·综述·

基于动态化学键的脱粘可控型胶粘剂的研究进展

张紫怡[1] 徐海兵[2*] 刘东[2] 颜春[2] 陈刚[2] 祝颖丹[2*]

(1.宁波大学材料科学与化学工程学院，宁波 315211；
2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 浙江省机器人与智能制造装备技术重点实验室，宁波 315201)

摘要：热固性胶粘剂具有优异的粘接性能、电绝缘性能、耐化学、耐高温等特性，在汽车、电子、风力发电、航空航天等领域得到广泛应用，但其固化后形成的三维交联网络结构也使得粘接部件二次拆解困难，为粘接部件的快速拆解、维修、回收造成困难。在胶粘剂交联网络结构中引入动态化学键形成共价自适应网络，可在特定的条件刺激下实现胶粘剂交联网络的可逆断裂，从而实现可控脱粘。人们已经在基于动态化学键的可控脱粘型胶粘剂方面开展了大量研究工作，开发了一系列基于动态化学键的脱粘可控型胶粘剂。本文主要介绍了当前基于动态化学键的脱粘可控型胶粘剂的研究进展，重点阐述了可控拆解型胶粘剂设计制备的基本原理，总结了不同类型可控拆解型胶粘剂结构与性能的关系，并展望了脱粘可控型胶粘剂的发展趋势及面临的挑战。

关键词：胶粘剂；粘接性能；动态化学键；共价自适应交联网络；可控脱粘

Research Progress of Controllable Debonding Adhesives Based on Dynamic Covalent Bonds

ZHANG Zi-yi[1], XU Hai-bing[2*], LIU Dong[2], YAN Chun[2], CHEN Gang[2], ZHU Ying-dan[2*]

(*1.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;
2.Zhejiang Provincial Key Laboratory of Robotics and Intelligent Manufacturing Equipment Technology, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)

Abstract: Thermosetting adhesives have the characteristics of excellent bonding properties, electrical insulation properties, chemical resistance, heat and high temperature resistance, and are widely used in automotive, electronics, power generation, aerospace and other fields. However, the three-dimensional cross-linked networks make thermosetting adhesives insoluble and non-melting, thus leading to the difficulties of rapid disassembling, maintaining and even recycling the bonded components or parts. Dynamic covalent bonds can be introduced into the cross-linked networks of adhesives to form covalent adaptable networks, which can result in reversible fracture of cross-linked networks under specific conditions, thereby achieving controllable debonding. Many studies have been carried out in the field of controllable debonding adhesives based on dynamic covalent bonds, and a series of new adhesives based on dynamic covalent bonds have been developed. This review mainly introduces the current research progress of controllable debonding adhesives based on dynamic covalent bonds, especially focuses on the basic principle of the design and preparation of these adhesives, summarizes the relationship between covalent adaptable network structures and properties of different types of controllable debonding adhesives, and looks forward to their development trends and challenges.

2024-07-01 收稿，2024-08-07 录用，2024-08-28 网络出版
基金项目：国家自然科学基金(基金号 U23A2067)，宁波市科技创新 2025 重大专项(项目号 2022Z102)
* 通信联系人：徐海兵，E-mail: xuhaibing@nimte.ac.cn；祝颖丹，E-mail: y.zhu@nimte.ac.cn
doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.192

Keywords: Adhesives; Adhesive properties; Dynamic covalent bond; Covalent adaptable networks; Controllable debonding

引用：张紫怡，徐海兵，刘东，颜春，陈刚，祝颖丹．基于动态化学键的脱粘可控型胶粘剂的研究进展．高分子通报，**2024**, 37(12), 1722–1730

Citation: Zhang, Z. Y.; Xu, H. B.; Liu, D.; Yan, C.; Chen, G.; Zhu, Y. D. Research progress of controllable debonding adhesives based on dynamic covalent bonds. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2024**, 37(12), 1722–1730

胶粘剂是一种靠界面之间的相互作用力，使不同材料紧密粘合/链接在一起的材料。胶粘剂及粘接技术的应用有着悠久的发展历史，早在几千年前，人们已开始使用天然胶粘剂来制备一些日常生活用品，但是天然胶粘剂的粘接强度不高，耐候、耐温等性能较差，在实际应用中存在较大的局限性[1,2]。随着化学合成工业的蓬勃发展，化学合成胶粘剂出现并逐渐替代天然胶粘剂，应用于各个行业[3,4]。胶粘剂的种类繁多，其中热固性胶粘剂(如环氧、聚氨酯等)因其有高度交联的三维网络结构而具有优异的粘接强度、耐热、耐老化、耐化学腐蚀等性能，被广泛应用于汽车、电子、电器、风电、航空航天、国防军工等领域[5,6]，属于产量最大，应用最广的一类合成胶粘剂。

热固性胶粘剂的三维交联网络结构赋予其出色的内聚力和粘接强度，但也使得胶粘剂在完全固化之后难以再次解聚、溶解或熔融，为粘接部件/构件(如航空、风电领域的碳纤维复合材料部件)在服役期内的快速拆解、维修、报废之后的高效分级拆解回收带来巨大挑战[7,8]。目前对于热固性胶粘剂粘接部件的脱粘拆解方法主要有机械拆解脱粘、加热拆解脱粘、激光冲击波脱粘等，但这些方法存在条件苛刻、设备要求高、耗能高、效率低下、劳动强度大等问题，而且还存在对粘接件损伤明显、影响二次再利用等不足。尽管人们已将热可膨胀的添加剂引入到热固性胶粘剂体系中，使胶粘剂在热诱导下发生物理/化学膨胀，迫使胶粘剂破坏失效，为粘接部件的快速拆解提供了一种可能的解决方案[9,10]。但此类可热拆解型粘接剂也存在以下不足：(1)完全拆解难，残胶严重；(2)膨胀过程中释放出有毒、有害气体；(3)过程不可控，对基材有损伤；(4)添加剂具有高化学活性，应用受限[11]。理想的智能可控拆解型胶粘剂应当在服役状态具有足够的粘接强度，而需要拆解时，又可实现可控、便捷地解离。因此，开发粘接-脱粘双向智能可控的新型胶粘剂受到广泛关注。在热固性胶粘剂交联网络结构中引入可在光、热、pH等外场刺激下发生断裂的动态化学键，为实现胶粘剂交联网络可逆断裂、可控脱粘提供了新思路[7~12]。近年来，国内外研究人员在该领域开展了大量研究。本文主要介绍了当前基于动态化学键的粘接-脱粘可控型胶粘剂的研究进展，重点概述了这类新型胶粘剂设计制备的基本原理、研究现状，并展望了可控型胶粘剂的发展趋势及未来面临的挑战。

1　含动态键的脱粘可控型胶粘剂的设计原理

动态化学键是指在特定外场刺激条件下(如光、热、化学刺激)发生可逆断裂/重组的化学键，可被用于构筑各类具有刺激响应行为的智能材料[13]。目前，脱粘可控型胶粘剂设计制备的基本原理和思路主要是将动态化学键引入到热固性胶粘剂的交联网络结构中，基于动态化学键的动态可逆特性，通过外场刺激使动态键发生可逆断裂引起交联结构解聚破坏，交联密度降低，从而实现热固性胶粘剂的可控解离及粘接件的可控拆解，甚至可逆特性，还可使拆解后的基材重新恢复其粘接功能[13~18]。动态化学键分为动态共价键和动态非共价键，目前被应用于可拆解型胶粘剂

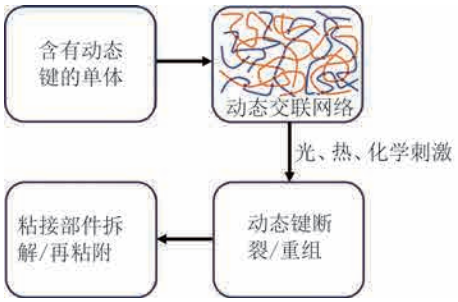

图 1　基于动态键的可控脱粘型胶粘剂设计制备与应用思路

Figure 1　Design, preparation and application of controllable desticking adhesive based on dynamic bond

的动态共价键主要有Diels-Alder (DA)键、二硫键、β-酯键、硼酸酯键及肟酯键等；动态非共价键主要有氢键、金属配体络合、π-π堆积、主客体相互作用等。基于动态化学键的脱粘可控型胶粘剂设计制备与应用思路如图1所示。

2 含动态共价键的脱粘可控型胶粘剂

2.1 基于DA结构的胶粘剂

Diels-Alder (以下简称DA)反应是指二烯化合物与亲二烯试剂发生环加成反应生成六元环，并具有热可逆性。如图2所示，在60~70 ℃下，发生Diels-Alder (DA)环加成反应，形成共价键，可保证胶粘剂的粘接强度；而在110~130 ℃下，发生逆反应(r-DA)，动态共价键发生断裂，降低了胶粘剂交联网络的交联密度，削弱了胶粘剂树脂的强度与模量，从而使得胶粘剂易于拆解[14]。DA结构的可逆特性为设计制备温度调控的粘接-脱粘型胶粘剂提供了新思路。人们已经基于DA键的热可逆特性，开发了一些对热敏感的粘接-脱粘可控型胶粘剂，包括环氧胶粘剂[15]、丙烯酸酯胶粘剂[16,17]和聚氨酯胶粘剂[18]。

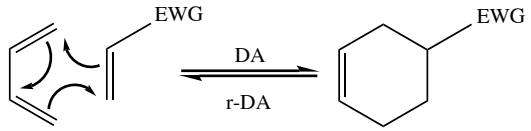

图 2 DA 加成反应及其逆反应[15]

Figure 2 DA addition reaction and its reverse reaction[15]

闵玉勤等[19]使用呋喃甲基缩水甘油醚(FGE)与己二胺型双马来酰亚胺(HBMI)通过DA环加成反应，得到了含DA键的环氧树脂单体FHM，并以二乙烯三胺(DETA)为固化剂，与FHM复配，得到环氧胶粘剂，其粘接剪切强度可达13.4 MPa。该胶粘剂在80 ℃以下粘接性能可保持稳定，当环境温度达到100 ℃以上，则发生r-DA反应，3D交联网络解交联，胶粘剂降解失效，从而实现粘接件的轻松分离，残留的胶层可用丙酮等常用溶剂擦除。这种基于DA结构的可控脱粘环氧胶粘剂具有较好的实际应用前景。

Das等[20]采用自由基聚合和后聚合改性的方法，以甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(HEMA)和甲基丙烯酸己酯(HMA)为原料，合成了一系列呋喃改性共聚物(FMPs)，并进一步基于呋喃和双马来酰亚胺(BMI)之间的热可逆DA反应，制备了一系列可逆拆解丙烯酸酯胶粘剂，对铝基材的粘接强度最高可达8.0 MPa。而且这种胶粘剂具有可再生、可重复使用性(至少可实现粘接-脱粘二次)、易解聚移除和粘接适用性广等优点。

Sridhar等[21]采用一系列遥爪型马来酰亚胺和多官能团呋喃制备了4种含有共价自适应网络(covalent adaptable networks, CANs)的胶粘剂。首先采用一步法合成三种不同的呋喃单体F-1、F-2、F-3 (图3)，然后将三官能呋喃F-1与遥爪双马来酰亚胺单体M-1熔融共混反应形成DA-1网络(图4)，F-2与F-3分别与M-1反应形成交联网络DA-2与DA-3，最后基于呋喃单体F-3、半结晶双马来酰亚胺以及无定形双马来酰亚胺之间的反应形成动态交联网络DA-4 (图5)。在室温下，通过DA环加成反应形成交联网络，在较高的温度下，DA键发生可逆解聚，从而实现粘接件的可逆拆解。值得指出的是，该类胶粘剂可在室温下固化，具有良好的抗蠕变性和热稳定性，对木、铝等基材均表现出良好的粘接能力。采用胶粘剂DA-1与DA-4搭接铝基材，加热拆解后，解聚的胶粘剂可重新形成交联网络结构，粘接件可被再次粘接。由于DA-1具有相对较高的交联密度，其粘接强度在4次重复使用后仍能保持不变，DA-4的粘接强度每次重复使用后约降低5%。

2.2 基于二硫键结构的胶粘剂

近年来，人们也将二硫键作为一种动态共价键，引入热固性树脂的三维交联网络中，制备了一系列粘接-脱粘可控的胶粘剂。二硫键作为多响应性动态键，可对多种外界不同的刺激(pH、温度、光、氧化还原条件、硫醇)产生响应。暴露于适当的外场刺激时，二硫键可进行可逆交换/裂解，导致材料的模量和黏度降低[22]；当刺激被移除时，二硫键停止交换，材料又可重新产生键合从而恢复到其原始的强度和刚度。

Zhou等[23]将二硫键引入聚氨酯(PU)的3D交联网络中，发现硫醇-二硫键的交换反应导致二硫键断裂。在25 ℃条件下，0.1 g PU在0.1 g/mL的还原剂(二硫苏糖醇)中完全降解的时间为12 h；在60 ℃的条件下，降解时间缩短为50 min，其原因是在较高温度下，聚合物链段更容易移动从而促进硫醇-二硫键的交换反应，加速了3D交联网

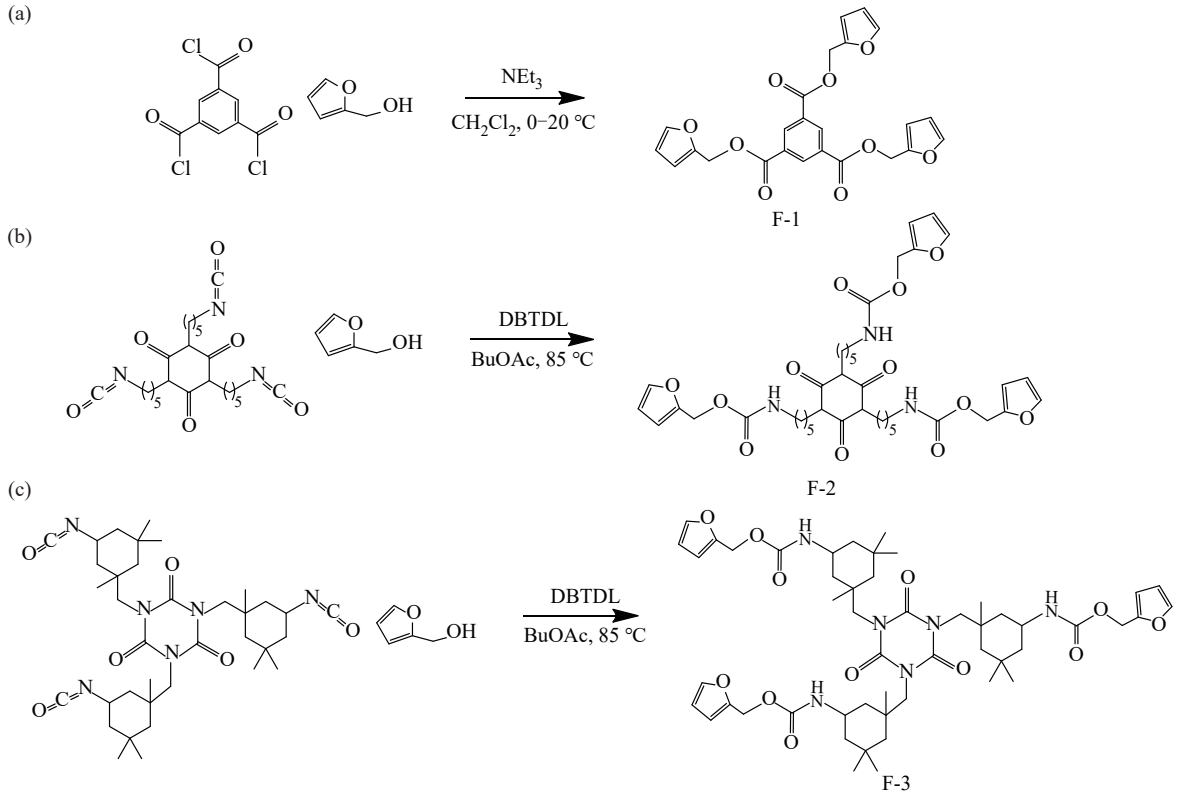

图 3　一步法合成多功能呋喃单体 F-1 (a)、F-2 (b)和F-3 (c)[21]

Figure 3　One-step synthesis of multifunctional furans F-1 (a), F-2 (b) and F-3 (c) using furfuryl alcohol[21]

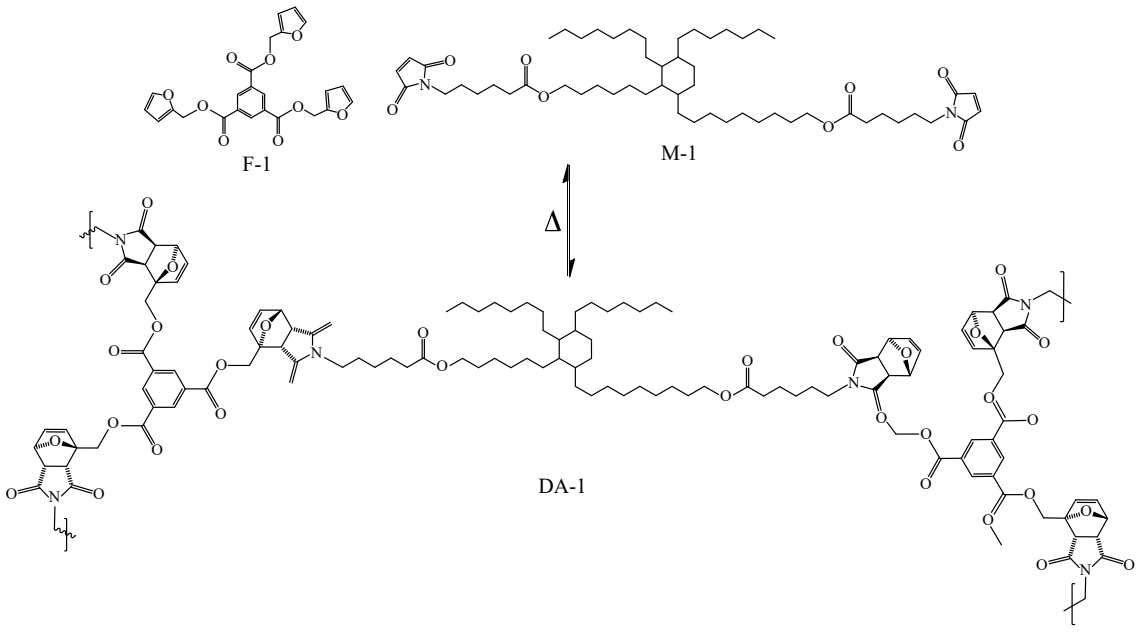

图 4　三官能团呋喃 F-1 与双官能团马来酰亚胺 M-1 反应形成 DA-1 的网络[21]

Figure 4　Network formation of DA-1 from the reaction of trifunctional furan F-1 with bifunctional maleimide M-1[21]

络的解聚过程。此外，超声波也可以加速硫醇-二硫化物的交换反应，通过超声波空化、振动等效应促进聚合物链段与母体聚合物的分离来促进交联网络的降解。当这种含二硫键的聚氨酯用作胶粘剂时，可以通过二硫键对硫醇的化学刺激响应作用实现粘接件的可控拆解。

Michal等[24]以双硫醇低聚物和四硫醇交联剂为前驱体，通过硫醇氧化合成了半结晶多二硫键网络。如图6所示，在80 ℃左右，交联网络内结晶区域的熔融转变使材料软化，促进胶粘剂润湿材料表面，冷却后实现中等强度的粘接；在150 ℃温度下或在紫外线(2000 mW/cm^2，320~390 nm)的辐照下，由于二硫键具有温度和紫外响应特性，暴露于相应刺激下，二硫键会先劈裂为硫自由基后再进行结合，从而进一步促进模量/粘接强度的降低，实现脱粘。而在移除外部刺激后，由于胶粘剂对基材表面的进一步浸润，粘接结构可达到相较于初始更强的粘接性能，实现粘接/脱粘的双向可控行为。由于这些网络结构的半结晶性质，粘接接头表现出形状记忆性能，这种具有形状记忆特性的胶粘剂具有广阔的应用前景，例如，用于粘接航空复合材料部件，根据需要可改变形状。

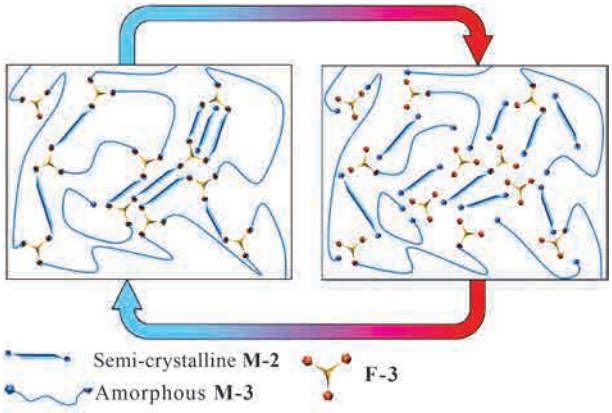

图5 基于多官能呋喃F-3、半晶双马来酰亚胺M-2和非晶双马来酰亚胺M-3形成的DA-4网络动态平衡[21](2018 The Royal Society of Chemistry版权许可)

Figure 5 The dynamic equilibrium of Diels-Alder network DA-4 based on multifunctional furan F-3, semi-crystalline bismaleimide M-2 and amorphous bismaleimide M-3 (Reprinted with permission from Ref.[21]; Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry)

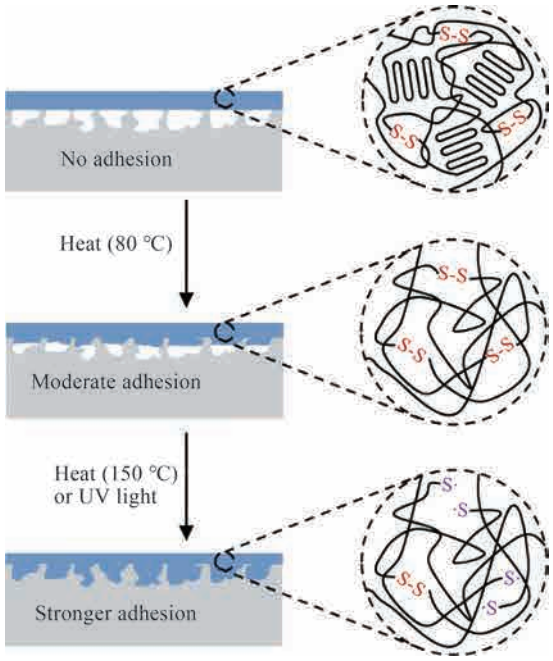

图6 二硫键胶粘剂的可逆两级粘接示意图[24](2016 American Chemical Society版权许可)

Figure 6 Schematic diagram of reversible two-stage bonding of disulfide bond adhesive[24] (Reprinted with permission from Ref.[24]; Copyright 2016 American Chemical Society)

2.3 基于β-羟基酯键结构的胶粘剂

现有研究表明，通过动态酯交换反应，可实现拓扑网络重排，以达到按需重塑的目的[25]。自Leibler团队[26]提出“vitrimer”类玻璃高分子材料的概念以来，作为近年来兴起的新型聚合物，vitrimer为传统热固性环氧树脂的回收与再利用提供了一种新思路。如图7所示，vitrimer交联网络中的酯基和β-羟基在高温和催化剂的作用下发生酯基和β-羟基之间的交换反应，从而引起交联网络中分子链的重排，致使材料具有可降解、自修复、形状记忆、可再加工等特性[27]。

He等[28]用丙烯酸和丙烯腈合成了一种带有丙烯酸链段和丙烯腈链段的共聚物(PA2N)，然后以聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDGE)为柔性交联剂，制备了丙烯酸类可控拆解的热固性胶粘剂(EPA2N)，其搭接剪切强度可达4.97 MPa。在190 ℃的热处理条件下由于动态酯交换反应，该胶粘剂可实现回收再利用，二次利用的胶粘剂其粘接强度仍可达原始值的88.3%。这种基于酯交换反应的新型胶粘剂实现了热固性丙烯酸胶粘剂的按需可控解聚与二次粘接再利用。

2.4 基于硼酸酯键结构的胶粘剂

硼酸酯键也属于一种动态共价键，可通过水解或醇解发生酯交换反应。由于硼酸酯键的动态交换，形成的可逆共价交联网络可以重新排列其拓扑结构，使其具有自愈合、重塑和降解回收等特性。近年来，研究人员将硼酸酯键引入聚合物结构，通过酯交换反应制备可降解的聚合物材料[29,30]。

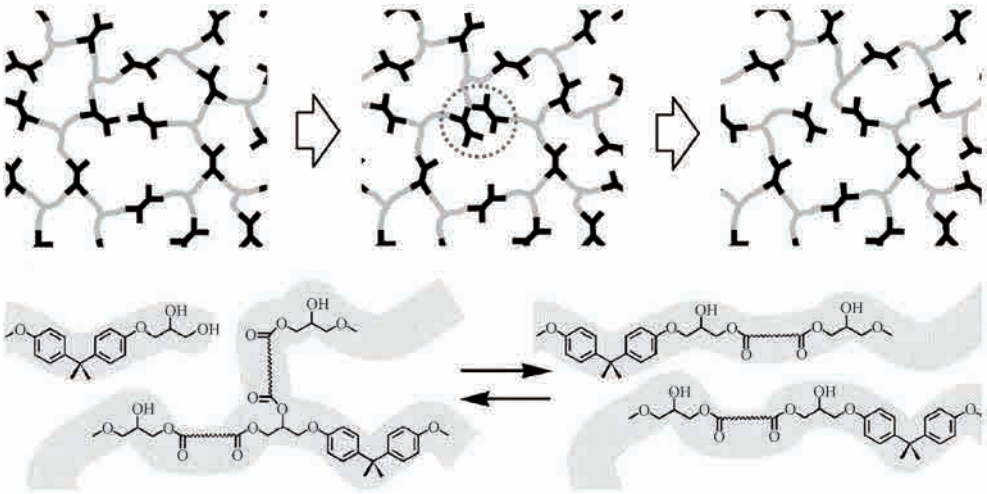

图 7　基于酯交换反应的拓扑结构重排基本原理 [26] (2011 American Association for the Advancement of Science 版权许可)

Figure 7　The basic principle of topological rearrangement based on transesterification reaction (Reprinted with permission from Ref.[26]; Copyright 2011 the American Association for the Advancement of Science)

Li 等 [31] 以环氧化大豆油 (ESO) 和二硫醇硼酸酯 (BDB) 为原料，通过热诱导的“硫醇 - 环氧”点击反应制备了含有硼酸酯键结构单元的大豆油基环氧类玻璃体胶粘剂 (ESOBV)。ESOBV 树脂固化后的拉伸强度 (18.74~25.14 MPa) 明显高于用传统固化剂 (如马来酸酐) 固化的 ESO 热固性材料，具有较高的力学强度，对钢、玻璃、木材、竹板等多种基材均表现出良好的粘接强度 (3.84~9.61 MPa)。同时，通过在高温下硼酸酯键交换反应引起环氧网络的拓扑重排，使胶粘剂在高温下实现脱粘，并具有良好的循环再利用性能。二次粘接后的胶粘剂具有与初始材料相当的粘接性能。这为制备强力、可脱粘、可循环利用的生物基胶粘剂提供了一种新方法。

2.5　基于肟酯键结构的胶粘剂

肟氨酯动态键是近几年发现的一种新的动态共价键。肟类小分子通常用作异氰酸酯基团的封端剂，肟氨酯键室温下稳定，升温后发生逆反应，断裂生成游离异氰酸酯和肟基，使聚合物交联度降低，从而削弱了基体材料的力学性能 [32]。基于此特性，在胶粘剂中引入肟酯键可赋予胶粘剂热可拆解的功能。

聚氨酯丙烯酸酯 (PUA) 是一类最为常见的光敏树脂，通常由二异氰酸酯、多元醇和丙烯酸羟乙酯反应所得，在紫外光 (UV) 辐照下固化，交联网络赋予其良好的内聚力和粘接强度。周雅维等 [33] 将氨基甲酸肟酯键引入 PUA 结构中，以 2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基 -1- 丙酮 (HMPP) 为光引发剂、丙烯酸羟乙酯 (HEA) 为活性稀释剂，制备了一种热可拆解的 UV 固化胶粘剂。研究表明，以钢化玻璃为粘接基材，随着丁二酮肟 (DMG) 与 PUA 的质量比从 0.5 增加到 1.5，胶粘剂的粘接强度从 2.62 MPa 增加到 3.72 MPa，粘接强度随 DMG 含量的增加逐渐增加；当 HEA 的含量从 0% 增加到 30%，胶粘剂粘接强度从 0.5 MPa 增加到 3.64 MPa，而当 HEA 的含量为 40% 时，粘接强度又降至 1.18 MPa。可以看出，胶粘剂粘接强度随 HEA 含量的增加呈先增加后降低的趋势。在 150 ℃ 的温度下对粘接部位加热约 3 min 后，被粘接的玻璃基材相互分离，实现了热脱粘。

Wang 等 [34] 采用可逆肟 - 氨基甲酸酯键构建了动态交联聚氨酯 (DPU-HMA)，赋予其良好的机械性能，树脂基体的极限拉伸强度约为 7.64 MPa。DPU-HMA 固化速度快，用其粘接不锈钢基材时，在室温条件下固化 5 min 的粘接强度即可达到 3.47 MPa，远高于同类商用胶粘剂，固化一天后粘接强度最大值可达 5.71 MPa。对不锈钢粘接接头进行热处理，可使不锈钢基材脱粘，将脱粘后的基材重新组装后热处理 20 min，搭接剪切强度仍然高达为 5.8 MPa，与原始强度相当。该胶粘剂具有优异的粘接 - 脱粘双向可控特性。此外，值得指出的是，由于 DPU-HMA 的交联结构，且不存在游离异氰酸酯基团，这类胶粘剂具有出色的耐化学性和较长的保质期，因此具有广阔的应用前景。

3 含动态非共价键的脱粘可控型胶粘剂

3.1 基于氢键结构的胶粘剂

氢键是最常见的具有热可逆作用的非共价键，基于氢键结构的胶粘剂主要依靠胶粘剂分子之间或胶粘剂与基材之间含有氢键作用的孤对电子供体和受体，形成的氢键作用实现较高的粘接强度。随着温度的升高，氢键会逐渐断裂，粘接作用被破坏，从而实现胶粘剂的可控脱粘[35,36]。

Yang等[37]采用单宁酸(TA)分别和苹果酸(MA)、柠檬酸(CA)等生物基分子为原料，通过氢键作用合成超分子胶粘剂并命名为BSA (MA)和BSA (CA)。研究发现，较高的TA含量有助于提高粘接强度，这可能是由于TA增加了胶粘剂中氢键的交联密度，同时TA的刚性结构也使胶粘剂的内聚力得到提升。然而TA含量超过一定临界阈值，也可导致胶粘剂内的结晶度增大，从而削弱其粘接强度。当BSA (MA)中TA与MA的摩尔比为0.1时，粘接强度达到最大值4.0 MPa；BSA (CA)中TA与CA的摩尔比为0.1时，粘接强度达到最大值6.0 MPa。这种胶粘剂也具有热致可控脱粘性能，对粘接区域加热约60 s后可使粘接结构发生失效分离，这主要是加热导致胶粘剂内氢键受损断裂。

3.2 基于金属配体络合结构的胶粘剂

金属配位聚合物和主客体配位聚合物具有广泛的刺激响应效应，基于配位作用设计制备粘接-脱粘可控的胶粘剂也受到人们的关注。Liu等[38]发现一种配体硫醚(SL)可以与Ru-H_2O形成络合物(Ru-SL)。Ru-H_2O和SL在水中共混，并于70 ℃处理30 min后，SL与Ru中心配位形成Ru-S配位键，当蓝光辐照处理后Ru-SL水解形成Ru-H_2O和SL；当共混物样品再次在70 ℃热处理30 min后，Ru-S配位键又可重新形成。Ru-S配位键通过热诱导配位和紫外辐照诱导解离的特性为粘接-脱粘可逆胶粘剂的制备提供了可能。如图8所示，Liu等进一步合成了含Ru聚合物(P-Ru)与含硫醚聚合

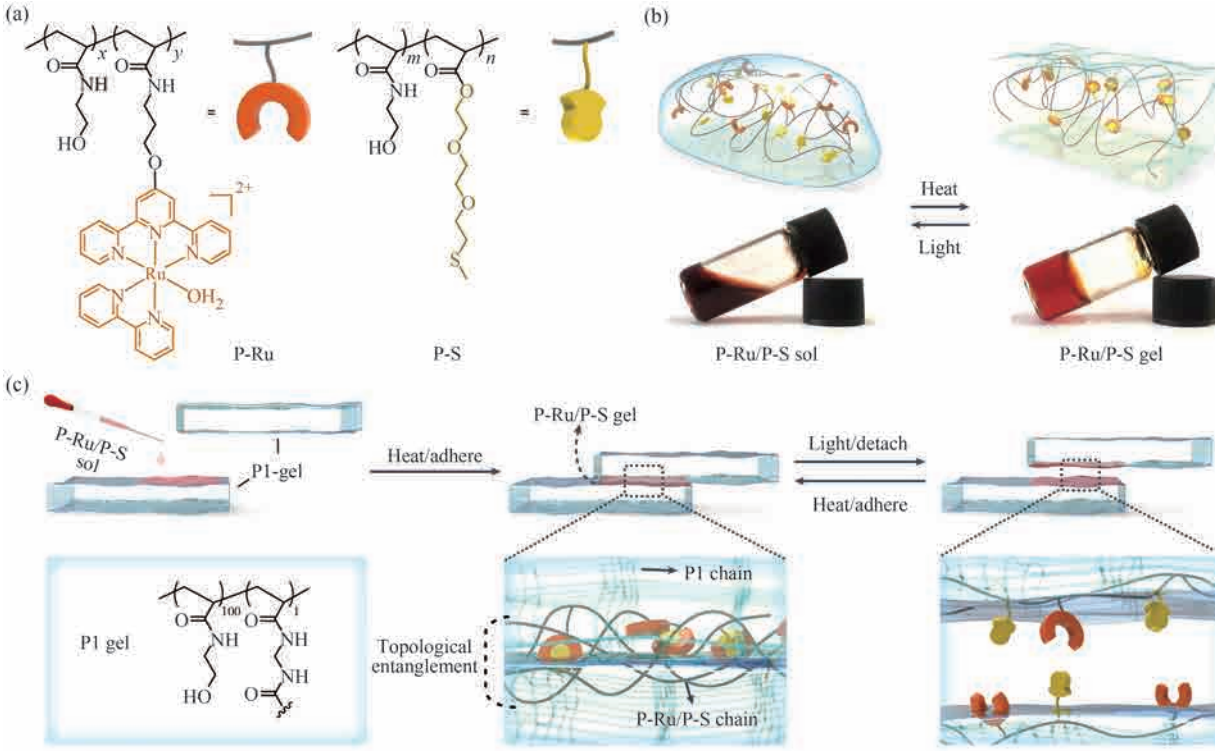

图8 基于P-Ru/P-S光控金属聚合物胶粘剂的可逆粘接：(a) P-Ru和P-S的化学结构；(b) P-Ru/P-S在加热和光照射下的可逆转变的示意图和照片；(c)使用P-Ru/P-S胶粘剂可逆地粘合两个凝胶组件的示意图[38] (2024 Springer Nature版权许可)

Figure 8 Reversible bonding based on P-Ru/P-S photocontrolled metal polymer adhesive. (a) Chemical structures of P-Ru and P-S; (b) Schematic diagram and photograph of the reversible transformation of P-Ru/P-S under heat and light irradiation; (c) Schematic illustration of reversibly bonding two gel components using P-Ru/P-S adhesives (Reprinted with permission from Ref.[38]; Copyright 2024 Springer Nature)

物 (P-S)的光控金属聚合物胶粘剂，并实现了对水凝胶器件的可逆粘接应用。70 ℃时 P-Ru与 P-S在水中发生基于 Ru-S键配位的交联反应，Ru-S的配位作用和聚合物链段的缠结作用牢固地连接水凝胶单元，粘接强度为 1.18 kPa；用蓝光辐照交联后的胶粘剂，在蓝光诱导下 Ru-S配位键发生解离使胶粘剂脱粘，再次热处理后粘接强度又可恢复到初始水平。

4　总结与展望

近年来，将动态键作为3D交联网络的交联点来制备热固性胶粘剂，通过外界刺激引起动态键的可逆断裂来实现胶粘剂的快速解聚/脱粘，受到人们的广泛重视，已成为研制粘接-脱粘智能可控型粘接剂的重要方向。人们已经开发了基于Diels-Alder结构、二硫键结构、偶氮苯结构、酯键结构、肟酯键结构的脱粘可控胶粘剂。这类新型可拆解胶粘剂可根据需要进行粘接、脱粘甚至二次粘接，展现了优异的可逆拆解性能，甚至是粘接-脱粘双向可控的特性，具有广阔的应用前景。

然而需要指出的是，当前基于动态键的脱粘可控型胶粘剂的研究和开发主要面临以下2个挑战：(1)高性能结构胶粘接性能与可控拆解性能的平衡调控。在现有基于动态键的粘结剂体系中，粘接性能与可控拆解性能存在互掣关系。作为可解聚单元的动态键键能往往较低，导致胶粘剂内聚能偏低。因此含动态键结构的胶粘剂体系虽具备良好的可控解聚脱粘性能，但因为树脂基体的热/力学性能低、易蠕变、耐水性差等缺陷，导致粘接强度及耐久性偏弱。(2)复杂工况环境下可控拆解型结构胶粘剂的损伤失效行为与机制。现有研究主要聚焦于可控脱粘型胶粘剂的设计制备，复杂环境(紫外、湿热、盐雾等)下，动态键对胶粘剂及粘接结构的破坏失效行为的影响规律与机制缺乏深入认识。

后续的研究工作，应针对上述问题重点开展，通过分子结构优化设计，开发粘接-脱粘可控的智能型高性能胶粘剂，以满足汽车、电子、电器、风电、航空航等领域对高端结构胶的应用需求。

参考文献

1　聂振宇, 韩璐, 姜政阳, 阚成友. 环氧树脂胶粘剂化学改性方法研究进展. 中国胶粘剂, **2024**, 33(2), 22–27.

2　Xu, G.; Li, S.; Liu, C.; Wu, S. Photoswitchable adhesives using azobenzene-containing materials. *J. Chem. Asian J.*, **2020**, 15(5), 547–554.

3　董忍娥, 孙琳琳, 乔勋, 马吉胜. 一种新型环保非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂性能初探. 高分子通报, **2019**, (6), 36–44.

4　杜郢, 周太炎, 王哲, 任筱芳, 蔡晓燕. 酚醛树脂胶粘剂的复合改性. 高分子通报, **2012**, (2), 79–83.

5　Mazzotta, M. G.; Putnam, A. A.; North, M. A.; Wilker, J. J. Weak bonds in a biomimetic adhesive enhance toughness and performance. *J. Am. Chem. Soc*., **2020**, 142(10), 4762–4768.

6　李栓, 张宝艳, 张思, 霍红宇, 王伟翰. 酚醛环氧树脂改性环氧胶粘剂的耐热性能研究. 化工新型材料, **2023**, 51(1), 272–275.

7　赵秀丽, 周琳, 陈茂. 在温和条件下可快速拆解的热固性材料的制备及拆解方法. 中国专利, CN201710187457.1, 2017-07-14.

8　Heinzmann, C.; Coulibaly, S.; Roulin, A.; Fiore, G. L.; Weder, C. Light-induced bonding and debonding with supramolecular adhesives. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(7), 4713–4719.

9　Caglar, H.; Idapalapati, S.; Sharma, M.; Chian, K. S. Debonding of carbon fiber veil interleaved adhesively bonded GFRP joints *via* Joule heating. *Compos. Part B Eng*., **2022**, 230, 109544.

10　Hutchinson, A.; Liu, Y.; Lu, Y. Overview of disbonding technologies for adhesive bonded joints. *J. Adhes*., **2017**, 93(10), 737–755.

11　Srinivasan, D. V.; Idapalapati, S. Review of debonding techniques in adhesively bonded composite structures for sustainability. *Sustain. Mater. Technol*., **2021**, 30, e00345.

12　Bandl, C.; Kern, W.; Schlögl, S. Adhesives for "debonding-on-demand": triggered release mechanisms and typical applications. *Int. J. Adhes. Adhes*., **2020**, 99, 102585.

13　Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Adzima, B. J.; Bowman, C. N. Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in crosslinked polymers. *Macromolecules*, **2010**, 43(6), 2643–2653.

14　帅茂兵, 郭亚昆, 赵鹏翔, 仲敬荣, 徐对功, 杨晓娇, 常凤雯, 岳国宗, 陈林. 一种可快速拆解的环氧胶粘剂及其制备和拆解方法. 中国专利, CN201610113331.5, 2016-06-22.

15　Aubert, J. H. Note: thermally removable epoxy adhesives incorporating thermally reversible Diels-Alder adducts. *J. Adhes*., **2003**, 79(6), 609–616.

16　Kavitha, A. A.; Singha, N. K. "click chemistry" in tailor-made polymethacrylates bearing reactive furfuryl

functionality: a new class of self-healing polymeric material. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1(7), 1427–1436.

17 Wouters, M.; Burghoorn, M.; Ingenhut, B.; Timmer, K.; Rentrop, C.; Bots, T.; Oosterhuis, G.; Fischer, H. Tuneable adhesion through novel binder technologies. *Prog. Org. Coat*., **2011**, 72(1-2), 152–158.

18 Turkenburg, D. H.; van Bracht, H.; Funke, B.; Schmider, M.; Janke, D.; Fischer, H. R. Polyurethane adhesives containing Diels-Alder-based thermoreversible bonds. *J. Appl. Polym. Sci*., **2017**, 134(26), 44972.

19 闵玉勤, 洪佳丽, 宋明明, 黄伟, 王浩仁, 张兴宏. 热可移除型环氧树脂胶粘剂的制备及其性能研究. *粘接*, **2017**, 38(6), 27–31.

20 Das, S.; Samitsu, S.; Nakamura, Y.; Yamauchi, Y.; Payra, D.; Kato, K.; Naito, M. Thermo-resettable cross-linked polymers for reusable/removable adhesives. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(47), 5559–5565.

21 Sridhar, L. M.; Oster, M. O.; Herr, D. E.; Gregg, J. B. D.; Wilson, J. A.; Slark, A. T. Re-usable thermally reversible crosslinked adhesives from robust polyester and poly(ester urethane) Diels-Alder networks. *Green Chem.*, **2020**, 22(24), 8669–8679.

22 Cudjoe, E.; Herbert, K. M.; Rowan, S. J. Strong, rebondable, dynamic cross-linked cellulose nanocrystal polymer nanocomposite adhesives. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(36), 30723–30731.

23 Zhou, L.; Chen, M.; Zhao, X. L. Rapid degradation of disulfide-based thermosets through thiol-disulfide exchange reaction. *Polymer*, **2017**, 120, 1–8.

24 Michal, B. T.; Spencer, E. J.; Rowan, S. J. Stimuli-responsive reversible two-level adhesion from a structurally dynamic shape-memory polymer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(17), 11041–11049.

25 徐锡威. 可回收热固性环氧树脂的合成、表征及应用. 杭州: 浙江工业大学, **2020**.

26 Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, **2011**, 334(6058), 965–968.

27 徐亚洲, 张海波, 毕良武, 蒋建新, 陈玉湘. 基于酯交换反应的生物基类玻璃高分子的研究进展. *热固性树脂*, **2023**, 38(2), 47–54.

28 He, M.; Huang, Y.; Sun, J.; Dan, Y.; Zhao, W.; Jiang, L. Dynamic crosslinked poly(acrylic acid-*co*-acrylonitrile)/polyethylene glycol networks as reworkable adhesives. *J. React. Funct. Polym.*, **2022**, 176, 105283.

29 刘澍鑫. 基于硼酸酯交换可逆共价网络聚合物的制备及性能. 桂林: 桂林理工大学, **2020**.

30 Zeng, Y. N.; Liu, S. X.; Xu, X. M.; Chen, Y.; Zhang, F. A. Fabrication and curing properties of *o*-cresol formaldehyde epoxy resin with reversible cross-links by dynamic boronic ester bonds. *Polymer*, **2020**, 211, 123116.

31 Li, C.; Chen, Y. Z.; Zeng, Y.; Wu, Y. C.; Liu, W. D.; Qiu, R. H. Strong and recyclable soybean oil-based epoxy adhesives based on dynamic borate. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 162, 110923.

32 王署亮. 高强度、可拆卸、自修复的动态交联聚肟氨酯热熔胶. 上海: 东华大学, **2020**.

33 周雅维, 李平, 韩金石, 魏玮, 李小杰, 刘晓亚. 基于氨基甲酸肟酯键制备可拆卸UV固化胶黏剂. *功能高分子学报*, **2022**, 35(3), 252–260.

34 Wang, S. L.; Liu, Z. H.; Zhang, L. Z.; Guo, Y. F.; Song, J. C.; Lou, J. M.; Guan, Q. B.; He, C. L.; You, Z. W. Strong, detachable, and self-healing dynamic crosslinked hot melt polyurethane adhesive. *Mater. Chem. Front*., **2019**, 3(9), 1833–1839.

35 Liu, W. W.; Zhang, C.; Bai, Y. P. Reversible adhesive based on self-repair behavior. *J. Adhes. Sci. Technol*., **2021**, 35(2), 111–132.

36 Wang, R. M.; Xie, T. Shape memory- and hydrogen bonding-based strong reversible adhesive system. *Langmuir*, **2010**, 26(5), 2999–3002.

37 Yang, Z. Y.; Bai, T. T.; Li, T.; Sha, X. L.; Ji, X. T.; Yang, Y. X.; Wang, P. G.; Zhang, H. M.; Wang, Y. Q. Dense H-bonding enhanced bio-based supramolecular adhesive: high adhesive strength and multi-reusability. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(14), 8142–8149.

38 Liu, J. H.; Huang, Y. S.; Liu, Y. Z.; Zhang, D. C.; Koynov, K.; Butt, H. J.; Wu, S. Reconfiguring hydrogel assemblies using a photocontrolled metallopolymer adhesive for multiple customized functions. *Nat. Chem.*, **2024**, 16(6), 1024–1033.