TPI

2.2 EUG 和 TPI 的等温结晶过程

一般来讲,结晶性聚合物在从熔点(T_m)到玻璃化温度(T_g)区间的任何一个温度下都可以发生结晶,

最大结晶速率的温度介于二者之间^[29,30]。EUG 和 TPI 至少存在两种确定的晶型,一般低温利于 β 晶型的生长,而高温利于 α 晶型的生长^[21]。根据本实验的 DSC 结果,从 EUG 和 TPI 的二次升温过程中(见图 4),EUG 的 α 晶和 β 晶的熔点分别为 51.2℃和 43.5℃,而 TPI 的 α 晶和 β 晶的熔点则分别为 51.9℃和 59.4℃。EUG 的 T_g 在 $-60^{\circ}\text{C}\sim-70^{\circ}\text{C}$ 的范围内^[28],TPI 的 T_g 为 -53°C ^[20]。鉴于 TPI 的熔点高于 EUG,并结合 DSC 实验实践,选择 EUG 和 TPI 的等温结晶温度分别为 28℃、31℃、34℃、37℃、40℃和 33℃、35.5℃、38℃、40.5℃、43℃。图 5 是 EUG 和 TPI 在不同温度下等温结晶的 DSC 曲线。从图中可以看出,随着结晶温度的提高,EUG 和 TPI 的结晶放热峰都明显右移,同时峰形越来越弥散。这符合聚合物等温结晶的一般规律,随着结晶温度的升高,分子链运动能力增强,难以成核且成核速率减慢,结晶开始的时间延长;且随着结晶温度的升高,过冷度减小,结晶速率下降,结晶峰宽化。相对于 TPI 在较高结晶温度下(40.5℃和 43℃)依然出现了虽弥散但仍明显的结晶峰,EUG 在相对较低的结晶温度下(37℃和 40℃)的结晶峰的峰型更为平坦,说明与 TPI 相比,EUG 的结晶行为对温度的依赖性更为明显。

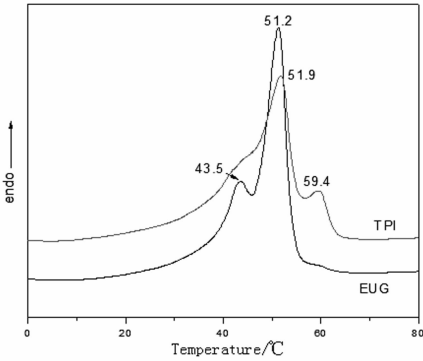


图 4 EUG 和 TPI 的 DSC 二次升温曲线
Figure 4 DSC heating curves of EUG and TPI.

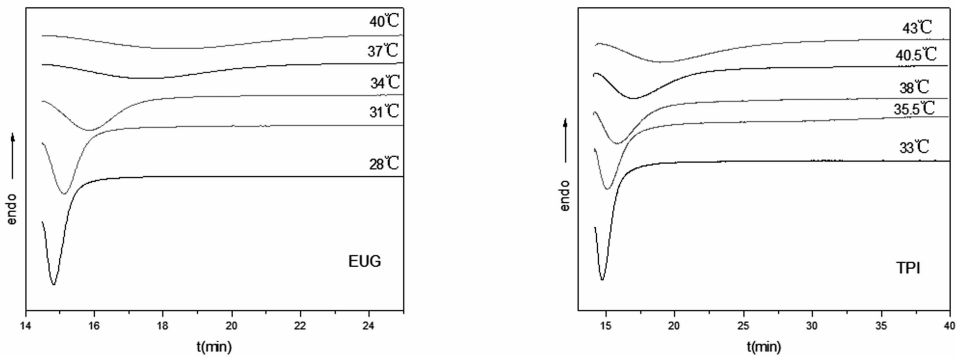


图 5 EUG 和 TPI 在不同温度下等温结晶的 DSC 曲线
Figure 5 DSC thermograms of isothermal crystallization of EUG and TPI at different temperature

2.3 EUG 和 TPI 的等温结晶动力学参数

高聚物的等温结晶行为常常采用 Avrami 方程描述。根据在一定温度下等温结晶过程中结晶焓(H)随时间的变化,可得到 t 时刻的相对结晶度 X_t :

$$X(t) = X_c(t)/X_c(\infty) = \int_0^t [(dH/dt)/dt] / \int_0^\infty [(dH/dt)/dt]$$

(2)

式中 $X_c(t)$, $X_c(\infty)$ —结晶时间为 t 及无限大时的绝对结晶度; $X_c(t)$ — t 时刻的相对结晶度; dH/dt — t 时刻结晶热流速率。

根据 Avrami 方程：

$$1 - X(t) = \exp[-K(T)t^n]$$

(3)

两边取对数可得：

$$\ln\{-\ln[1 - X(t)]\} = n\ln t + \ln K(T)$$

(4)

式中 $K(T)$ 是温度 T 时的结晶速率常数, n 为 Avrami 指数, 与成核机理和晶体生长方式有关。

图 6 为 EUG 和 TPI 的 $X(t) \sim t$ 曲线, 表示 EUG 和 TPI 在等温结晶过程中的相对结晶度随时间的变化关系。图 7 为 EUG 和 TPI 的 $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ 与 $\ln t$ 的关系曲线。EUG 在较低温度下(28、31 和 34℃)等温结晶时, 结晶前期呈现很好的线性关系, 后期则有偏离。这种偏离是由于生长过程中球晶和球晶相互碰撞而导致的二次结晶现象所致。而当结晶温度相对较高时(37 和 40℃), 则没有二次结晶现象的发生, 整个 $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ 与 $\ln t$ 的关系曲线呈现很好的线性关系。对于 TPI 而言, 所有结晶温度下后期都有偏离线性的现象。这一结果再次说明温度对 EUG 等温结晶过程的影响要比对 TPI 更显著。随着结晶温度的提高, EUG 的成核速率和晶体生长速率下降得更显著, 结合均相成核, 晶体数量明显减少, 因此不易发生晶体间的碰撞, 二次结晶现象不明显。

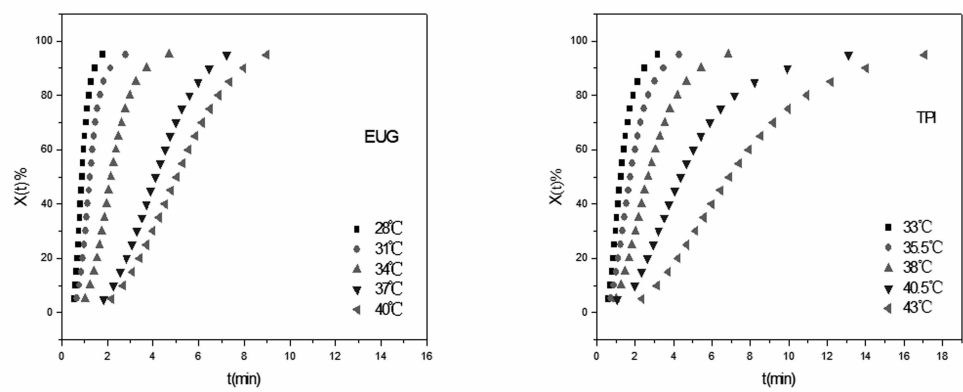


图 6 EUG 和 TPI 不同温度下的 $X(t) \sim t$ 曲线

Figure 6 Development of relative degree of crystallization with crystallization time for isothermal crystallization of EUG and TPI at different crystallization temperatures

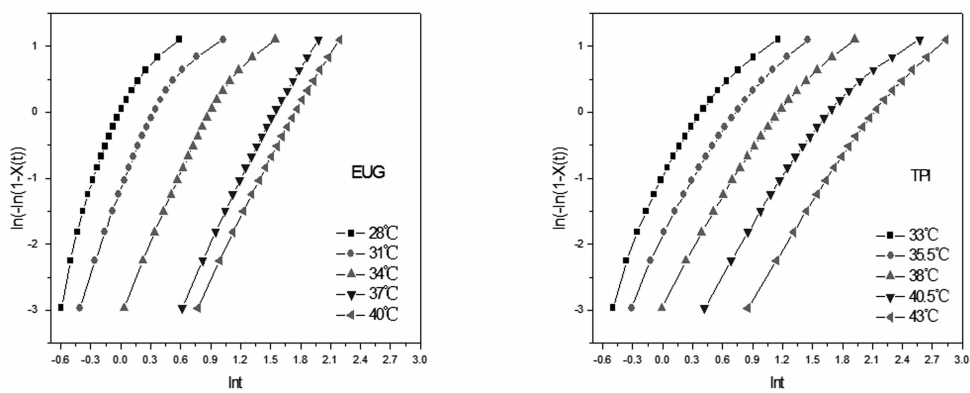


图 7 EUG 和 TPI 的 $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ 与 $\ln t$ 的关系曲线

Figure 7 Plot of $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ versus $\ln t$ for isothermal crystallization of EUG and TPI at different indicated temperatures

由于 EUG 和 TPI 体系中都有二次结晶现象的发生, 所以对图 3 的曲线中的线性部分进行线性拟合, 求得 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 $K(T)$ (见表 1)。此外, 结晶完成 50% 的时间 $t_{1/2}$ 也列于表 1。

表 1 EUG 和 TPI 的等温结晶的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for isothermal crystallization of EUG and TPI

样品	$T_c/^{\circ}\text{C}$	n	$K(T)/\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}/\text{min}$
EUG	28	3.95	0.98	0.9
	31	3.53	0.30	1.2
	34	3.15	0.06	2.2
	37	3.02	0.01	4.1
	40	3.00	0.01	5.0
TPI	33	2.68	0.35	1.3
	35.5	2.43	0.17	1.8
	38	2.27	0.07	2.7
	40.5	2.13	0.03	4.4
	43	2.19	0.01	6.9

Avrami 指数 n 与结晶过程中的成核机理和晶体生长方式有关,其值等于成核过程的时间维数和晶体生长的空间维数之和。表 1 中,EUG 的 n 值在 3.0~4.0 范围内;而 TPI 的 n 值在 2.0~3.0 之间。可以认为,EUG 以均相成核为主,三维方向生长,而 TPI 以异相成核为主。结晶速率方面,EUG 和 TPI 的结晶速率常数 $K(T)$ 值都随着等温结晶温度的升高而逐步减小, $t_{1/2}$ 逐渐增大,即随着结晶温度升高,结晶速率下降。相比而言,随着等温结晶温度的升高,EUG 的 $K(T)$ 值急剧下降,当温度达到 37℃ 后, $K(T)$ 值平稳;而对于 TPI,随着等温结晶温度的升高, $K(T)$ 值降低幅度较平稳。上述结果也说明,EUG 的结晶行为要比 TPI 具有更高的温度敏感性。这不仅与二者的链规整性(反式-1,4 结构含量)有关,还与二者的分子量、化学组成及纯度有关。尽管本实验中所用 EUG 的分子量低于 TPI 的,链规整性也稍高于 TPI,但一方面,生物合成的 EUG 分子链是以酯基封端的^[21],这一化学组成差异决定了 EUG 的分子间作用力和熔体黏度要高于 TPI;另一方面,工业生产所得 TPI 中催化剂残渣等灰分含量为 0.3w%,这些灰分在其结晶过程中可以充当成核剂。综上,EUG 和 TPI 分子量及其分布、反式-1,4 结构单元含量、链化学组成、纯度不同,导致二者结晶行为对温度的敏感性不同。

2.4 EUG 和 TPI 的等温结晶活化能

结晶聚合物等温结晶活化能可以通过 Arrhenius 方程来求得:

$$K(T)^{\frac{1}{n}} = K_0 \exp(-\Delta E/RT_c)$$

(5)

式中 K_0 为与温度无关的前置因子; ΔE 是等温结晶活化能; R 为气体常数, $K(T)$ 是指温度为 T 时的结晶速率常数。由 $(1/n)\ln K(T)$ 对 $1/T_c$ 作图(见图 8),由直线的斜率求出 EUG 的结晶活化能为 $\Delta E=147.2\text{ kJ/mol}$,TPI 的活化能为 $\Delta E=114.8\text{ kJ/mol}$,EUG 的结晶活化能明显高于 TPI 的。这主要是 TPI 中含有异相成核剂的结果。

2.5 球晶生长过程观察

图 9a 和 b 分别为 EUG 和 TPI 在 37℃ 下等温结晶过程中球晶生长过程的 POM 照片。在本实验条件下,EUG 熔体结晶所得主要为黑十字消光球晶,即 β 晶(见图 9a)^[21]。而 TPI 则是 α 晶(树枝状球晶)和 β 晶(黑十字消光球晶)共存。对比 a 和 b 可以看出,一方面,EUG 体系成核晚(8min 40s 观察到晶体开始形成),且视野范围内球晶数量很少,基本可认为是均相成核;而 TPI 成核早(2min 40s 晶体已经开始形成),且晶核数量众多,大多数空间都被晶核所占据,可判断为异相成核。证实催化剂残渣等灰分确实发挥了成核剂的作用。另一方面,在所用的结晶温度 37℃ 下,EUG 球晶生长速率明显低于 TPI。在 19min 时观测到 EUG 的球晶直径为 200 μm ,26min 时球晶的直径为 370 μm ;而对于 TPI,9min 时观测到的球晶直径为 200 μm ,11min 时球晶的直径已经是 370 μm 。另外,对于 TPI 体系,由于球晶数量众多,且

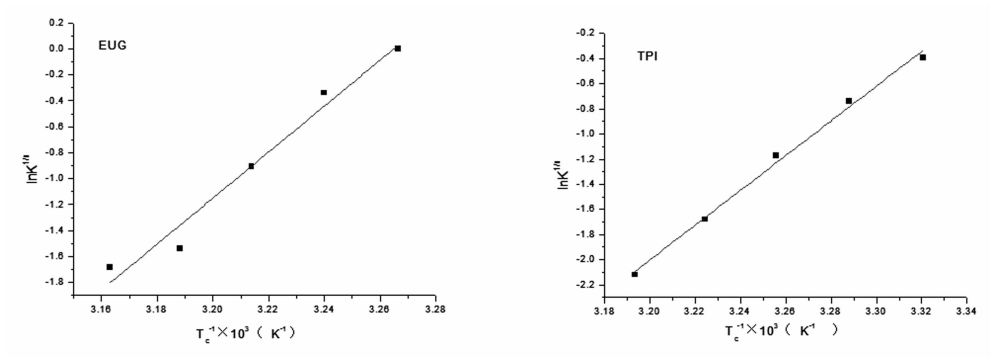


图 8 EUG 和 TPI 等温结晶的 $(1/n)\ln K(T) \sim 1/T_c$ 关系曲线

Figure 8 $(1/n)\ln K$ Versus $1/T_c$ for Avrami Parameter K deduced from isothermal crystallization of EUG and TPI

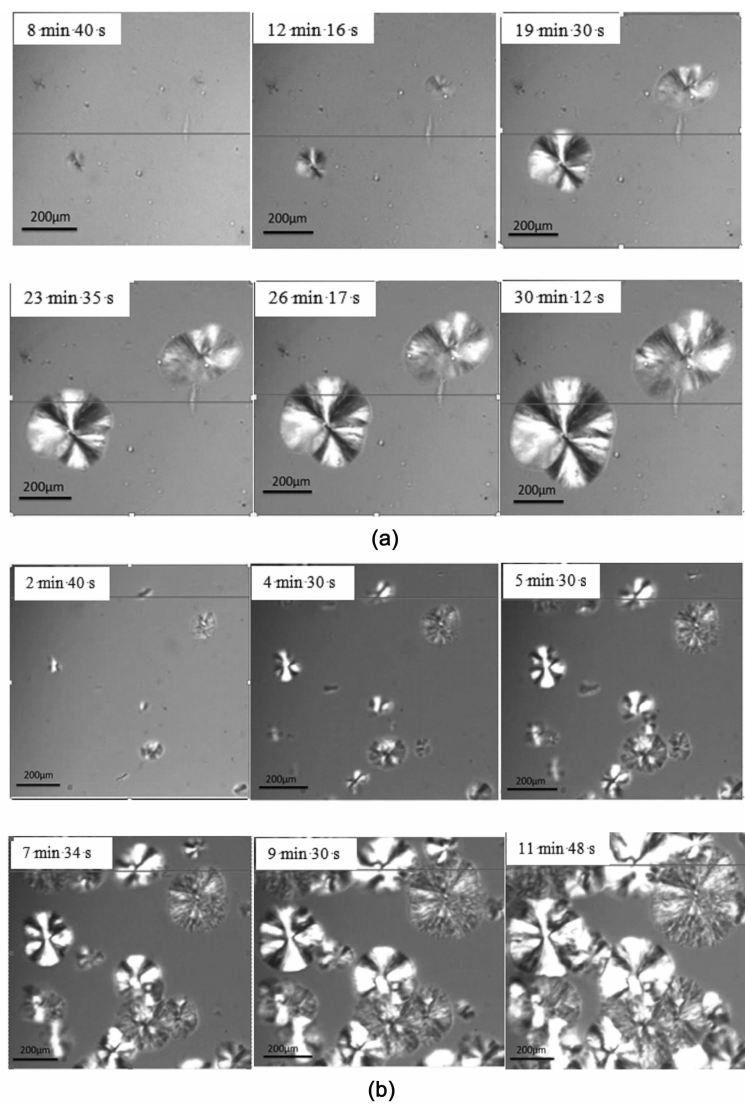


图 9 EUG(a)和 TPI(b)在 37℃下等温结晶过程中球晶生长过程的 POM 图片
Figure 9 POM pictures for isothermal crystallization of EUG (a) and TPI (b) at 37℃

生长速率很快,因此很早就开始出现球晶间的相互生碰撞。这一结果与前文的 DSC 结果相符。

综上所述,在影响 EUG 和 TPI 等温结晶行为的分子量、链规整性(反式-1,4-结构单元含量)、链化学组成和纯度几个要素中,纯度(异相成核剂的存在与否)的影响至关重要。

3 结 论

采用差示扫描量热法和偏光显微镜法对比研究了天然杜仲胶和合成反式-1,4-聚异戊二烯的等温结晶行为。天然杜仲胶与合成反式-1,4-聚异戊二烯在分子量、链规整性(反式-1,4-结构单元含量)、链化学组成、纯度等方面的差异导致了二者不同的等温结晶行为,尤其是纯度(异相成核剂)的影响至关重要。在等温结晶过程中,EUG 主要为均相成核,而 TPI 为异相成核;EUG 的等温结晶行为要比 TPI 具有更高的温度敏感性,在相对较低温度下等温结晶时,EUG 的结晶速率明显大于 TPI,而当结晶温度相对较高时,则二者的结晶速率差别不大;EUG 的结晶活化能(147.2 kJ/mol)明显大于 TPI 的(114.8 kJ/mol);在 37℃下熔体等温结晶,EUG 所得主要为 β 球晶,而 TPI 为 α 和 β 两种球晶并存,且 TPI 由于异相成核而导致很早就发生球晶间的相互碰撞。

参考文献:

- [1] Sa R N,Zhang J C,Zhang L Q. Polym Bull,2012,68:2021~2032.
- [2] 范德仁. 中国橡胶,2012,10:4~7.
- [3] 孙树泉,张继川,张立群等. 高分子通报,2013,4:42~50.
- [4] Zhang J C,Li X,Xue Z H,Yan R F. Int Symp Eucommiaulmoides,2007,1(1):123~125.
- [5] 朱峰,岳红,祖恩峰. 西安理工大学学报,2006,22(1):99~101.
- [6] 李良萍,李翔. 特种橡胶制品,2001,22(3):1~3.
- [7] Li Z G,Li C. Appl Mech Mater,2014,488:765~768.
- [8] 张学俊,周礼红. 贵州工业大学学报(自然科学版),2001,30(6):11~14.
- [9] 马柏林,梁淑芳. 天然产物研究与开发,1996,8(1):79~82.
- [10] 梁宁宁,王颖悟,夏琳等. 青岛科技大学学报(自然科学版),2014,35(4):383~386.
- [11] Zhang J C,Xue Z H. Polym. Bull. 2011,67:511~525.
- [12] Shao H F,Wang C X,Xiao P. Polym Bull,2013,70:2211~2221.
- [13] Yan R F. Int Symp Eucommiaulmoides,2007,1(1):34~37.
- [14] 傅玉成,连香姣. 橡胶工业,1993,40(4):247~248.
- [15] 傅玉成. 高分子材料科学与工程,1992,4:123~125.
- [16] 李学锋,阎晗,酆华兴. 塑料科技,1999,2:18~22.
- [17] Caturvedi P N. Pure Polym Macromol Chem,1987,188:421.
- [18] 姚薇,贺爱华,宋景社等. 合成橡胶工业,1996,19(5):287~289.
- [19] Sun X H,Ni X Y. J Appl Ploym Sci,2006,100:879~885.
- [20] 王雪林,赵志刚,薛兆弘等. 橡胶工业,1999,46(10):583~586.
- [21] Zhang J X,Xue Z H. Polym Testing,2011,30:753~759.
- [22] 张继川,薛兆弘,严瑞芳等. 高分子学报,2011,10(10):1105~1116.
- [23] Frederic C S,Piero S,Frank A B. Macromolecules,1991,24,4369~4315.
- [24] Michal G,Joseph C,Arthur E W. Macromolecules,1988,21,2079~2083.
- [25] Zhang J X,Xue Z H. Polym Testing,2011,30:753~759.
- [26] 王足远,卜少华,关敏. 化学分析计量,2013,(3):40~43.
- [27] Furomura S. Ruhber Chem Technol,1991,64(1):57~59.
- [28] 蒲文亮,唐颂超,张德震等. 高分子通报,2012,6:76~82.
- [29] David R B,Kooi-Ling L. Macromolecules,1983,16,1170~1175.
- [30] 严瑞芳,林传玲,吴志才等. 高分子学报,1995,2:206~210.

Comparative Study on Isothermal Crystallization Behaviors of Eucommia Ulmoide Gum and *trans*-1,4-Polyisoprene

LIU Qi, YU Huan, YANG Feng*, FANG Qing-hong

(School of Materials Science and Engineering Shen, Yang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The isothermal crystallization behaviors of natural eucommia ulmoides gum and synthetic *trans*-1, 4-polyisoprene were comparatively studied by means of DSC and POM. The results of DSC and POM indicated that EUG and TPI exhibited different nucleation and growth mechanism. EUG was mainly homogeneous nucleation, while TPI was heterogeneous nucleation. Isothermal crystallization behavior of EUG was more sensitive to temperature. When isothermally crystallized at a low temperature (28°C), the crystallization rate of EUG was significantly higher than that of TPI; while when isothermally crystallized at relative higher temperatures(31°C~43°C), the crystallization rate of EUG was less than that of TPI obviously. The crystallization activation energy of EUG (147.2kJ/mol) was higher than that of TPI (114.8kJ/mol). EUG formed mainly β spherulites and TPI was the α and β spherulites coexist when isothermal crystallization from melt at 37°C. In addition, the collision between spherulites appeared early for TPI due to the heterogeneous nucleation.

Key words: Isothermal crystallization behavior; DSC; POM; Ucommia ulmoide gum; *trans*-1, 4-Polyisoprene