

树枝状聚(醚-酰胺)基胶束的制备及其形貌研究*

蔡如琳 聂康明** 王嵩

(安徽大学化学化工学院 合肥 230039)

摘 要 采用 ϵ -己内酯(CL)开环聚合的方法首先合成树枝状聚(醚-酰胺)基(DPEA)星形聚合物 star-PCL, 再与异氰酸基封端的 PEG (PEG-NCO)偶合制备了两亲性树枝状聚(醚-酰胺)基星形嵌段聚合物 star-PCL-*b*-PEG. 利用 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 GPC 分析测试手段对 star-PCL-*b*-PEG 的结构进行了表征. 通过滴加选择性溶剂的方法, 制备了 star-PCL-*b*-PEG 以水为介质的类似‘平头’聚集体胶束溶液. 采用荧光光谱法测得 star-PCL-*b*-PEG 水溶液的临界胶束浓度(CMC)为 1.623 mg/L. 采用激光光散射仪测得其在浓度 0.15 mg/mL 和 0.5 mg/mL 的流体力学半径分别为 86.2 nm 和 224.6 nm, 其多分散指数分别为 0.115 和 0.197. 透射电镜(TEM)观察发现胶束的形貌受共溶剂的特性, 初始聚合物浓度, 含水量等因素的影响.

关键词 树枝状聚(醚-酰胺), 嵌段聚合物, 平头胶束, 形貌

聚合物胶束是由两亲性聚合物在选择性溶剂中发生微相分离而形成的具有疏溶剂性核与溶剂化壳的一种自组装结构. 导致疏溶剂微区形成的推动力, 有疏水作用、静电相互作用、氢键作用或金属络合作用等^[1,2]. 与传统的小分子表面活性剂相比, 高分子胶束具有较低的临界胶束浓度(CMC)和更好的稳定性能, 因此被广泛应用于纳米分子载体^[3,4]. 具有较长亲水链段的非对称双亲性两嵌段聚合物, 在水溶液中最终形成具有大壳小核的星形胶束^[5]. 相反, 含有长疏水链段的不对称两嵌段聚合物会聚集形成大核小壳的胶束, 这种形态的胶束被称为‘平头’(crew cut)胶束^[6]. 平头胶束的一个重要特点是其在不同条件下可形成多种聚集形态, 例如球状, 棒状, 管状, 层状, 囊泡, 大复合囊泡, 大复合胶束以及其它复杂的结构^[7,8]. 平头胶束可以由聚苯乙烯/聚丙烯酸^[9-12], 聚苯乙烯/聚氧乙烯^[13]等嵌段共聚物体系获得.

然而, 到目前为止, 以树枝状分子为内核制备的聚合物平头胶束还鲜见报道. 树枝状分子具有高度支化结构并且分子量具有单分散性, 在其表面富有大量活性基团, 内核具有空腔^[14]. 与传统两亲性高分子在选择性溶剂中所形成的物理聚集体不同, 树枝状分子所形成的胶束体系稳定, 在环境发生改变, 如稀释、外加剪切力以及 pH 值等均不会发生解聚, 由其包裹的小分子一般不会爆释. 因此, 树枝状分子所形成的胶束在热动力学上更

加稳定^[15].

本文以树枝状聚(醚-酰胺)(DPEA-OH)为核, 通过控制 ϵ -己内酯(CL)和 DPEA-OH 的摩尔比开环聚合制备一定臂长的树枝状聚(醚-酰胺)基星形聚合物 star-PCL, 再与异氰酸基封端的 PEG (PEG-NCO)偶合制备了树枝状聚(醚-酰胺)基两亲性星形嵌段聚合物 star-PCL-*b*-PEG. 通过分子荧光、动态光散射(DLS)技术和透射电镜(TEM)观察等方法研究了聚合物在水溶液中的自组装行为, 发现该聚集体具有类似于平头胶束的形貌特征.

1 实验部分

1.1 原材料

树枝状聚(醚-酰胺), 按照文献^[16]由季戊四醇采用发散法经三步反应制得, 理论上末端有 12 个羟基, 分子量为 836. ϵ -己内酯(CL), 购自 Aldrich, 使用前用氯化钙减压蒸馏. 甲氧基聚乙二醇(PEG), 分子量为 2000, 购自 Aldrich, 首先溶于四氢呋喃(THF), 用正己烷沉降, 然后减压蒸除正己烷. 所得沉降物用甲苯共沸除去痕量水分. 苊购自 Aldrich, 使用前用乙醇重结晶. 催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL)购自北京第三试剂有限公司. 所有其它试剂和甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)均为分析纯级, 购自上海第一试剂有限公司. 二氯甲烷(CH_2Cl_2)使用前按照标准方法提纯. 试验中采用二次去离子水.

* 2007-09-28 收稿, 2007-12-10 修稿; ** 通讯联系人, E-mail, kmmie@sina.com

1.2 实验仪器与测试

富立叶红外(FT-IR)谱图在 Nicolet MAGNA-IR 750 光谱仪上测量.

$^1\text{H-NMR}$ 谱测试在 Bruker 300 MHz 核磁共振谱仪上进行,使用 CDCl_3 作为溶剂,四甲基硅烷作为内标.

分子量和分子量分布采用配置有四根 UltraStyragel 柱子(孔径分别为 10.3, 10.4 和 10.5 nm)和一台 410 折光指数检测器的 Waters 150 C 凝胶渗透色谱仪测定,窄分布聚苯乙烯作为基准物,DMF 作为流动相,流速为 1.0 mL/min.

荧光光谱在 SPEX Fluorolog 3 荧光光谱仪上测试,激发光谱的发射波长设为 390 nm,狭缝设为 5 nm.

动态光散射(DLS)测定采用 ALV//DLS/SLS-5022F 型激光光散射仪.光源为圆柱状的 UNIPHASE 氩-氦激光发生器,输出功率为 20 mW,输出波长为 632.8 nm.所有样品经 0.45 μm 的 PTFE Milipore 膜除尘后进入圆柱型散射池进行测量.

透射电镜(TEM)照片采用 JEM-100SX 型透射电子显微镜获得.首先将样品水溶液滴到覆盖有石墨的铜网上,待溶剂挥发完毕后,在 100 kV 的加速电压下观察粒子的形貌.

1.3 合成

1.3.1 树枝状聚(醚-酰胺)基星形聚合物 star-PCL 和异氰酸基封端的 PEG (PEG-NCO)的合成

以树枝状 DPEA-OH 作为 CL 开环聚合的引发剂,通过控制 CL 和 DPEA-OH 的摩尔比合成一定 PCL 臂长的 star-PCL^[17].将 1.434 g (20.650 mmol -OH) DPEA-OH 加入到干燥过的 50 mL 圆底烧瓶中,在氮气保护下 100℃ 熔融,减压脱水 4 h.然后加入 41.302 g (362.051 mmol) CL,升温到 120℃ 溶解 DPEA-OH,直到整个体系均相透明;在室温下加入催化剂量 0.293 g (0.724 mmol) $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 后,在氮气下升温到 120℃ 反应 20 h.聚合结束后体系冷却到室温,加入适量 THF 使之溶解,并将溶液滴加到大量甲醇中沉降、过滤.重复溶解-沉降 3 次,所得产物置于真空烘箱 40℃ 干燥 4 天,得到白色的粉末,即为星形聚合物 star-PCL(见示意图 1).

0.458 g (2.634 mmol) TDI 和 10 mL CH_2Cl_2 置于干燥的反应器中, N_2 吹瓶以消除残余的潮气.5.268 g (2.634 mmol) PEG 和 0.1 wt% 的 DBTDL 溶于 20 mL CH_2Cl_2 ,在 0℃ 下搅拌,并缓慢滴加到

上述反应瓶中;滴加完毕后再搅拌 1 h,体系在 30℃ 下继续搅拌反应约 4 h 直至采用二正丁胺滴定法测得的异氰酸(NCO)值降至初始值的一半^[18],得到以异氰酸基封端的 PEG (PEG-NCO).

1.3.2 树枝状聚(醚-酰胺)基两亲性星形嵌段聚合物 star-PCL-*b*-PEG 的合成 10.420 g (约 5.268 mmol 羟基基团) star-PCL 和 0.1 wt% 的 DBTDL 溶于 50 mL CH_2Cl_2 ,40℃ 剧烈搅拌下滴加到上述 PEG-NCO 溶液中,反应直至红外吸收光谱中 NCO 基团在 2268 cm^{-1} 处特征吸收峰完全消失(见示意图 1).反应终点同时采用二正丁胺滴定 NCO 为零来确定.反应产物减压蒸馏除去溶剂,再用分子量为 2000 的透析袋(上海生工)透析除去未反应完全的反应物,得到产物 star-PCL-*b*-PEG.

1.4 胶束的制备

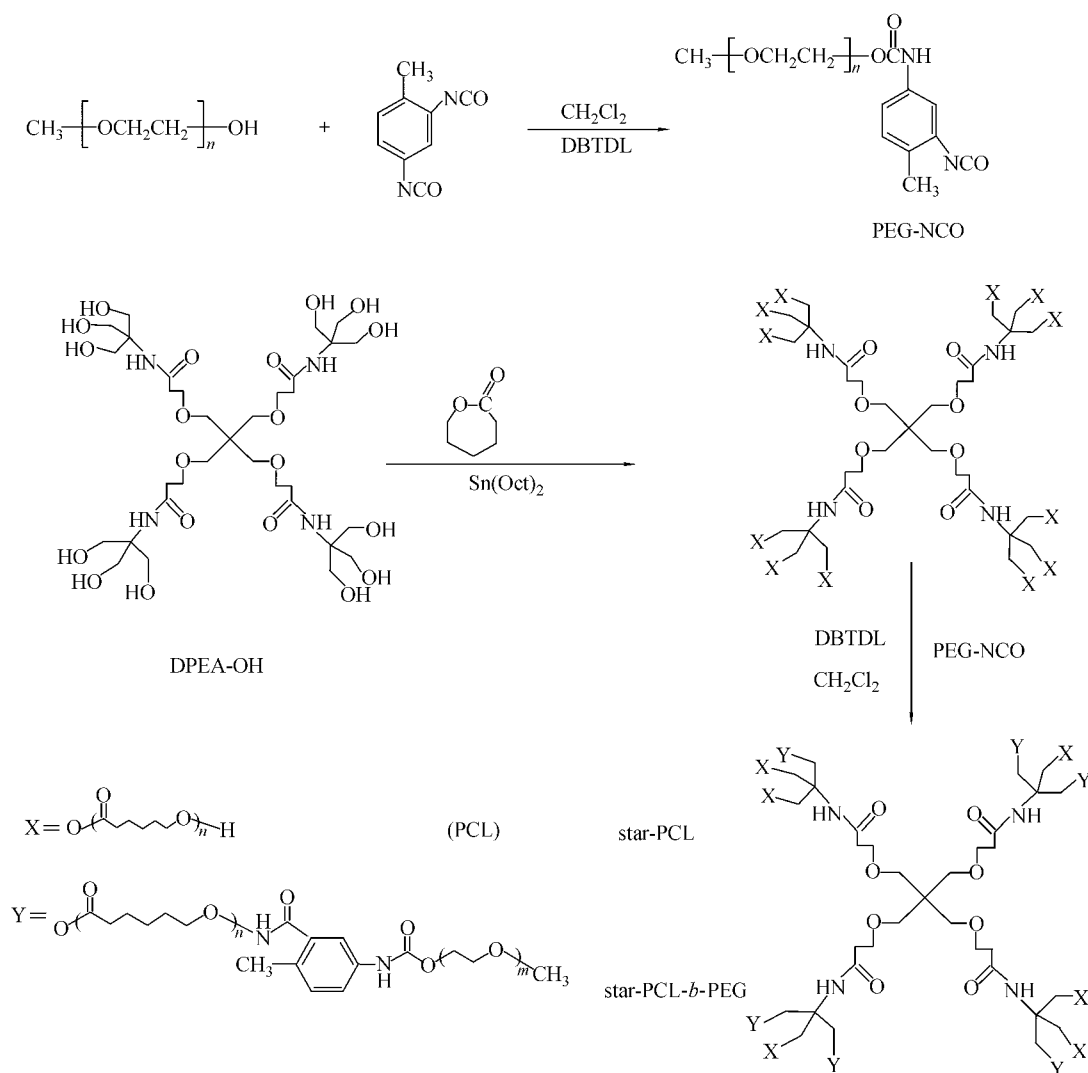
将一定量的 star-PCL-*b*-PEG 聚合物分别溶于 THF、DMF 和二氧六环中,聚合物初始浓度分别为 0.5 wt%, 1.0 wt% 和 2.0 wt%,室温下搅拌使之完全溶解,然后缓慢逐滴加入去离子水,当水的含量达到 50 wt%, 75 wt% 时,将溶液置于透析袋中进行透析.

2 结果与讨论

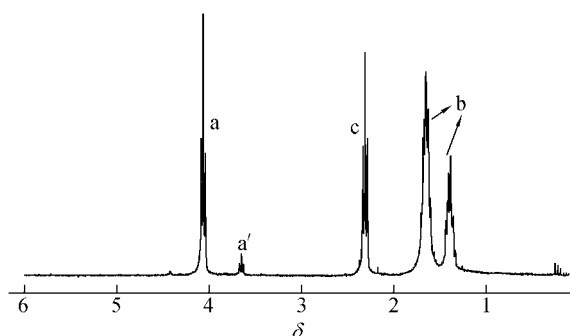
2.1 合成与结构表征

DPEA-OH 作为引发剂以引发 CL 的开环聚合,预期每个 PCL 臂的数均分子量约 2000 左右,即每个臂的 PCL 聚合度约为 17.54. 由于表面大量的亲水性羟基,DPEA-OH 是一种强吸湿性的材料,只溶于强极性溶剂,如水、甲醇、*N,N*-二甲基酰胺和二甲基亚砷等,很难通过溶液聚合来合成分子量分布相对较窄的 PCL,因此使用 CL 的本体开环聚合合成 PCL. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 是一种在内酯和交酯的开环聚合最常使用的催化剂,可以获得较高的产率并得到较高分子量的聚合物.本实验中,CL/ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 的摩尔比例固定为 500:1.通过调节 CL/OH 的摩尔比例可以获得特定分子量的 star-PCL.

通过 $^1\text{H-NMR}$ (图 1)测试来表征 star-PCL 的组成.从 star-PCL 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,可以观察到 PCL 臂的重复单元 $-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-\text{CO}-$.其中,峰 a 归属于 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 上的亚甲基质子,峰 c 归属于与羰基相连的亚甲基质子,峰 b 归属于



Scheme 1 The synthesis of star-PCL and star-PCL-b-PEG

Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of star-PCL

—(CH₂)₃—上的亚甲基质子, 而峰 a' 归属于与 PCL 端羟基相连的亚甲基质子. 通过¹H-NMR 谱图可以计算出每个 PCL 臂的数均分子量约为 1890, 这与设计的分子量比较接近. 从而 star-PCL 数均分子量估算为 23516.

star-PCL-b-PEG 的¹H-NMR 谱如图 2 所示. 由谱图可见, 除了 PCL 部分质子信号外, 同时观测到 $\delta = 3.64$ (—CH₂CH₂O—) 和 $\delta = 3.37$ (CH₃O—) 归属于 PEG 部分的质子信号. 从¹H-NMR 谱图 $\delta = 3.64$ 处归属于 PEG 和 $\delta = 2.30$ 归属于 PCL 部分的质子信号的积分面积之比, 可以计算出 PEG/PCL 的质子摩尔比为 2.57. 假设 star-PCL 端基全部接上 PEG, 则理论上 PEG/PCL 的质子摩尔比为 5.43. 这意味着约 47.3% 的 star-PCL 末端基接枝了 PEG 臂. 因此, 计算获得 star-PCL-b-PEG 的数均分子量为 35856.

从 FT-IR 谱图(图 3)可以观测到 star-PCL 在 1726 cm⁻¹ 处的酯羰基和 3441 cm⁻¹ 处的羟基的特征峰. 而在 star-PCL-b-PEG 的 FT-IR 谱图上, 除了 1726 cm⁻¹ 处酯羰基的特征峰, 还观察到 1117

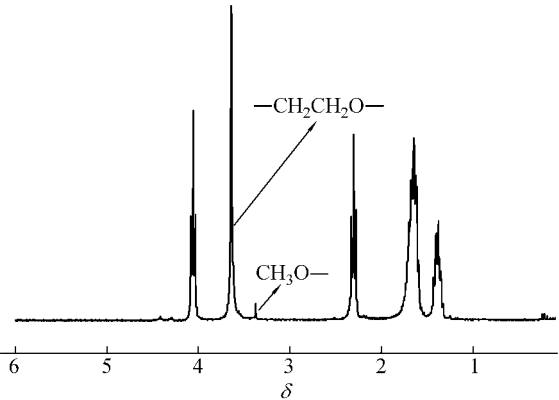


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of star-PCL-*b*-PEG

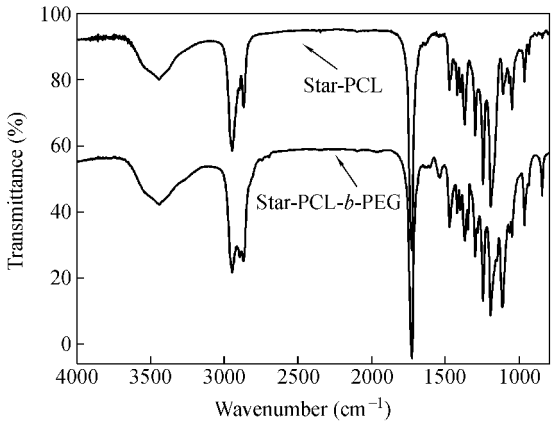


Fig. 3 FT-IR spectra of star-PCL and star-PCL-*b*-PEG

cm^{-1} 处归属于 PEG 的醚单元 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征峰。
通过 GPC 测试来表征 star-PCL 和 star-PCL-*b*-PEG 的分子量及其分布,结果列于表 1,star-PCL 和 star-PCL-*b*-PEG 有较低的分子量分布系数。

Table 1 GPC data of star-PCL and star-PCL-*b*-PEG

Polymer	M_n	M_w	M_w/M_n
Star-PCL	23430	29990	1.28
Star-PCL- <i>b</i> -PEG	35710	44640	1.25

2.2 star-PCL-*b*-PEG 胶束表征

star-PCL-*b*-PEG 分子中亲水性 PEG 链作为壳,DPEA-OH 引发开环聚合的疏水 star-PCL 作为核,因而具有两亲性能。当聚合物 star-PCL-*b*-PEG 溶于水时可以形成超分子胶束自组装聚集态,其特性由荧光光谱、DLS 技术和透射电镜观察来表征。

芘(pyrene)是一种具有特征荧光发射谱的疏水化合物,常用作探针研究胶束的形成。本文以芘研究 star-PCL-*b*-PEG 在水溶液中的胶束行为,并测定其临界胶束浓度(CMC)。随着 star-PCL-*b*-PEG

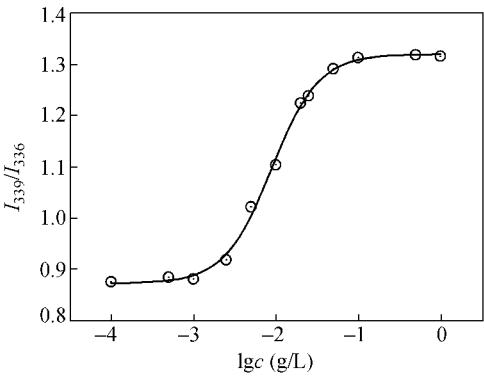


Fig. 4 Intensity ratio (I_{339}/I_{336}) of pyrene from the excitation spectra as a function of the concentration of star-PCL-*b*-PEG solution

水溶液浓度的增加,荧光激发光谱第一单线态荧光([0,0])从 336 nm 跃迁到 339 nm。芘的荧光激发光谱在 339 nm 和 336 nm 处的荧光强度比值与聚合物(star-PCL-*b*-PEG)胶束溶液浓度的对数值作图,如图 4 所示,在较低浓度范围内, I_{339}/I_{336} 值几乎不变,但是当聚合物的浓度达到一定范围, I_{339}/I_{336} 值急剧增加,这表明芘分子包裹在胶束的疏水内核。聚合物溶液浓度继续增大, I_{339}/I_{336} 值的变化趋势逐渐趋缓,表明芘周围环境的极性不再发生变化。 I_{339}/I_{336} 值发生转变的两个区域的切线的交点处所对应的浓度即为 star-PCL-*b*-PEG 水溶液的 CMC。从图中可以看出,star-PCL-*b*-PEG 水溶液的 CMC 为 1.623 mg/L。

采用激光光散射仪测试不同浓度的 star-PCL-*b*-PEG 胶束溶液在 25℃ 的流体力学半径,如图 5(a)所示,star-PCL-*b*-PEG 胶束溶液在 0.15 mg/mL 测得的流体力学半径为 86.2 nm,其多分散指数为 0.115,说明所形成的粒子分布比较均匀。而如图 5(b)所示,当 star-PCL-*b*-PEG 胶束溶液浓度增加到 0.5 mg/mL 测得的流体力学半径为 224.6 nm,其多分散指数为 0.197,说明所形成的粒子尺寸分布比较宽,大小不均匀。其原因是由于在较低的浓度范围内,star-PCL-*b*-PEG 很容易以单个或极少数量的分子聚集形成稳定的胶束;当聚合物浓度增加时,胶束溶液中聚合物的 PCL 链段由于其疏水相互作用得到增强,从而较易形成由大量分子组成的聚集体。

2.3 star-PCL-*b*-PEG 胶束形貌

star-PCL-*b*-PEG 是含有疏水链段数大于亲水链段数的不对称两亲性嵌段聚合物,在水溶液中聚集成类似‘平头’胶束的聚集体。聚合物平头

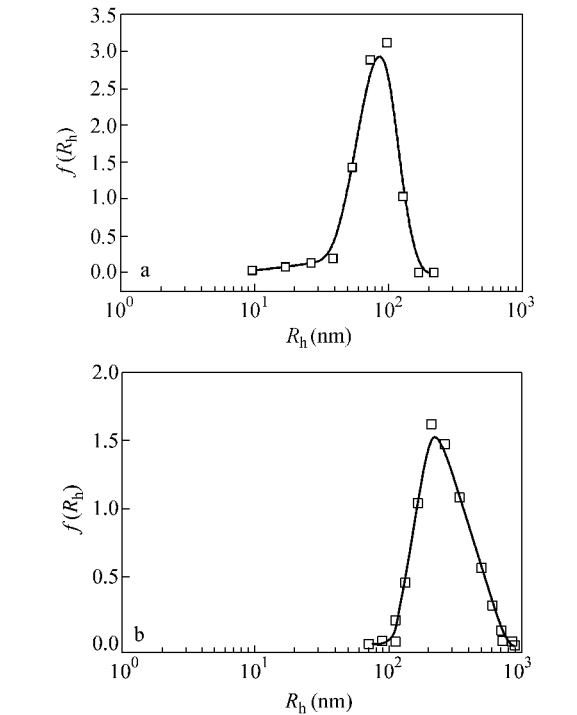


图 5 Particle size distribution of star-PCL-*b*-PEG nanoparticles measured by DLS with the different concentration
a) 0.15 mg/mL ;b) 0.5 mg/mL

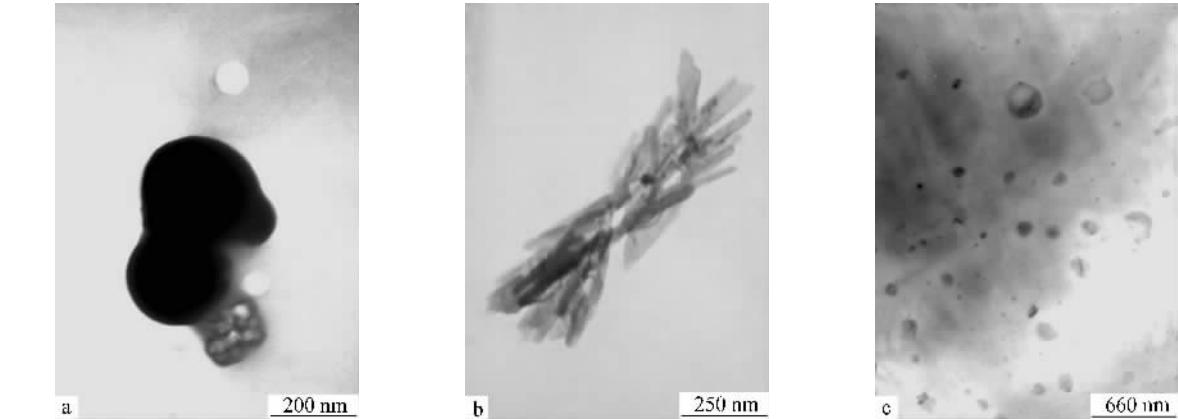


图 6 TEM pictures of star-PCL-*b*-PEG crew-cut aggregates at various solvents as common solvents
a) Dioxane ;b) THF ;c) *N,N*-dimethylformamide(DMF) ;
The water content is *ca.* 50 wt% ;The initial copolymer concentration is 2.0 wt% .

初始聚合物浓度不同,导致所形成胶束的形态也有所不同.图 7 给出了随着 star-PCL-*b*-PEG 初始共聚物浓度的增大,聚合物以 THF 为共溶剂时所形成的不同胶束形态.当初始共聚物浓度为 0.5 wt% 时,球状聚集体形成,直径约为 60 nm.初始共聚物浓度为 1.0 wt% 时,胶束的形态仍然是球状,直径增大,约为 75 nm.直至初始共聚物浓度增加到 2.0 wt%,棒状结构的胶束形成.通常,对于平头胶束体系,临界胶束浓度 CMC 非常低,

胶束的形态受以下几个因素的影响,如共溶剂的特性,初始聚合物浓度,水的含量,共聚物组成,温度及添加剂等^[19].本文主要讨论共溶剂的特性,初始聚合物浓度和水的含量等因素对 star-PCL-*b*-PEG 胶束形态的影响.

初始浓度为 2.0 wt% 的 star-PCL-*b*-PEG 在不同共溶剂中自组装形成胶束的 TEM 照片如图 6 所示.由图 6 可见,当共溶剂为二氧六环时,可以观察到直径约为 200 nm 的球状胶束图(图 6a),图 6(b)则显示了聚合物在 THF 中形成棒状结构,这是由于溶剂的改变引起核内成核链段伸展度的增加,进而导致形成一个新的低自由能棒状结构^[20].而当共溶剂为 DMF 时,star-PCL-*b*-PEG 平头胶束的聚集形态转变为未闭合的囊泡和球状胶束(图 6c),未闭合的囊泡壁厚大约是 267 nm,它是由薄膜弯曲而成^[21].这说明,随着共溶剂对核内成核链段溶解性的增加,核内成核链段伸展度变大,使形态从球状到棒状,再到未闭合的囊泡状以减少胶束的自由能^[20].

Eisenberg 等^[22]认为形成棒状结构胶束的机理可能为小的球状聚集体数量增多,形成了大的球状胶束,并且达到一定程度,胶束形态变成棒状结构.star-PCL-*b*-PEG 初始浓度的增加有利于棒状胶束的生成.

水含量的不同也会影响胶束的聚集形态.如图 8 所示,star-PCL-*b*-PEG 在 DMF 中的初始浓度为 2.0 wt%,当加入不同量的水时,得到不同的胶束形态.水含量为 50 wt% 时,可以观察到未闭合

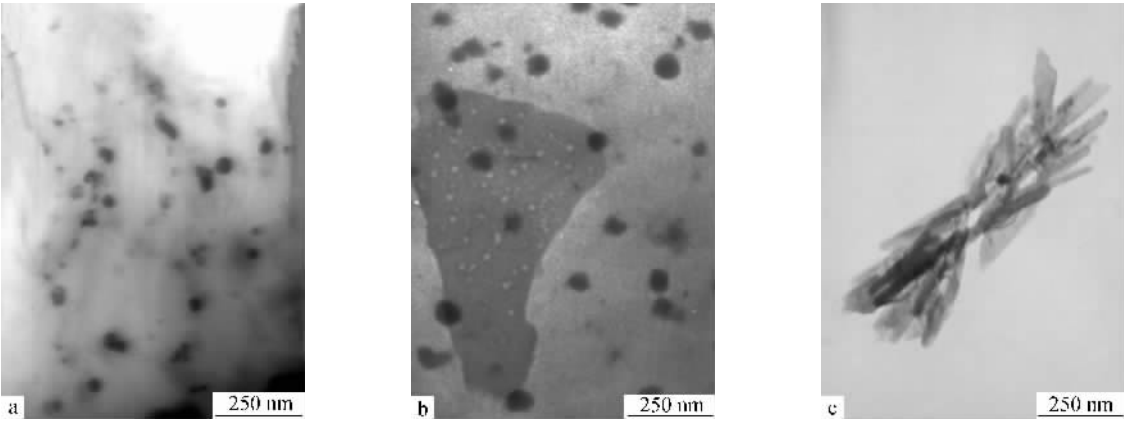


Fig. 7 TEM pictures of star-PCL-*b*-PEG crew-cut aggregates at various initial copolymer concentrations
a) 0.5 wt% ;b) 1.0 wt% ;c) 2.0 wt% ;
THF as the common solvent ;The water content is *ca.* 50 wt% .

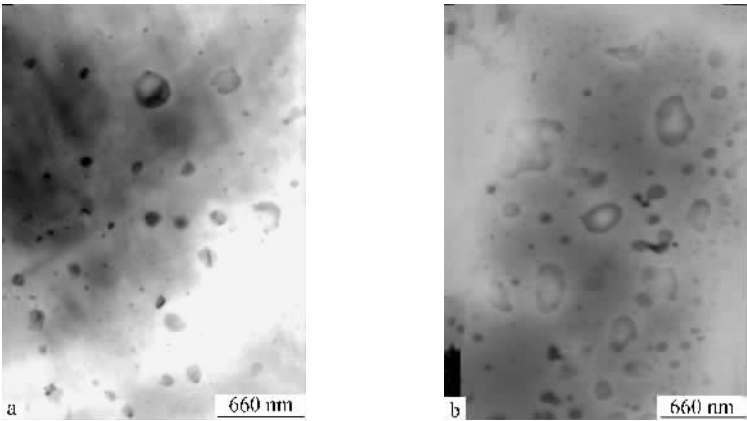


Fig. 8 TEM pictures of star-PCL-*b*-PEG crew-cut aggregates at various water contents
a) 50 wt% ;b) 75 wt% ;
DMF as the common solvent ;The initial copolymer concentration is 2.0 wt% .

的囊泡与球状结构胶束共同存在.增加水量到 75 wt% ,可以观察到完整的囊泡,同时还存在球状结构的胶束.水量改变引起胶束数量的变化,影响了核的粒径和形成核的链段的伸展度^[20] .

综上所述,本文采用沉淀剂水加入法,制备了

star-PCL-*b*-PEG 聚合物的分子聚集体胶束溶液,并对其进行了表征,发现具有较低的临界胶束浓度,粒子分布比较均匀及在不同的制备条件下具有不同的形貌特征.

REFERENCES

1 Gan Z,Jim T F,Li M,Yuer Z. *Macromolecules*,1999,32(3) 590 ~ 594
2 Kim S Y,Lee Y M. *Biomaterials*,2001,22 1697 ~ 1704
3 Yang Runmiao(杨润苗),Wang Yanmei(王延梅). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2004,(3) 401 ~ 405
4 Shi Dongjian(施冬健),Liu Xiaoya(刘晓亚),Chen Mingqing(陈明清),Yang Cheng(杨成),Gu Zhengbiao(顾正彪),Xiang Fei(相飞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2004,(4) 600 ~ 604
5 Khan T N,Mobbs R H,Price C,Quintana J R,Stubbersfield R B. *Eur Polym J*,1987,23 191 ~ 194
6 Halperin A,Tirrell M,Lodge T P. *Adv Polym Sci*,1992,100 31 ~ 71
7 Zhang L F,Eisenberg A. *Polym Adv Technol*,1998,9 677 ~ 699
8 Yu K,Eisenberg A. *Macromolecules*,1998,31 3509 ~ 3518
9 Zhang L F,Eisenberg A. *J Am Chem Soc*,1996,118 3168 ~ 3181

10 Zhang L F,Eisenberg A. *Macromolecules*,1996,29 3805 ~ 8815
11 Yu Y S,Zhang L F,Eisenberg A. *Macromolecules*,1998,31 1144 ~ 1154
12 Desbaumes L,Eisenberg A. *Langmuir*,1999,15 36 ~ 38
13 Yu K,Zhang L F,Eisenberg A. *Langmuir*,1996,12 5980 ~ 5984
14 Chow H F,Mong T K K,Nongrum M F,Wan C W. *Tetrahedron*,1998,54 8543 ~ 8660
15 Yang H,Joseph J M,Stephanie T L. *J Colloid Interf Sci*,2004,273 148 ~ 154
16 Wei Huanyu(魏焕郁),Shi Wenfang(施文芳),Nie Kangming(聂康明),Zhang Yuchuan(章于川). *Chem J Chin Univ(高等学校化学学报)*, 2001,22(9) 1605 ~ 1609
17 Yang Z,Liu J H,Huang Z P,Shi W F. *Eur Polym J*,2007,43 2298 ~ 2307
18 Inoue K. *Progress in Polymer Science*,2000,25 453 ~ 571
19 Zhang L F,Eisenberg A. *Science*,1995,268 1728 ~ 1731
20 Chen X G,Ding X B,Zheng Z H,Peng Y X. *Macromol Biosci*,2005,5 157 ~ 163
21 Yuan J J,Li Y S,Cheng S Y,Jiang L,Feng L X,Fan Z Q. *Eur Polym J*,2003,39 767 ~ 776
22 Zhang L F,Eisenberg A. *J Polym Sci Part B Polym Phys*,1999,37 1469 ~ 1484

PREPARATION AND MORPHOLOGIES OF MICELLE-LIKE
AGGREGATES BASED ON DENDRITIC POLY(ETHER-AMIDE)

CAI Rulin, NIE Kangming, WANG Song

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039)

Abstract An amphiphilic star block copolymer (star-PCL-*b*-PEG) based on dendritic poly(ether-amide) (DPEA) was prepared through ring opening polymerization of ε-caprolactone (CL) with a DPEA-OH dendrimer as an initiator, then coupling with isocyanate terminated linear polyethylene glycol (PEG-NCO). The molecular structure was verified by FT-IR, ¹H-NMR and GPC. The polymer could form micelle-like nanoparticles due to its amphiphilic characteristics. The aggregates of star-PCL-*b*-PEG in aqueous media were fabricated by dropping deionized water into block copolymer solutions in common solvents. The micellar characteristics of star-PCL-*b*-PEG in water were similar to those of “crew-cut” aggregates. The star-PCL-*b*-PEG block copolymer was investigated by fluorescence spectroscopy, dynamic light scattering (DLS) and transmission electron microscopy (TEM). The critical micelle concentration (CMC) was determined by a fluorescence technique to be 1.623 mg/L. The hydrodynamic radius of micelles was measured to be 86.2 nm or 224.6 nm at different concentrations by DLS, and the polydispersity index (PDI) was estimated to be 0.115 and 0.197, respectively, showing that the particle size was relatively widely distributed at the higher concentration. As the concentration of copolymer increased, the more hydrophobic PCL segments easily aggregated with each other due to the hydrophobic interaction. Therefore, the polymer particles were formed from a lot of molecules. The morphology of star-PCL-*b*-PEG “crew-cut” aggregates was studied directly by TEM, and various morphologies of crew-cut micelle-like aggregates were observed under various conditions by changing the nature of common solvents, the initial copolymer concentration and the water content. The multiple morphologies, including spheres, robs and vesicles were obtained. It was found that spheres and robs were obtained from the star-PCL-*b*-PEG solutions with THF as the common solvent, while vesicles were obtained from the copolymer solutions with DMF as the common solvent.

Keywords Dendritic poly(ether-amide), Block copolymer, “Crew-cut” aggregates, Morphology