

УДК 541.64:532.78

**КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИБЛОЧНЫХ
ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИД-ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДНЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

Годовский Ю. К., Волегова Н. А.

Калориметрическим методом исследовали кристаллизацию полиблочных полиариленсульфоноксид-полиэтиленоксидных блок-сополимеров. Установлено сильное влияние состава блок-сополимера на кинетику кристаллизации ПЭО: для блок-сополимеров с ПЭО ($M=40\,000$), так же как и для гомополимеров ПЭО, не наблюдается изменений режима кристаллизации, для блок-сополимеров с ПЭО меньшей ММ становится реально достижимыми переходы от режима кристаллизации II к режиму I в области малых и к режиму III в области больших переохлаждений. Переход от режима II к режиму III для ПЭО в блок-сополимерах имеет некоторые особенности, обусловленные наличием химической связи концов кристаллизующейся макромолекулы с аморфным компонентом.

Исследования кристаллизации бинарных полимерных систем с одним кристаллизующимся компонентом обычно проводят в области составов с малым содержанием аморфного компонента [1–4], т. е. в области, в которой кристаллизующийся компонент является матрицей и образует хорошо выраженные сферолиты. Методом оптической микроскопии было показано, что скорость роста сферолитов зависит не только от температуры кристаллизации T_{kp} , но и от состава системы. В то же время большой интерес представляет также область средних составов, в которой в значительной степени проявляется влияние морфологии полимерной системы на поведение кристаллизующегося компонента. Использование оптического метода исследования в этой области составов становится невозможным, так как увеличение содержания аморфного компонента приводит к изменению кристаллической структуры полимерной системы: хорошо выраженные сферолиты исчезают и структура становится мелкокристаллической. Кроме того, с помощью этого метода не удается исследовать кристаллизацию при больших переохлаждениях. Поэтому в данной работе, посвященной изучению кинетики кристаллизации полиблочных полиариленсульфоноксид-полиэтиленоксидных блок-сополимеров различного состава и в широком температурном интервале T_{kp} , использован метод валовой кристаллизации.

Ранее в работе [5], посвященной изучению фазового состава полиблочных полиариленсульфоноксид-полиэтиленоксидных (ПАСО-ПЭО) блок-сополимеров, где приведена общая характеристика фазовых разделений, было показано, что влияние аморфного компонента на кристаллизацию ПЭО проявляется в наличии критических составов, начиная с которых происходит выделение кристаллической фазы, и в зависимости температуры плавления T_{pl} , степени кристалличности, а также скорости кристаллизации ПЭО от состава блок-сополимера. Детальный анализ результатов кристаллизации блок-сополимеров ПАСО-ПЭО позволил бы получить дополнительную информацию о влиянии не только количества аморфного компонента в расплаве, изменяющегося в широком интервале, но и химического связывания концов блоков ПЭО на процесс микрофазового аморфно-кристаллического разделения в полимерных системах с совместными компонентами.

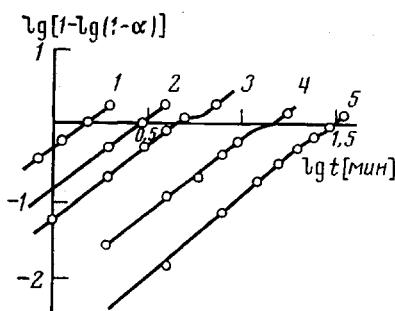


Рис. 1

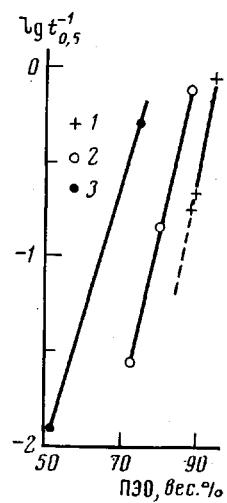


Рис. 3

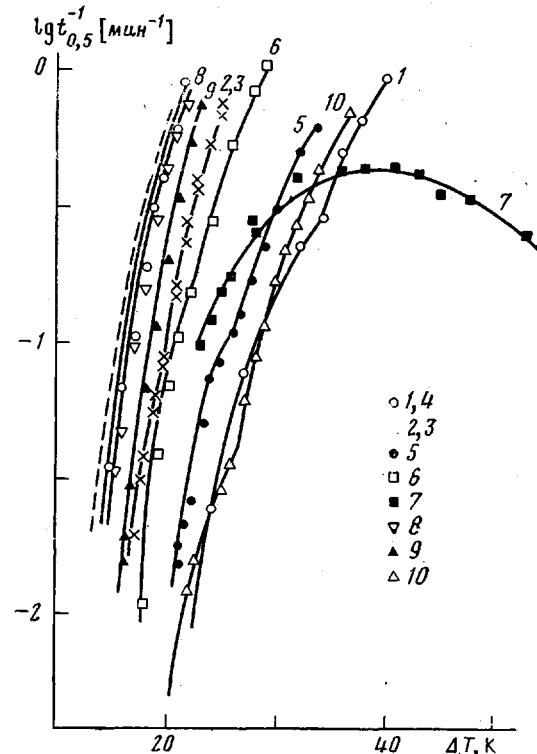


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы кристаллизации в координатах Аврами для блок-сополимеров на основе ПАСО ($M=1600$) и ПЭО ($M=15\,000$) при 315 (1), 317 (2), 318 (3), 320 (4) и 322 К (5)

Рис. 2. Зависимости скорости кристаллизации от переохлаждения для блок-сополимеров со следующим соотношением ММ компонентов: 1600–6000 (1), 1600–15 000 (2), 1600–20 000 (3), 1600–40 000 (4), 4700–15 000 (5), 4700–20 000 (6), 4700–6000 (7), 4700–40 000 (8), 13 500–40 000 (9) и 13 500–15 000 (10); штриховой линией показана зависимость скорости кристаллизации гомополимера ПЭО ($M=20\,000$) [7]

Рис. 3. Зависимости скорости кристаллизации блок-сополимеров при $\Delta T=22$ К от содержания ПЭО для трех рядов образцов блок-сополимеров на основе ПАСО с $M=1600$ (1), 4700 (2) и 13 500 (3) ($\Delta T=22^\circ$)

Изучали три ряда блок-сополимеров ПАСО-ПЭО, составы которых приведены в табл. 1.

Калориметрические исследования при длительности кристаллизации до 1 ч проводили на калориметре ДСК-2 («Перкин – Эльмер»). После отжига при 353 К в течение 10 мин образцы охлаждали со скоростью 320 град/мин до $T_{\text{кр}}$. При длительности кристаллизации более 1 ч использовали двухъячеекий калориметр, для термостатирования которого применяли термостат типа У-10, обеспечивающий точность термостатирования $\pm 0,02^\circ$ [6]. В этом случае образцы предварительно отжигали при 353 К в течение 10 мин, затем вносили в ячейку калориметра.

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов

Молекулярная масса ПАСО-блока	Содержание ПЭО в блок-сополимере, вес. %								
	Молекулярная масса ПЭО-блока								
	400	1000	2000	3000	4000	6000	15 000	20 000	40 000
1600	17	34	51	61	67	76	86	90	95
4700	7	17	28	37	44	54	75	80	89
13 500	—	—	13	—	22	30	52	—	74

Кривые изотермической кристаллизации использовали для определения степени завершенности процесса кристаллизации ПЭО α . На рис. 1 приведены изотермы кристаллизации ПЭО для одного из блок-сополимеров в координатах Аврами. До степеней превращения $\alpha=0,7-0,8$ они прямолинейны, а затем начинают отклоняться в сторону замедления кристаллизации.

Определенные по изотермам кристаллизации показатели степени уравнений Аврами n для всех блок-сополимеров, как и для гомополимера ПЭО [7], имеют среднее значение ~ 2 . Это свидетельствует о том, что ПЭО в блок-сополимерах ПАСО-ПЭО, как и в чистом виде, образует при кристаллизации ламеллярные кристаллиты при гетерогенном зародышеобразовании.

По изотермам кристаллизации ПЭО были определены периоды полукристаллизации $t_{0,5}$. Константой скорости кристаллизации служила величина $1/t_{0,5}$. Поскольку равновесная температура плавления $T_{\text{пл}}^0$ ПЭО зависит от ММ [7], сравнение скорости кристаллизации ПЭО в различных блок-сополимерах проводили не при одинаковых абсолютных значениях $T_{\text{кр}}$, а при одинаковых степенях переохлаждения ΔT (рис. 2).

Как следует из рис. 2, с уменьшением молекулярной массы ПЭО и его содержания в блок-сополимере зависимости констант скорости кристаллизации сдвигаются в сторону больших степеней переохлаждения, при этом происходит изменение формы кривых, на которых появляется дополнительный перегиб. Дальнейшее уменьшение содержания ПЭО приводит к тому, что в блок-сополимерах на основе ПАСО $M=4700$ и ПЭО $M=6000$ кристаллизация ПЭО протекает с доступными для измерения скоростями лишь после предварительного закаливания образца до низких температур. Этим, по-видимому, объясняется аномальное положение кривой 7 на рис. 2. Влияние состава блок-сополимера на скорость кристаллизации ПЭО можно проследить на рис. 3, где представлены константы скорости кристаллизации ПЭО в зависимости от его содержания в трех исследованных рядах блок-сополимеров при постоянном ΔT (22 К). Поскольку изменение состава в каждом ряду происходит за счет изменения молекулярной массы ПЭО, то при анализе такого резкого снижения скорости кристаллизации ПЭО следует учитывать, естественно, и уменьшение массы ПЭО.

Далее был проведен анализ скорости кристаллизации ПЭО в соответствии с кинетической теорией кристаллизации полимеров [8]. Согласно основным положениям этой теории [9], скорость кристаллизации полимера определяется по следующей формуле:

$$t_{0,5}^{-1} = A \exp \left(-\frac{\Delta F^*}{RT_{\text{кр}}} - \frac{4ib_0\sigma\sigma_e T_{\text{пл}}^0}{k\Delta H_{\text{пл}} T_{\text{кр}} \Delta T} \right), \quad (1)$$

где ΔF^* — свободная энергия активации процесса переноса сегментов кристаллизующейся макромолекулы из расплава на поверхность кристаллита; $T_{\text{пл}}^0$ — равновесная температура плавления; $\Delta T = T_{\text{пл}}^0 - T_{\text{кр}}$ — переохлаждение; σ и σ_e — поверхностные свободные энергии соответственно боковых и торцевых поверхностей кристаллита; $\Delta H_{\text{пл}}$ — объемная теплота плавления кристаллита; b_0 — толщина зародыша (параметр кристаллической решетки); A — предэкспоненциальный множитель; R — газовая постоянная; k — постоянная Больцмана; $i=1$ для режимов кристаллизации I и III и 0,5 для режима кристаллизации II. Для определения ΔF^* использовали соотношение Вильямса — Ланделла — Ферри [10]

$$\Delta F^* = \frac{C_1 T_{\text{кр}}}{C_2 + T_{\text{кр}} - T_c}, \quad (2)$$

где C_1 и C_2 — константы, равные 17221,6 Дж и 51,6 К соответственно; T_c — температура стеклования ПЭО в блок-сополимере ПАСО-ПЭО данного состава [5]. Уравнение (1) выведено для кристаллизации гомополимеров большой ММ, но его использование для олигомеров, хотя и проблематично [11, 12], однако дает удовлетворительные результаты [7, 9, 13]. Это позволило нам применить уравнение (1) для анализа кристаллизации блок-

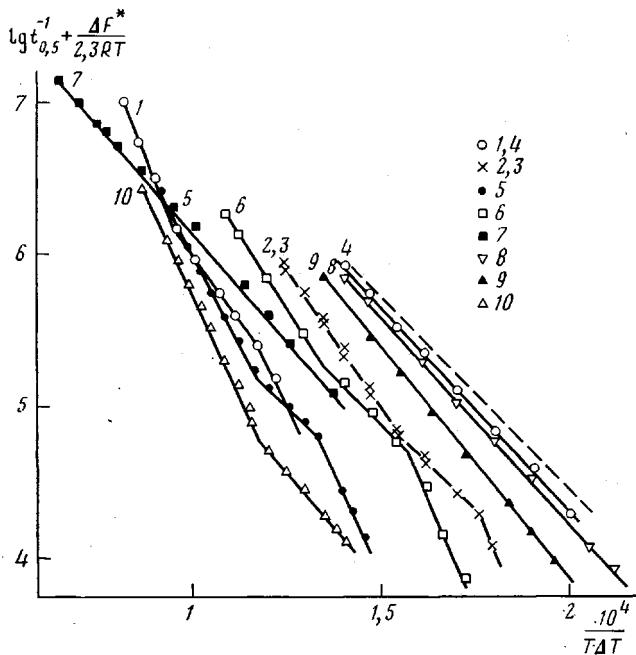


Рис. 4. Кинетические данные кристаллизации блок-сополимера ПАСО-ПЭО в спрямленных координатах. Обозначения те же, что на рис. 2. Штриховой линией нанесена зависимость скорости кристаллизации гомополимера ПЭО ($M=20\,000$)

сополимера ПАСО-ПЭО. Присутствие аморфного компонента учитывали введением зависимости ΔF^* от состава блок-сополимера при определении по уравнению (2). Как показывают данные работы [9], в которой кинетику кристаллизации изучали на примере блок-сополимера полиарилата (ПА) и ПЭО, химическое закрепление концов кристаллизующихся макромолекул при этом не оказывает влияния на функциональный вид зависимости (1).

На рис. 4 в координатах $\lg t_{0.5}^{-1} + \Delta F^*/2,3RT_kp$ и $10^4/T_kp\Delta T$ представлены кинетические данные кристаллизации блок-сополимера ПАСО-ПЭО. Для блок-сополимера с ПЭО ($M=40\,000$), как и для гомополимеров ПЭО [7], зависимости линейны, а угол наклона прямых несколько повышается при увеличении содержания ПЭО в блок-сополимерах. На зависимостях блок-сополимеров с ПЭО меньшей ММ наблюдаются скачкообразные изменения наклона прямых при определенных степенях переохлаждения, в результате чего зависимости разбиваются на три участка. Аналогичные результаты были получены в работе [9] для блок-сополимеров ПА-ПЭО.

Теория Гофмана [14] предсказывает для гомополимеров три возможных режима зависимости от температуры кристаллизации. В режиме I (малые переохлаждения) каждое вторичное зародышеобразование приводит к завершению подложки (т. е. скорость горизонтального заполнения подложки много больше скорости вторичного зародышеобразования). В режиме II скорости этих процессов соизмеримы. При очень больших переохлаждениях скорость зародышеобразования значительно превышает скорость заполнения подложки, за счет чего расстояние между двумя вторичными зародышами на подложке сокращается до ширины трех стержней кристаллизующейся молекулы. Этим условиям соответствует режим кристаллизации III. Соотношение скоростей процессов зародышеобразования и горизонтального заполнения подложки, определяющее режим кристаллизации, в зависимости от T_kp представлено схематично на рис. 5, a. Переходом от одного режима к другому на кинетических прямых в координатах $\lg G + \Delta F^*/2,3RT_kp$ и $10^4/T_kp\Delta T$ соответствуют изменения наклона K таким образом, что $K_I = K_{III} = 2K_{II} = 4b_0\sigma\sigma_e/\Delta H_{пл}k$ (рис. 5, б).

Как показывает рис. 4, кристаллизация гомополимеров ПЭО в том тем-

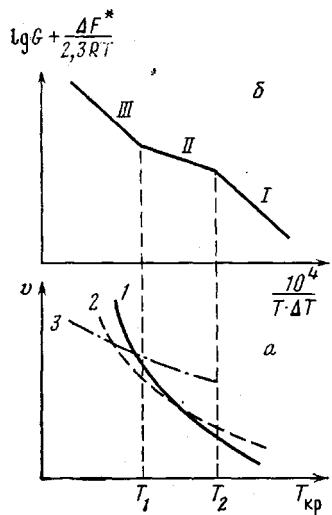


Рис. 5

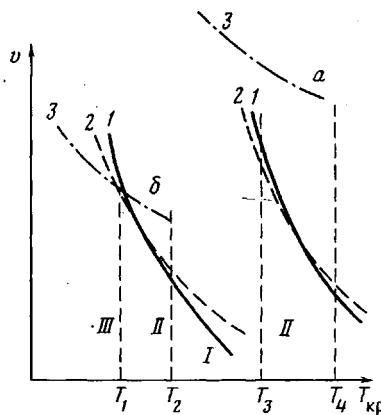


Рис. 6

Рис. 5. Схематическое изображение соотношения скоростей процессов v , определяющих режим кристаллизации ПЭ [14]: вторичного зародышеобразования (I); горизонтального заполнения подложки (2) и рептации (3). (а), а также кинетические данные кристаллизации ПЭ [14] в спрямленных координатах (б)

Рис. 6. Схематическое изображение соотношения скоростей процессов v , определяющих режим кристаллизации гомополимера ПЭО (а) и блок-сополимеров ПАСО-ПЭО (б): вторичного зародышеобразования (1), горизонтального заполнения подложки (2) и рептации (3)

пературном интервале, который исследован в работе [7], происходит только в режиме II, что свидетельствует о соизмеримости при этих температурах скоростей процессов вторичного зародышеобразования и горизонтального заполнения подложки (рис. 6, а). Наличие аморфного компонента в блок-сополимере сдвигает зависимости скоростей процессов, определяющих режим кристаллизации ПЭО, в сторону более низких T_{kp} и изменяет их соотношение таким образом, что становится возможным изменение режима кристаллизации (рис. 6, б). В области малых переохлаждений отмечается переход от режима II к режиму I, что подтверждается увеличением наклона кинетических прямых во всех блок-сополимерах в 2 раза (табл. 2).

С учетом этого из значений наклонов K_I и K_{II} для блок-сополимеров ПАСО-ПЭО были определены величины $\sigma_{e,1,2}$ (табл. 2) по формуле

$$\sigma_e = \frac{K2,3k\Delta H_{пл}}{i4b_0T_{пл}^{\circ}\sigma}, \quad (3)$$

где $b_0=0,465$ нм; $\Delta H_{пл}=2,33 \cdot 10^8$ Дж/м³; $\sigma=10,8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Как видно из табл. 2, величины σ_e для первых двух участков всех блок-сополимеров группируются вблизи значения σ_e для гомополимера ПЭО со сложенными цепями ($45 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) [3].

Наклон на третьем участке, в отличие от K_I и K_{II} существенно зависит от состава блок-сополимера (табл. 2): чем меньше масса ПЭО и его содержание в системе, тем больше величина K_{III} . При этом отношение K_{III}/K_{II} постоянно возрастает до ~2 (табл. 2).

Возрастание наклона на третьем участке может быть связано с переходом к режиму кристаллизации III, но в несколько измененном виде, отражающем влияние возрастающего количества аморфного компонента в блок-сополимере. Кроме указанных выше двух процессов, определяющих режим кристаллизации полимера, при низких T_{kp} следует учитывать процесс рептации полимерной молекулы из расплава на поверхность кристаллита. Для ПЭ было показано [14], что скорость рептации может оказаться меньше и начать тормозить процесс заполнения подложки после перехода к режи-

Таблица 2

Некоторые кинетические параметры кристаллизации блок-сополимеров ПАСО-ПЭО

Опыт. №	Соотношение ММ компонен- тов ПАСО-ПЭО	$T_{\text{кр}}, \text{К}$	$\Delta T, \text{K}$	$K_I \cdot 10^4$	$K_{II} \cdot 10^4$	$K_{III} \cdot 10^4$	K_I / K_{II}	K_{III} / K_{II}	Режим кристал- лизации	$\sigma_{e1} \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{e2} \cdot 10^{-3}$	$\bar{\sigma}_e^* \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{e3}^{**} \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{e3}^{***} \cdot 10^{-3}$
				град ²										
1	1600–6000	298–304	40–34	—	—	6,25	—	1,6	III	50,8	62,9	56,8	60,5	120,9
		304–311,5	34–26,5	—	3,25	—	—	1,9	II	—	—	—	—	—
		311,5–312	26,5–26	5,25	—	—	—	—	I	—	—	—	—	—
2	1600–15 000	318–323	25–20	—	—	3,75	—	2,1	III	50,8	48,4	49,6	36,3	72,6
		323–325,5	20–17,5	—	2,50	—	—	1,5	II	—	—	—	—	—
		325,5–326	17,5–17	5,25	—	—	—	—	I	—	—	—	—	—
3	1600–20 000	318–323	25–20	—	—	3,75	—	2,1	III	50,8	48,4	49,6	36,3	72,6
		323–325,5	20–17,5	—	2,50	—	—	1,5	II	—	—	—	—	—
		325,5–326	17,5–17	5,25	—	—	—	—	I	—	—	—	—	—
4	1600–40 000	320–328	23–15	—	2,75	—	—	—	II	—	53,2	—	—	—
5	4700–15 000	309–316,5	34–26,5	—	—	4,75	—	—	III	50,8	48,4	49,6	45,9	91,9
		316,5–320	26,5–23	—	2,50	—	—	1,9	II	—	—	—	—	—
		320–322	23–21	5,25	—	—	—	2,1	I	—	—	—	—	—
6	4700–20 000	313–320	30–23	—	—	4,0	—	—	III	50,8	48,4	49,6	38,7	77,4
		320–323,5	23–19,5	—	2,50	—	—	2,1	II	—	—	—	—	—
		323,5–325	19,5–18	5,25	—	—	—	—	I	—	—	—	—	—
7	4700–6000	290–315	48–23	—	2,87	—	—	—	II	—	55,6	—	—	—
8	4700–40 000	321–328,5	22–14,5	—	2,75	—	—	—	II	—	53,1	—	—	—
9	13 500–15 000	306–316,5	37–26,5	—	—	5,25	—	—	III	—	55,6	55,6	50,8	101,6
		316,5–321	26,5–22	—	2,87	—	—	1,85	II	—	—	—	—	—
10	13 500–40 000	320–327	23–16	—	3,25	—	—	—	II	—	62,8	—	—	—

* Средние для первого и второго участков значения $\bar{\sigma}_e = [\sigma_{e1} + \sigma_{e2}] / 2$.** Значения σ_e для третьего участка, определенные по формулам для режима кристаллизации III.*** Значения σ_e для третьего участка, определенные по формулам для режима кристаллизации II.

му III. При этом процесс рептации с постоянной скоростью, т. е. когда коэффициент трения пропорционален длине полимерной молекулы, замечается процессом рептации свободных ее частей, который характеризуется меньшей эффективной энергией активации, что обеспечивает быстрое движение молекулы на поверхность кристаллита. Таким образом, переход режим II → режим III означает не только температуру, когда число стержней полимерной молекулы, укладывающихся на подложке между двумя зародышами, достигает минимальной величины ($n=3$), но и также температуру, когда механизм рептации с постоянной скоростью начинает изменяться.

В нашем случае из-за присутствия аморфного компонента в расплаве, а также химического закрепления концов кристаллизующейся молекулы скорость рептации может начать тормозить заполнение подложки еще до достижения значения $n=3$. Эти особенности перехода режима кристаллизации II → III для ПЭО могут быть причиной различного наклона кинетических прямых на третьем участке в зависимости от количества аморфного компонента в блок-сополимере.

Поскольку отношение $K_{III}/K_{II} < 2$, величины σ_{e3} , определенные из значений K_{III} по формулам, предложенным в работе [14] для кристаллизации гомополимеров и не учитывающих влияние аморфного компонента в блок-сополимерах (табл. 2), оказываются несколько меньше по сравнению со значением σ_e на первых двух участках. Однако наихудшие условия для регулярного складывания цепей в кристаллатах ПЭО на третьем участке из-за высоких скоростей кристаллизации не могут способствовать снижению σ_e . Поэтому, как и для ПЭ [14], где σ_e сохраняется постоянной величиной во всем интервале T_{kp} , следует предположить и в нашем случае, что $\sigma_{e3} \approx \sigma_e$.

В качестве причины возрастания наклона на третьем участке в некоторых работах [9, 15] высказывают предположение о скачкообразном возрастании σ_e в условиях режима кристаллизации II в результате достижения длины петель между входами полимерной молекулы в кристаллите некоторого критического значения. Пока длина петель не превышает этого значения, та часть поверхностного напряжения σ'_e , которая учитывает энтропийный вклад, обусловленный изменением конформации этих незакристаллизованных участков цепей, выходящих из кристаллита по отношению к конформациям, которые бы они имели, если бы были оторваны от кристаллита, изменяется мало. Поэтому значения σ_e для всех блок-сополимеров на первых двух участках имеют приблизительно равное значение. Дальнейшее увеличение длины петель сопровождается возрастанием σ_e на тем большую величину, чем меньше молекулярная масса ПЭО и больше содержание аморфного компонента в блок-сополимерах (табл. 2). Однако трудно предположить, что по этой причине σ_e может увеличиваться в ~2 раза, если учесть, что, как показывает теоретический расчет [16], даже в наихудших условиях для регулярного складывания цепей в режиме III число «тугих» или регулярных складок не может быть меньше 2/3 от общего числа складок без разрушения ламелярной поверхности.

Таким образом, анализ с позиций кинетической теории кристаллизации полимеров показал, что на кинетику кристаллизации ПЭО в блок-сополимерах ПАСО-ПЭО существенное влияние оказывает масса ПЭО и его содержание. Если для блоков с ПЭО $M=40\,000$, как и для гомополимеров ПЭО, не установлено изменения режима кристаллизации, то для блоков с ПЭО меньшей ММ становятся реально достижимыми переходы режим II → режим I в области малых и режим II → режим III в области больших переохлаждений. Однако переход режим II → режим III для ПЭО в блоках ПАСО-ПЭО имеет некоторые особенности, обусловленные наличием химической связи концов кристаллизующейся макромолекулы с аморфным компонентом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ong C. I., Price P. J. *Polymer Sci. Polymer Symp.*, 1978, v. 63, p. 45, 59.
2. Khambatta F. B., Russell R., Warner F., Stein R. S. *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1976, v. 14, № 8, p. 1391.
3. Wenig W., Karasz F. E., Macknight W. I. *J. Appl. Phys.*, 1975, v. 46, № 10, p. 4194.
4. Martuscelli E., Demma G., Drioli E., Nicolais L., Spina S., Hopfenberg H. B., Stannett V. T. *Polymer*, 1979, v. 20, № 5, p. 571.
5. Годовский Ю. К., Волегова И. А., Аксенов А. И., Сторожук И. П., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1998.
6. Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
7. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбер Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.
8. Hoffman J. D., Davis G. T., Lauritzen J. J. jr. In: *Treatise of Solid State Chemistry*/Ed. by Hanney N. B. N. Y.: Plenum Press, 1976, v. 3, p. 497.
9. Годовский Ю. К., Шибанов Ю. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 990.
10. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, № 7, p. 3701.
11. Organization of macromolecules in the condensed phase. *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 1979, № 68.
12. Point I. I., Kovacs A. I. *Macromolecules*, 1980, v. 13, № 2, p. 399.
13. Martuscelli E., Demma G. B. In: *Polymer Blends*/Ed. by Martuscelli E., Polumbo R., Krysiewski M. N. Y.—L.: Plenum Press, 1980, p. 101.
14. Hoffman J. D. *Polymer*, 1983, v. 24, № 1, p. 3.
15. Zachman H. G. *Pure and Appl. Chem.*, 1974, v. 38, № 1–2, p. 79.
16. Guttman C. M., DiMarzio E. A., Hoffman J. D. *Polymer*, 1981, v. 22, № 11, p. 1466; Guttman C. M., DiMarzio E. A. *Macromolecules*, 1982, v. 15, № 2, p. 525.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14.XI.1983

KINETICS OF CRYSTALLIZATION OF POLYBLOCK POLYARYLENE SULFONOXIDE — POLYETHYLENE OXIDE BLOCK COPOLYMERS

Godovskii Yu. K., Volégova I. A.

Summary

Crystallization of polyblock polyarylene sulfonoxide — polyethylene oxide block copolymers has been studied by calorimetric method. The essential influence of the composition of the block copolymer on kinetics of crystallization of PEO was established. For block copolymers with PEO of $M=40\,000$ and for PEO homopolymers the regime of crystallization was constant, while for lower MM of PEO the transitions from regime II to regime I (for small supercoolings) and to regime III (for strong supercoolings) were observed. The transition from regime II to regime III for PEO in block copolymers has some features related with existence of the chemical bond between the ends of crystallizing macromolecules with amorphous component.