

综 述

含糖嵌段聚合物的合成

陈丽琼^{1,2}, 张黎明^{1,*}, 陈建军², 杨 建², 李荣先²

(1. 中山大学化学与化学工程学院高分子研究所, 广州 510257;

2. 深圳清华大学研究院, 深圳 518057)

摘要:含糖嵌段聚合物生物降解性和生物相容性好, 其分子链上含有大量可反应性基团(如羟基、氨基或羧基), 可进行后续功能化改性, 在热塑性弹性体、增容剂、表面活性剂、生物降解材料、药物载体材料等方面显示出广阔的应用前景, 是近年来发展起来的一种新型功能材料。本文综述了含糖嵌段聚合物的合成研究进展, 糖种类涉及寡糖、纤维素、葡聚糖、直链淀粉和透明质酸等, 聚合方法主要包括阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合、开环聚合、酶促聚合、化学偶联等。

关键词:糖; 嵌段聚合物; 合成

引言

嵌段聚合物分子中同时存在两种或两种以上不同组成和性质的聚合物链段, 各链段通过化学键连接, 通常是热力学不相容的, 具有独特的微相分离特性, 可发生本体、薄膜、界面或溶剂自组装, 在热塑性弹性体^[1]、增容剂^[2]、表面活性剂^[3~4]、纳米材料的制备^[5~12]及药物载体^[13~16]等方面具有广阔的应用前景, 近年来倍受关注。

糖分子链上含有大量可反应性基团(如羟基、氨基或羧基), 生物降解性及生物相容性好, 对细胞和蛋白质具有很好的识别和结合功能^[17,18], 将其引入到嵌段聚合物中, 可望赋予产物良好的生物降解性、糖分子靶向性及其它后续功能, 近年来已引起人们极大的兴趣。迄今为止, 有关含糖链段嵌段聚合物的报道尚不多见, 涉及的糖种类主要有寡糖、纤维素、葡聚糖、直链淀粉和透明质酸等。

1 含寡糖链段嵌段聚合物的合成

Nagasaki 等^[19]通过活性阴离子聚合反应合成了含寡糖链段的葡萄糖-聚乳酸-聚乙二醇三嵌段聚合物, 其具体合成路线如图 1 所示。通过类似的方法还得到了半乳糖-聚乙二醇-聚乳酸和乳糖-聚乙二醇-聚乳酸三嵌段聚合物^[19~21]。此类嵌段聚合物在水溶液中可形成“核-壳”结构胶束, 表层糖分子对目标细胞和蛋白分子具有很好的识别与结合能力, 可望用作靶向药物载体。Haddleton 等^[22]以 β -环糊精(β -CD)为原料, 通过乙酰化、开环及端羟基化等一系列反应制得含一端羟基乙酰麦芽七糖(ACMH-OH), 然后在二氯甲烷中、0℃下与 2-溴-异丁溴澳反应, 得到大分子引发剂(ACMH-Br), 最后通过 ATRP 法引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体发生聚合, 制得乙酰麦芽七糖-聚甲基丙烯酸甲酯两嵌段聚合物(ACMH-*b*-PMMA), 最后脱去乙酰保护基团, 得到麦芽七糖-聚甲基丙烯酸甲酯两嵌段聚合物(MH-*b*-PMMA), 具体合成路线如图 2 所示。Li 等^[23]通过类似的方法得到 ACMH-OH, 然后引发 ϵ -己内酯单体开环聚合, 最后脱去乙酰保护基团, 得到麦芽七糖-聚(ϵ -己内酯)两嵌段聚合物(MH-*b*-PCL)。该嵌段聚合物在水溶液中可自组装成

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20676155); 广东省自然科学基金资助项目(06023103);

作者简介:陈丽琼(1977-), 女, 广东惠州人, 博士研究生, 从事功能高分子的研究, E-mail: ritacq@hotmail.com;

* **通讯作者,** E-mail: ceszhm@mail.sysu.edu.cn.

纳米球形胶束。

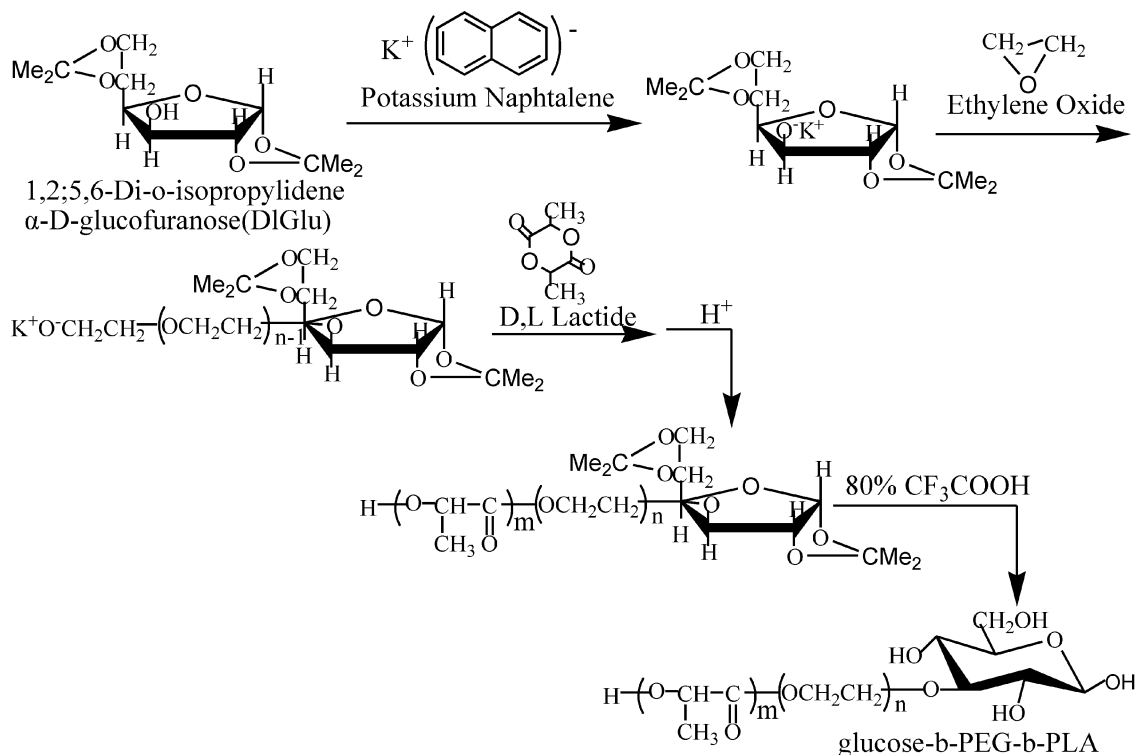


图 1 通过阴离子开环聚合反应合成葡萄糖-聚乙二醇-聚乳酸嵌段聚合物(Glucose-*b*-PEG-*b*-PLA)^[19]

Figure 1 Synthetic route of Glucose-PEG-PLA block polymer by anionic ring-opening polymerization^[19]

2 含纤维素链段嵌段聚合物的合成

在制备含纤维素链段嵌段聚合物中,通常先对高分子量纤维素或其衍生物进行降解,得到适当分子量后采用偶联法或聚合法制备嵌段聚合物。

2.1 偶联法

在偶联法制备含纤维素链段嵌段聚合物中,常将纤维素主链上的羟基保护起来,制备纤维素衍生物,然后,高分子量纤维素衍生物在酸性条件下进行降解,得到单端羟基或双端羟基纤维素低聚物,最后利用端羟基的活性与异氰酸酯、卤素原子等功能基发生偶联反应制备含纤维素链段嵌段聚合物。

文献^[24,25]先将三醋酸纤维素(CTA)通过酸降解,得到双端羟基CTA,然后利用羟基和二异氰酸酯单体发生反应,最后脱去乙酰保护基团,制备了一系列可被纤维素酶降解且降解性能优于纤维素的纤维素-二异氰酸酯嵌段聚合物。在此基础上,利用异氰酸酯基团与聚丙二醇上的羟基进一步反应,制得了纤维素-聚丙二醇嵌段聚合物^[26]。Glasse等^[27,28]采用类似的方法,制得了纤维素醋酸酯-丙基木质素嵌段聚合物和纤维素丙酸酯-木质素嵌段聚合物。实验发现嵌段聚合物的性质主要取决于纤维素丙酸酯的链长,当纤维素丙酸酯链长较短时,嵌段聚合物具有类似“球形”高聚物的性质,而当纤维素丙酸酯链长较长时,嵌段聚合物具有“杆状”高聚物性质。

Namazi等^[29]通过CTA分子链端羟基与聚乙二醇分子链上的氯原子发生偶联反应,制得了聚乙二醇-纤维素三醋酸酯-聚乙二醇三嵌段聚合物(PEG-*b*-CTA-*b*-PEG)。具体合成方法为:首先将聚乙二醇用羧酸进行处理,得到双端羧酸聚乙二醇,然后与 $SOCl_2$ 进行反应,乙醚进行陈化处理,得到二氯代聚乙二醇,最后通过氯原子与纤维素三醋酸酯上的羟基发生缩合反应,得到PEG-*b*-CTA-*b*-PEG三嵌段聚合物。

2.2 聚合法

Ceresa^[30]通过机械降解方法,将高分子量纤维素衍生物的主链断裂成聚合物大分子自由基,然后引

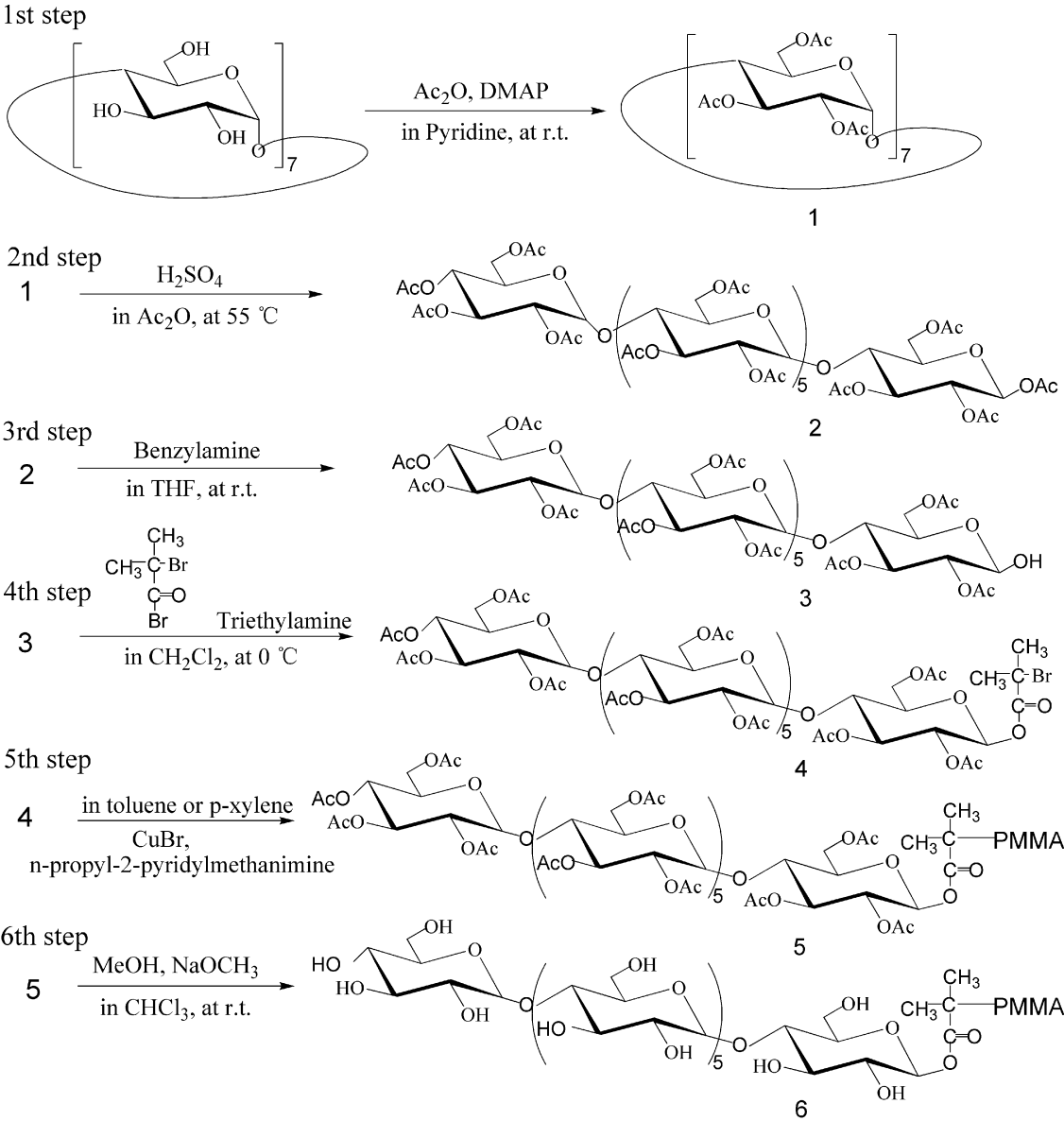


图 2 麦芽七糖-聚甲基丙烯酸甲酯两嵌段聚合物的合成路线(MH-*b*-PMMA)^[22]

Figure 2 Synthetic route of MH-*b*-PMMA diblock polymer^[22]

发含双键基团的单体聚合形成嵌段聚合物。通过此方法得到了一系列含纤维素链段嵌段聚合物,如甲基纤维素-丙烯腈嵌段聚合物,乙基纤维素-甲基丙烯酸甲酯嵌段聚合物,苄基纤维素-苯乙烯嵌段聚合物等。

Feger 等^[31~33]首先在盐酸作用下,将三甲基纤维素(TMC)部分降解成带有一个反应活性氯端基的三甲基纤维素,然后 TMC 与 AgSbF_6 反应形成三甲基纤维素大分子引发剂,引发四氢呋喃单体发生活性阳离子聚合反应,得到三甲基纤维素-聚四氢呋喃二元嵌段聚合物(TMC-*b*-PTHF)。该嵌段聚合物具有良好机械性能,可用作热塑性弹性体。

曹亚等^[34,35]采用超声波技术合成了一系列不同分子量羧甲基纤维素(CMC)嵌段聚合物。其合成方法为:CMC 与表面活性大单体(十二烷基醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯)的混合水溶液在超声波辐照下,CMC 分子断链产生大分子自由基,引发表面活性大单体使其聚合,得到具有嵌段结构的聚合物,可用作高分子表面活性剂。

Kamitakahara 等^[36~38]经一系列反应将纤维素三醋酸酯(CTA)还原端上的乙酰基团转化为氨基,然后与 15-叠氮十五烷酰氯单体发生缩聚反应,通过严格控制 15-叠氮十五烷酰氯单体的浓度,制得了一系列

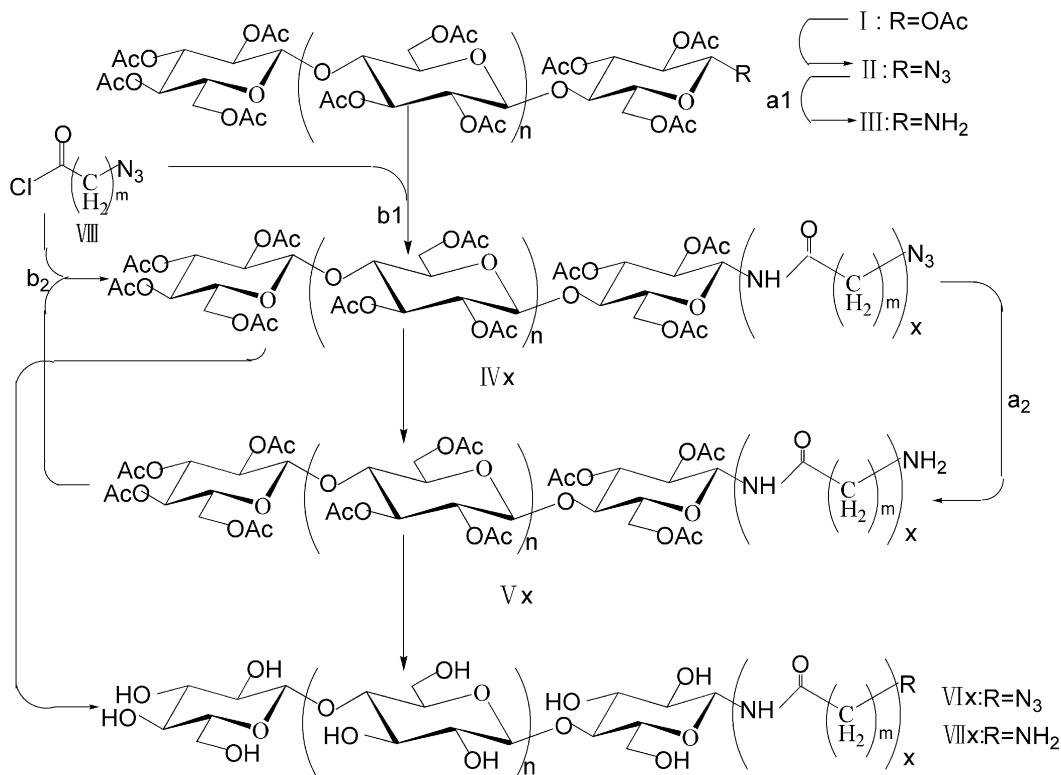


图 3 纤维素-聚(十五烷酰胺)嵌段聚合物的合成路线^[36]

Figure 3 Synthetic route to cellulose-poly(pentadecanoyl amide) block polymers^[36]

具有不同分子量的三醋酸纤维素-聚十五烷酰氨嵌段聚合物,最后脱去乙酰保护基团,得到纤维素-聚十五烷酰氨嵌段聚合物,其合成路线如图 3 所示。实验表明:所得嵌段聚合物具有玻璃化、结晶和熔融行为,其玻璃化温度(T_g)和熔融温度(T_m)随着半刚性链段 CTA 分子量的增大而升高,基本不受软链段(聚十五烷酰氨)链长的影响;冷结晶温度(T_c)随着(聚十五烷酰氨)链长的增大而降低。

3 含葡聚糖链段嵌段聚合物的合成

葡聚糖的分子主链由 $\alpha(1,6)$ 糖苷键连接,存在少量 $\alpha(1,4)$ 或 $\alpha(1,3)$ 糖苷键连接的支链。每个葡聚糖分子链上含有一个还原端半缩醛羟基,其性质与主链上其它羟基不同。含葡聚糖链段嵌段聚合物可利用此特性来制备,按还原端半缩醛羟基反应方式的不同,其制备方法可分为三种:(1)葡聚糖直接与胺端基聚合物发生偶联反应制备嵌段聚合物;(2)葡聚糖氧化成内酯后与胺端基聚合物发生偶联反应制备嵌段聚合物;(3)还原端功能化葡聚糖与含功能端基聚合物发生偶联或引发单体聚合制备嵌段聚合物。

(1) 葡聚糖与胺端基聚合物的偶联制备

此方法是利用葡聚糖还原端的半缩醛羟基在氰化硼氢化钠催化剂作用下与胺基发生反应而制备的,合成路线如图 4 所示。此方法简单,但由于葡聚糖还原端的半缩醛羟基的活性较低,一般只适合于分子量较低的葡聚糖($M_w \leq 6000$)。Bosker^[39]采用此方法制备了葡聚糖-聚苯乙烯两嵌段聚合物。

(2) 氧化葡聚糖与胺端基聚合物的偶联制备

此法先将葡聚糖还原端的半缩醛羟基氧化形成内酯后,再与含胺端基聚合物发生偶联反应,具体合成路线见图 5。此方法与方法(1)相比,虽然增多一步氧化反应,但葡聚糖的反应活性明显提高^[40,41]。Hernandez 等^[42]采用此方法制得了葡聚糖-聚乙二醇双亲水性两嵌段聚合物,然后利用葡聚糖链上的羟基进行羧甲基化,制得了阴离子型羧甲基葡聚糖-聚乙二醇双亲水性两嵌段聚合物,在水溶液中具有 pH 值响应性。Hashimoto 等^[43]将葡聚糖氧化形成内酯后,与含胺端基聚酰胺发生偶联反应,制备了葡聚糖-聚

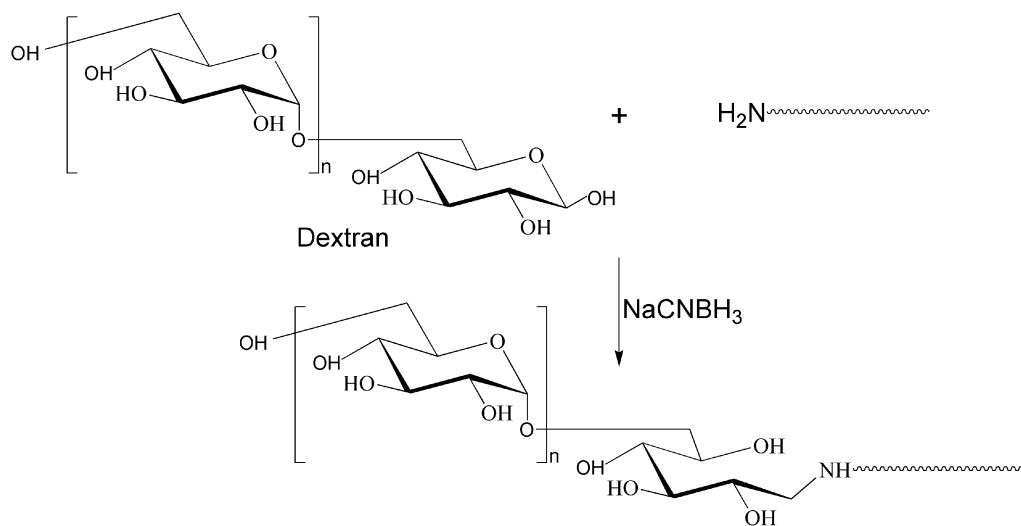


图 4 葡聚糖直接与胺端基聚合物反应制备含葡聚糖链段嵌段聚合物^[39]

Figure 4 Synthetic route to block polymer containing dextran segments via the reaction of dextran with amino-functionalized polymers^[39]

酰胺两嵌段聚合物。

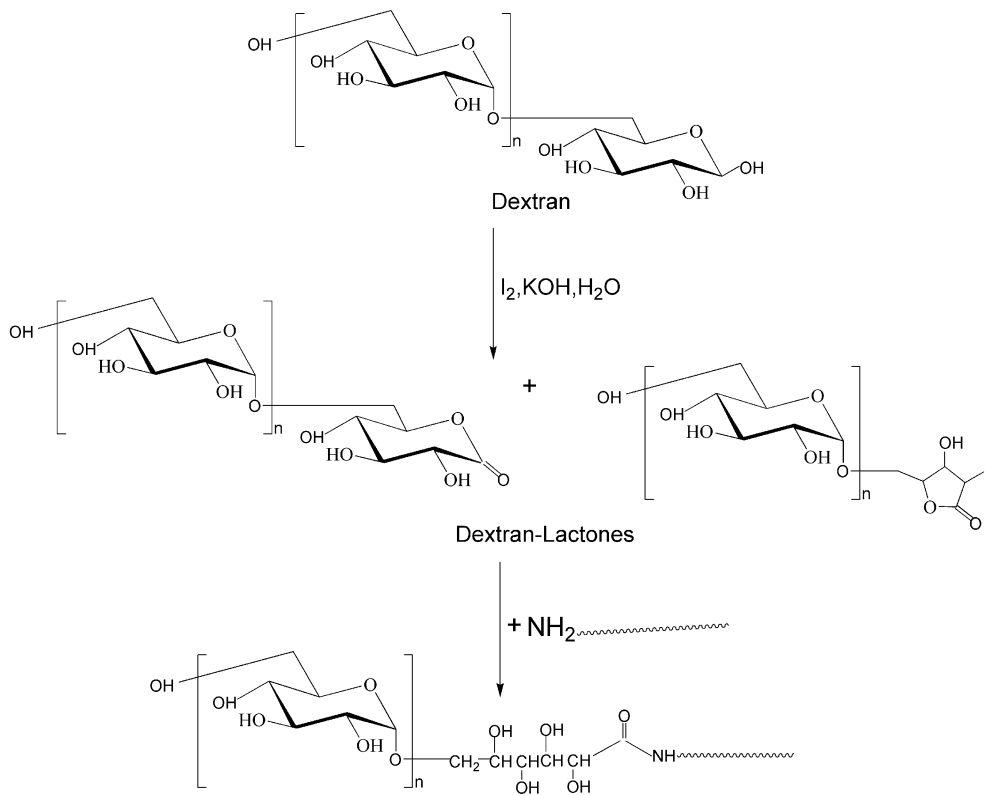


图 5 葡聚糖内酯与胺端基聚合物反应制备含葡聚糖链段嵌段聚合物^[42, 43]

Figure 5 Synthetic route to block polymer containing dextran segments via the reaction of dextran-lactones with amino-functionalized polymers^[42, 43]

(3) 通过还原端功能化葡聚糖来制备

在方法(2)中,将葡聚糖还原端的半缩醛羟基氧化成内酯后,其反应活性虽得到了较好的提高,但只限于与含胺端功能基聚合物发生偶联反应,应用面较窄。方法(3)结合了方法(1)及方法(2)的反应原理,将葡聚糖直接或氧化成内酯后与含有功能团X的小分子胺($\text{NH}_2-\text{R}-\text{X}$)反应,制备还原端功能化葡聚糖

(Dextran-NH-R-X), 再利用 X 基团的反应活性, 与含功能端基聚合物发生偶联或引发单体聚合制备嵌段聚合物, 其合成路线如图 6 所示。此方法与方法(1)相比, 葡聚糖活性得到了很大的提高, 与方法(2)相比, 功能端基聚合物的功能基不仅限于 NH_2 , 极大拓宽了偶联法制备葡聚糖嵌段聚合物的途径。另外, 此方法除通过偶联法制备嵌段聚合物外, 还可作大分子引发剂, 引发单体聚合制备嵌段聚合物, 应用范围广。

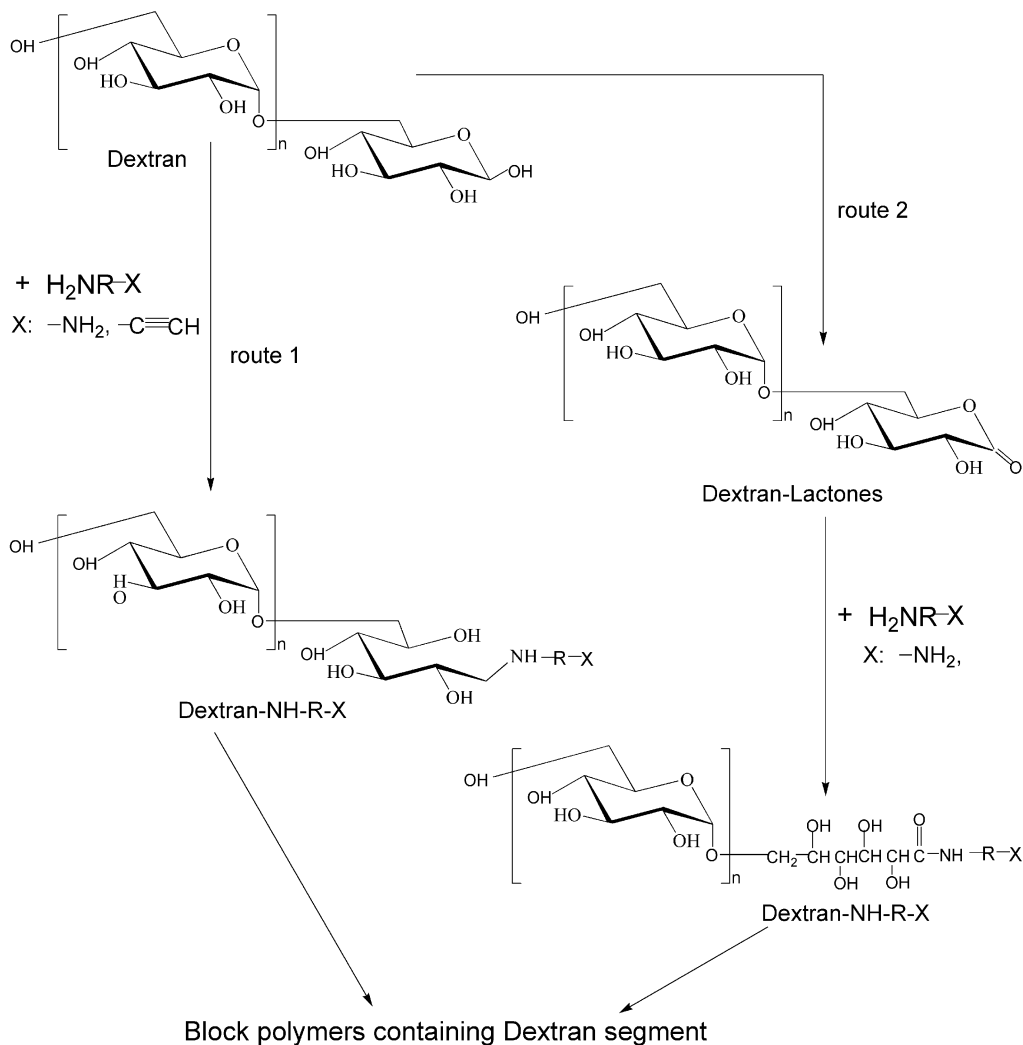


图 6 还原端功能化葡聚糖与功能端基聚合物发生偶联或引发单体聚合制备含葡聚糖链段嵌段聚合物^[43~45]

Figure 6 Synthetic route to block polymer containing dextran segments by functionalized dextrans coupling with functionalized polymers or initiating monomers to polymerization^[43~45]

Liu 等^[44]将葡聚糖直接与乙二胺反应制得胺端基葡聚糖, 然后与末端丙烯酰化聚己内酯经加成反应偶联, 制得葡聚糖-聚己内酯两嵌段聚合物, 此类嵌段聚合物在水溶液中可通过自组装形成直径为 20~50 nm 的球型胶束。Bernard 等^[45]将葡聚糖直接与丙炔胺发生反应, 得到带炔丙端基的葡聚糖, 然后与叠氮黄原酸盐通过点击化学反应, 制得葡聚糖-黄原酸盐嵌段聚合物, 可作乳液聚合稳定剂使用。Hashimoto 等^[43]先将葡聚糖氧化形成内酯后, 与丁二胺发生反应, 得到胺端基葡聚糖, 然后与末端连有酰基内酰胺基团的聚酰胺发生偶联反应制得葡聚糖-聚酰胺两嵌段聚合物。另外, 他还将葡聚糖内酯与丁二胺反应生成的胺端基葡聚糖与二元内酰胺反应制得末端带有酰基内酰胺基团的葡聚糖, 然后用三甲基硅烷将葡聚糖主链上的羟基保护起来, 最后通过葡聚糖末端的酰基内酰胺基团, 引发内酰胺单体聚合, 最后脱去葡聚糖主链上的三甲基硅烷保护基, 得到葡聚糖-聚酰胺两嵌段聚合物。

4 含直链淀粉链段嵌段聚合物的合成

到目前为止,文献报道关于含直链淀粉链段嵌段聚合物的制备方法主要有两种:偶联法和酶促聚合法。

(1) 偶联法

在采用偶联法制备含直链淀粉链段嵌段聚合物过程中,常先将高分子量的直链淀粉中的羟基先用保护基团保护起来,制备直链淀粉衍生物,然后进行酸降解,制备含有可反应功能端基的低分子量直链淀粉衍生物,接着通过功能端基之间的偶联反应制备嵌段聚合物,如直链淀粉/聚丙二醇、直链淀粉/聚丁二烯嵌段聚合物^[46]和直链淀粉-聚酯嵌段聚合物^[47],此类嵌段聚合物能被 α -淀粉酶降解,具有生物降解性。此法与前面介绍的纤维素/二异氰酸酯嵌段聚合物、纤维素/二异氰酸酯/聚丙二醇多嵌段聚合物的制备方法类似^[24,25]。

(2) 酶促聚合法

在酶促聚合法制备含直链淀粉嵌段聚合物过程中,常以麦芽寡糖(如麦芽七糖和麦芽五糖等)为原料,先制备含麦芽寡糖链段嵌段聚合物,然后以其为底物,土豆磷酸化酶为催化剂,催化葡萄糖-1-磷酸酯单体聚合形成含成直链淀粉链段嵌段聚合物。此法能很好地控制直链淀粉链段的分子量,但合成过程中涉及底物的制备、土豆磷酸化酶的提取及酶促聚合等步骤,操作较繁琐。

Loos 等^[48,49]通过 β -环糊精的酸式开环反应,先制得麦芽七糖,并以其为原料,通过三种方法制得了聚苯乙烯/麦芽七糖嵌段聚合物,然后以此嵌段聚合物为底物,土豆磷酸化酶催化葡萄糖-1-磷酸酯单体聚合得到了直链淀粉/聚苯乙烯嵌段聚合物,其合成路线如图 7 所示。此嵌段聚合物在四氢呋喃选择性溶剂中

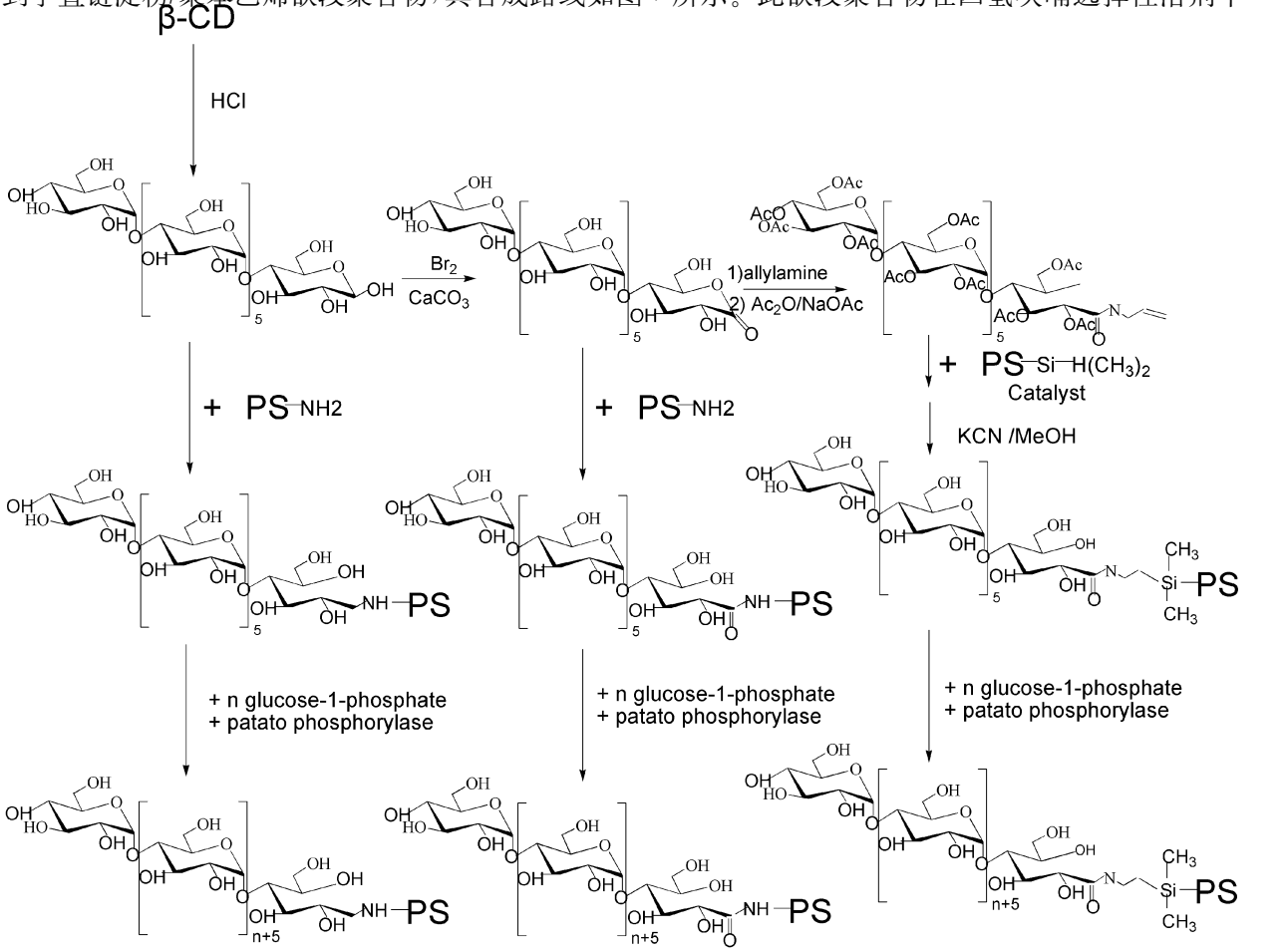


图 7 酶促聚合法制备直链淀粉-聚苯乙烯两嵌段聚合物^[48,49]

可形成星型胶束,在水溶液中,高温高压条件下可形成平头胶束^[50]。Akiyoshi 等^[51]以麦芽五糖/聚氧化乙烯嵌段聚合物为底物,采用类似的方法合成得到了直链淀粉/聚氧化乙烯嵌段聚合物。此聚合物在氯仿中能进行自组装,直链淀粉链段具有分子识别功能,能将水中的甲基橙分子萃取到氯仿层中^[52]。

5 含透明质酸链段嵌段聚合物的合成

Yang 等^[53]先将高分子量透明质酸进行酸降解,得到低分子量透明质酸,然后利用还原端半缩醛羟基与胺端基聚(2-乙基-2-噁唑啉)发生偶联反应得到透明质酸-聚(2-乙基-2-噁唑啉)两嵌段聚合物。其反应原理与前面所述的葡聚糖直接与胺端基聚合物发生偶联反应制备含葡聚糖链段嵌段聚合物的原理相同。

6 结语

含糖嵌段聚合物具有良好的生物降解性、生物相容性及糖分子目标靶向性,另外,其分子链上含有大量可反应性基团(如羟基、氨基或羧基),有利于聚合物的后续功能化改性或通过化学键负载药物或生物活性分子,在生物医药等领域具有广阔的应用前景,目前已成为嵌段聚合物领域的研究热点之一。然而到目前为止,有关含糖嵌段聚合物的合成及性能研究的报道尚不多见,但随着新合成技术的不断出现,此类新型嵌段聚合物必将得到更广泛的关注与应用。

参考文献:

- [1] 催巍,张宝森,闫卫东,等. 高分子通报, 2005, 5: 92~99.
- [2] 张国颖,吴强,汪伟志,等. 高分子通报, 2003, 2: 37~42.
- [3] Read E S, Fujii S, Amalvy J I, et al. Langmuir, 2004, 20: 7422~7429.
- [4] Cao Y, Li H L. J Appl Polym Sci, 2005, 98: 945~949.
- [5] Jiang X Z, Zhang J Y, Zhou Y M, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2008, 46: 860~871.
- [6] Kuang D B, Brezesinski T, Smarsly B. J Am Chem Soc, 2004, 126: 10534~10535.
- [7] Albrecht T T, Schotter J, Kästle G A, et al. Science, 2000, 290: 2126~2129.
- [8] Kim H C, Jia X Q, Stafford C M, et al. Adv Mater, 2001, 13: 795~797.
- [9] Du J Z, Chen Y M, Zhang Y H, et al. J Am Chem Soc, 2003, 125: 14710~14711.
- [10] Zhang Y F, Luo S Z, Liu S Y. Macromolecules, 2005, 38: 9813~9820.
- [11] Wei H, Cheng C, Chang C, et al. Langmuir, 2008, 24: 4564~4570.
- [12] Kim B S, Qiu J M, Wang J P, et al. Nano Lett, 2005, 5: 1987~1991.
- [13] Kataoka K, Harada A, Nagasaki Y. Adv Drug Delivery Rev, 2001, 47: 113~131.
- [14] Hu Y, Jiang X Q, Ding Y, et al. Biomaterials, 2003, 24: 2395~2404.
- [15] Kim I S, Jeong Y, Cho C S, et al. Int J Pharm, 2000, 211: 1~8.
- [16] Piskin E. Int J Pharm, 2004, 277: 105~108.
- [17] Dwek R A. Chem Rev, 1996, 96: 683~720.
- [18] Ladmira V, Melia E, Haddleton D M. Eur Polym J, 2004, 40: 431~449.
- [19] Yasugi K, Nakamura T, Nagasaki Y, et al. Macromolecules, 1999, 32: 8024~8032.
- [20] Nagasaki Y, Yasugi K, Yamamoto Y, et al. Biomacromolecules, 2001, 2: 1067~1070.
- [21] Jule E, Nagasaki Y, Kataoka K. Bioconjugate Chem, 2003, 14: 177~186.
- [22] Haddleton D M, Ohno K. Biomacromolecules, 2000, 1: 152~156.
- [23] Li B G, Zhang L M. Carbohydr Polym, 2008, 74: 390~395.
- [24] Kim S, Stannett V T, Gilbert R D. J Polym Sci: Polym Lett Edition, 1973, 11: 731~735.
- [25] Kim S, Stannett V T, Gilbert R D. J Macromol Sci, Pure Appl Chem, 1976, A10 (4), 671~679.
- [26] Amick R, Gilbert R D, Stannett V T. Polymer, 1980, 21: 648~650.
- [27] Demaret V, Glasser W G. Polymer, 1989, 30: 570~755.
- [28] Oliveira W D, Glasser W G. Polymer, 1994, 35: 1977~1985.
- [29] Namazi H, Rad S J. J Appl Polym Sci, 2004, 94: 1175~1185.
- [30] Ceresa R J. Polymer, 1961, 2: 213~219.
- [31] Feger C, Cantow H J. Polym Bull, 1980, 3: 407~413.

- [32] Feger C, Cantow H J. Polym Bull, 1982, 6; 321~326.
- [33] Feger C, Cantow H J. Polym Bull, 1982, 6; 583~588.
- [34] 曹亚, 李惠林, 徐僖, 等. 高等学校化学学报, 1997, 18 (6); 985~989.
- [35] Cao Y, Li H L. Polym J, 1999, 31 (11); 920~923.
- [36] Kamitakahara H, Nakatsubo F. Cellulose, 2005, 12; 209~219.
- [37] Kamitakahara H, Nakatsubo F. Cellulose, 2005, 12; 527~541.
- [38] Enomoto¹ Y, Kamitakahara¹ H, Takano¹ T, et al. Cellulose, 2006, 13; 437~448.
- [39] Bosker W T E, Agoston K, Cohen Stuart M A, et al. Macromolecules, 2003, 36; 1982~1987.
- [40] Hashimoto K, Imanishi S I, Okada M, et al. J Polym Sci, Part A; Polym Chem, 1991, 29 (9); 1271~1279.
- [41] Zhu J, Gosen C, Marchant R E. J Polym Sci, Part A; Polym Chem, 2006, 44; 192~199.
- [42] Hernandez O S, Soliman G M, Winnik F M. Polymer, 2007, 48; 921~930.
- [43] Hashimoto K, Imanishi S I, Okada M, et al. J Polym Sci, Part A; Polym Chem, 1992, 30 (2); 211~220.
- [44] Liu J Y, Zhang L M. Carbohydr Polym, 2007, 69; 196~201.
- [45] Bernard J, Save M, Arathoon B, et al. J Polym Sci, Part A; Polym Chem, 2008, 46; 2845~2857.
- [46] Lynn M M, Stannett V T, Gilbert R D. J Polym Sci; Polym Chem Edition, 1980, 18; 1967~1977.
- [47] Lee K S, Stannett V T, Gilbert R D. J Polym Sci; Polym Chem Edition, 1982, 20; 997~1009.
- [48] Loos K, Stadler R. Macromolecules, 1997, 30; 7641~7643.
- [49] Loos K, Muller A H E. Biomacromolecules, 2002, 3; 368~373.
- [50] Loos K, Bolker A, Zettl H, et al. Macromolecules, 2005, 38; 873~879.
- [51] Akiyoshi K, Kohara M, Ito K, et al. Macromol Rapid Commun, 1999, 20; 112~115.
- [52] Akiyoshi K, Maruichi N, Kohara M, et al. Biomacromolecules, 2002, 3; 280~283.
- [53] Yang Y, Kataoka K, Winnik F M. Macromolecules, 2005, 38; 2043~2046.

The Synthesis of Block Glycopolymers

CHEN Li-qiong^{1,2}, ZHANG Li-ming^{1,*}, CHEN Jian-jun², YANG Jian², LI Rong-xian²

(1. *Institute of Polymer Science, School of Chemistry and Chemical Engineering,*

Sun Yat-Sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;

2. Reserch Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

Abstract: Block glycopolymer is a new kind of functional materials with good biodegradability and biocompatibility. Moreover, there are many reactive pendant groups such as hydroxy, amino and carboxy groups in its molecular chain which makes it possible to be further modified and obtain new functions. This kind of material can be widely used as thermoplastic elastomers, compatibilizers, surfactants, biodegradable materials and drug delivery. In this paper, the advances in the synthesis of this kind of materials are briefly reviewed, sugars involving oligosaccharide, cellulose, dextran, amylose and hyaluronan, polymerization methods including free radical polymerization, anionic polymerization, cation polymerization, open-ring polymerization, enzymatic polymerization and coupling polymerization.

Key words: Sugar; Block polymers; Synthesis