

# 제어된 리빙 라디칼 중합 기반 온도 감응성 고분자 시스템

## Controlled Living Radical Polymerization-Based Thermo-Responsive Polymer Systems

박찬호 | Chan Ho Park

Department of Chemical, Biological and Battery Engineering, Gachon University,  
1342 Seongnamdaero, Sujeong-gu, Seongnam-si, Gyeonggi 13120, Korea  
E-mail: chhopark@gachon.ac.kr

### 1. 서론

온도 감응성 고분자는 외부 온도 변화에 따라 물리적 및 화학적 특성이 조절되는 스마트 소재로, 다양한 산업 및 생명공학 분야에서 활용되고 있다. 리빙 라디칼 중합(living radical polymerization, LRP) 기법을 활용하면 이러한 고분자의 구조와 기능을 정밀하게 제어할 수 있으며, 대표적인 기술로는 RAFT(reversible addition-fragmentation chain transfer) 및 ATRP(atom transfer radical polymerization)가 있다. 예를 들어, RAFT 중합을 통해 합성된 PNIPAM(폴리(N-아이소프로필아크릴아마이드)) 기반 블록 공중합체는 특정 온도에서 수용성에서 소수성으로 전환되는 특성을 가지며, 이는 정밀 약물 전달 시스템에서 활용될 수 있다.<sup>1</sup>

LRP 기반 고분자는 이미 다양한 산업 분야에서 상용화되어 사용되고 있다. 대표적으로, 프랑스의 Arkema사는 니트록사이드 매개 중합(nitroxide-mediated polymerization, NMP)을 이용하여 Nanostrength®라는 블록 공중합체 제품을 개발하였으며, 이는 플라스틱 및 고무 복합재료의 성능 향상에 활용되고 있다. 이러한 사례들은 LRP 기반 온도 감응성 고분자의 실질적인 응용 가능성을 보여주며, 향후 다양한 분야로의 확장 가능성을 시사한다. 하지만, 여전히 LRP 기반 기술은 높은 생산 비용, 공정의 복잡성, 촉매 잔류물 문제 등으로 인해 상용화에 제한적으로 활용되고 있으며, 여러 한계점을 지니고 있다. 이를 극복하기 위해서는 적합한 특수기능성을 부여하고, 초고부가가치 제품으로의 적용 및 생산 공정을 단순화하거나 연속 생산 공정 확립 등을 위한 추가 연구가 필요하다.

본 총설에서는 리빙 라디칼 중합을 기반으로 한 온도감응성 고분자의 합성 전략과 특성 조절 방법을 논의하고, 최신 연구 동향을 반영한 응용 사례를 제시한다. 특히, 금속 촉매가 필요 없는 O-ATRP(organocatalyzed ATRP), photoinduced electron/energy transfer(PET)-RAFT 기법, 그리고 나노복합체 기반 기능성 향상 기술을 중점적으로 다루며, 향후 연구 방향과 활용 가능성에 대해 전망한다.

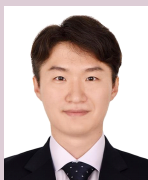
Author



박성현

2017-2023  
2024-현재

전북대학교 화학공학부 (학사)  
가천대학교 화공생명배터리공학부  
(석사)



박찬호

2013  
2015  
2019  
2019-2022  
2022-현재

한국과학기술원 생명화학공학과 (학사)  
한국과학기술원 생명화학공학과 (석사)  
한국과학기술원 생명화학공학과 (박사)  
Stanford University (Post-Doc.)  
가천대학교 화공생명배터리공학부 조교수



남유리

2020-2024  
2024-현재

가천대학교 화공생명배터리공학부  
(학사)  
가천대학교 화공생명배터리공학부  
(석사)

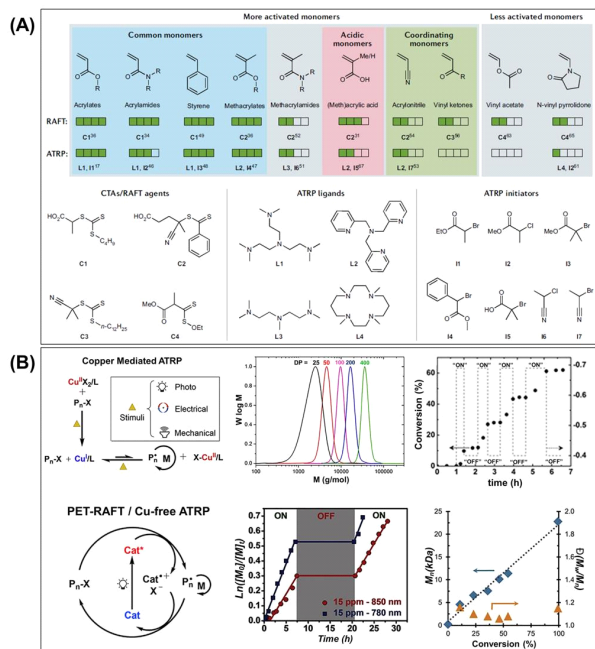


그림 1. (A) RAFT와 ATRP agent 및 ligand에 따른 모노머 적합성 비교.<sup>2</sup> (B) 빛, 전기자극 등을 이용한 최신 RAFT/ATRP 중합 사례.<sup>6</sup>

## 2. 본론

### 2.1 리빙 라디칼 중합 기반 온도감응성 고분자의 합성

#### 2.1.1 RAFT 및 ATRP 기반 중합

RAFT 및 ATRP는 온도 감응성 고분자의 정밀 합성을 위한 대표적인 리빙 라디칼 중합 기법이다. 이를 통한 합성된 공중합체는 스마트 코팅제, 접착제 및 바이오메디컬 응용에서 사용되며, 정밀한 분자량 제어와 좁은 분자량 분포를 유지할 수 있다. 촉매 및 반응 조건 조절을 통해 고분자 분자량 및 구조적 특성을 정밀하게 제어할 수 있다. 이렇게 조절 가능한 중합 기반의 온도 감응성 공중합체는 구조적 정밀성을 극대화하여 기능성을 향상시킬 수 있다. 온도감응형 공중합체 유형에는 block copolymer (e.g., PNIPAM-*b*-PDMS(poly(N-isopropylacrylamide)-block-polydimethylsiloxane)), graft copolymer (e.g., PNIPAM-*g*-PEG(poly(N-isopropylacrylamide)-graft-polyethylene glycol)), random copolymer (e.g., P(NIPAM-co-MAA)(poly(N-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid))) 등이 있으며, 각각의 구조적 특성이 응용 분야에 영향을 미친다.<sup>2</sup>

RAFT 중합의 주요 chain transfer agent(CTA)로는 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate(CPDB), 4-cyanopentanoic acid dithiobenzoate(CPADB), benzyl dithiobenzoate(BDB) 등이 있으며, 이는 아크릴계(acrylates), 메타크릴계(methacrylates), 비닐 피리딘(vinyl pyridine) 단량체와 높은 상용성을 가진다. 이러한 조합을 활용하면 특정 온도에서 가역적인 상전이 특성을 갖는 고분자를 정밀하게 합성할 수 있다. 최근 PET-RAFT

중합 연구에서는 가시광선 및 산소가 존재하는 환경에서도 작동하는 광촉매를 이용해 중합 반응을 유도하는 방법이 개발되고 있다. 대표적인 촉매로는 페로브스카이트 나노결정(CsPbBr<sub>3</sub>)과 반도체 양자점(CdSe QDs)이 있으며, 이를 이용한 PET-RAFT 시스템은 높은 중합 효율과 뛰어난 반응성 제어 능력을 보인다. PET-RAFT는 기존 RAFT 중합 대비 산소 내성이 높고, 촉매 재활용이 가능하여 친환경적인 공정으로 평가받고 있다.<sup>3,4</sup> 특히, E. Egap 그룹은 페로브스카이트 나노결정 기반의 광촉매와 2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate(CPDT) 및 2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpro-pionic acid(DDMAT) 등의 RAFT agent를 이용하여 460 ~ 635 nm 과장대의 광원으로 안정적으로 methyl acrylate(MA)와 2-(n-butyltrithiocarbonate) propionic acid (BTPA) 단량체 기반의 고분자 합성에 성공하였다.<sup>5</sup>

ATRP는 다양한 촉매 시스템을 기반으로 하며, 대표적인 ATRP 촉매는 Cu(I)/Cu(II), Fe(II)/Fe(III), Ru(II)/Ru(III) 등이 있다. 이들 촉매는 브롬 또는 클로린 말단을 가진 단량체와 반응하여 정밀한 분자량 조절이 가능하다. 메타크릴레이트(methacrylates), 스티렌(styrene), 아크릴아미드(acrylamide) 등의 단량체가 ATRP와 높은 적합성을 가지며, 이를 통해 다양한 형태로 기능성 바이오메디컬 응용 소재를 정밀하게 제조할 수 있다. 예를 들어, ATRP 방법을 이용하여 합성된 poly(oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate)(P(OEGMA-co-HEMA))와 poly(N-isopropylacrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate)(P(NIPAM-co-HEMA)) 공중합체는, 온도 감응성을 기반으로 재생 의학용 표면 조절 및 세포 성장 제어 시스템에서 효과적으로 사용될 수 있다고 보고된 바 있다.<sup>7</sup>

#### 2.1.2 금속 촉매가 필요 없는 리빙 라디칼 중합

최근 생체/환경 친화적인 중합 기법이 강조되면서 금속 촉매가 필요 없는 리빙 라디칼 중합 기술이 주목받고 있다. 대표적인 방법으로는 O-ATRP 및 유기 광촉매 기반 PET-RAFT 중합이 있으며, 이는 빛에 의해 여기되는 촉매를 매개로 하여 중합 반응을 조절하는 방식이다. O-ATRP는 유기 광산화환원 촉매를 활용하여 금속 촉매 없이 중합을 진행할 수 있는 기술로, 생체적합성이 요구되는 바이오메디컬 분야에서 특히 중요하다.<sup>8</sup> 일반적인 Cu(I) 등의 촉매를 이용한 고분자의 경우, 정제과정 이후에도 지속적으로 금속 촉매 잔여물이 고분자에 흡착되어 있는 경우가 문제가 된다. 최근 연구에서는 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene(4CzIPN) 등의 사이아노아렌 기반 유기 광촉매를 활용하여 금속 잔여물 걱정이 없으면서도, ATRP 광중합의 반응 효율을 더욱 향상시키는 시도가 이루어지고 있다. 이러한 기술들은 전통적인 금속 촉매 기반 리빙 라디칼 중합 방식의 한계를 극복하고, 보다 지속 가능한 고분자 제조

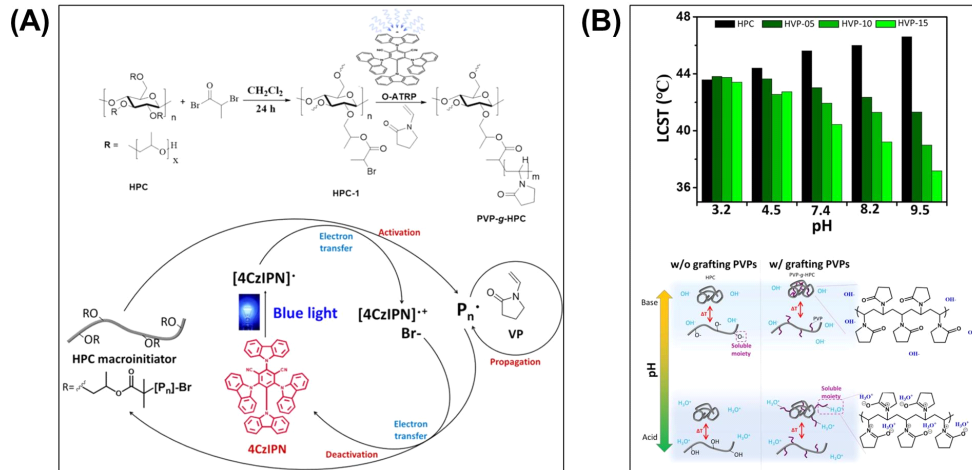


그림 2. (A) 유기광촉매 기반 O-ATRP 중합 개념도. (B) O-ATRP 중합을 통한 HPC 비이온성 온도감응성 고분자의 사슬가지 조절에 따른 LCST 변화.<sup>9</sup>

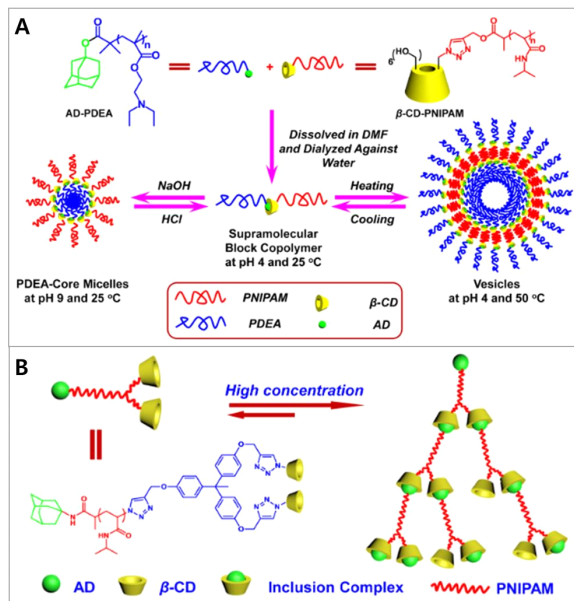


그림 3. (A) LRP로 제조된 Host-Guest 분자구조 기반의 다중 감응성 고분자 미셀(micelles). (B) LRP를 기반으로 하는 Host-Guest 감응성 하이드로젤 시스템.<sup>16</sup>

공정을 가능하게 한다. 최근 온도 감응성 고분자 관련 연구에서는 이러한 유기 광촉매 및 광중합을 활용하여, 길이가 정밀하게 조절된 poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) 가지를 가지는 hydroxy propylmethyl cellulose(HPC) 기반 고분자 브러시 공중합체를 합성하였다. 이를 통해 비이온성 온도 감응성 고분자 시스템을 제조하고, 그 특성을 분석하였다. LCST는 41~45 °C 범위에서 조절할 수 있었다.<sup>9</sup>

또한 최신 응용 사례로, C. Boyer 그룹에서 보고된 바에 의하면, 디지털 광처리(DLP) 기반 3D 프린팅 기술에 적용된 RAFT 중합 시스템은 높은 해상도와 고분자 중합 기반 상분리 현상(polymerization-induced phase separation)을 이용한

정밀한 구조 제어의 가능성을 제시하였다.<sup>10</sup>

## 2.2 온도 감응성 고분자의 특성 조절

### 2.2.1 상전이 온도 조절(LCST 및 UCST)

온도 감응성 고분자의 가장 중요한 특징 중 하나는 특정 온도에서의 상전이(phase transition)이다. 하한 임계 용해 온도(lower critical solution temperature, LCST) 및 상한 임계 용해 온도(upper critical solution temperature, UCST)를 조절하기 위해 단량체 조성, 분자량, 공중합체 형태 등의 변수가 연구되고 있다. 예를 들어, PNIPAM(poly(N-isopropylacrylamide))는 대표적인 LCST 기반 온도 감응성 고분자로, 약 32 °C에서 친수성과 소수성이 변화한다. poly(ethylene glycol)-block-poly(N-isopropylacrylamide)-block-poly(ε-caprolactone) 블록 공중합체는 PNIPAM 외 친수성 블록에 의해 LCST를 35~40 °C로 조절할 수 있으며, 이를 통해 생체적합성이 향상된 온도 감응성 고분자의 설계가 가능하였다.<sup>11</sup>

R. K. O'Reilly 그룹에서는 superfolder green fluorescent protein(sfGFP)에 poly[(oligo ethylene glycol) methyl ether methacrylate] (PEGMA)을 ATRP로 성장시킨 복합체를 제조하여, 온도 상승에 따라 자가조립이 가능한 단백질-온도 감응성 고분자 복합체를 보고하였다.<sup>12</sup>

UCST를 기반으로 한 온도 감응성 고분자의 경우, poly(acrylamide-co-acrylonitrile)가 대표적이다. 1 mg mL<sup>-1</sup> 기준에서 UCST 온도는 acrylonitrile의 비율이 14.5 mol%일 때 5.5 °C를 보이고, 비율이 27.5 mol%일 때는 56.5 °C까지 상승하였다. 이런 방식으로 공중합체의 구성 모노머 간 비율 조절을 통해 다양한 범위의 UCST 확보가 가능하였다.<sup>13</sup> J.-F. Lutz 그룹에서는 수용성(water-soluble) RAFT agent와 라디칼 개시제를 이용하여 수상 LRP를 통해 poly(N-acryloylasparaginamide)를 제조하였다. 이를 통해 합성된

고분자의 경우, 물에 분산된 농도가 0.5~3 wt%로 달라짐에 따라 21~28 °C까지 UCST가 변화하였다.<sup>14</sup>

셀룰로오스는 구조에 따라, 특정 pH 및 이온 강도에서 LCST와 UCST가 동시에 나타낼 수도 있다. 예를 들어, HPC는 LCST 기반 거동이 가능하고, carboxymethylcellulose (CMC)는 UCST 거동이 가능하다. 이는 스마트 분리막 및 온도 감응성 하이드로겔 응용에서 중요한 역할을 하고 있다. 앞에서 살펴본 바와 같이, 이러한 LCST 및 UCST 특성은 특정 용매, 고분자 농도 및 pH 조건 등에 따라 변화를 나타낸다. 그리고 소개한 대부분의 고분자 사슬 거동은 가역적인 상전이를 나타내며, 이는 재사용 가능하고, 반복적인 항균성 코팅 및 정밀 약물 방출 시스템에 적용될 수 있음을 의미한다.<sup>15</sup>

## 2.2.2 다중 감응성 시스템

pH, 이온 강도 및 광(光) 등의 다중 감응성을 도입하여 온도 감응성 공중합체의 응용 범위를 확장하는 연구가 진행되고 있다.<sup>17</sup> 가장 대표적인 온도 및 pH에 의해 반응하는 LRP 기반 고분자로는 PNIPAM-co-AA(poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid))가 대표적이다. 이 고분자는 LCST를 유지하면서 pH 감응성을 추가로 부여할 수 있으며, 특정 pH 범위(4.0~7.4)에서 수축 및 팽창이 제어되는 하이드로겔로도 활용된다.<sup>18</sup> 또한, 예를 들어, pH 및 온도 감응성 초분자 이중 친화성 블록 공중합체(multiresponsive double hydrophilic blockcopolymer, DHBC)인 PNIPAM-b-PDEA는 호스트-게스트 화학(host-guest chemistry)을 통해 합성 및 수용액에서 다중 자극(pH/온도) 유발에 따른 형태 전이 연구가 진행된 바 있다.<sup>16</sup> 또한,  $\beta$ -CD와 adamantyl(AD) 작용기 간의 초분자적 숙주-손님 인식을 이용하여 수용액에서 AD-PNIPAM-( $\beta$ -CD) 하이드로겔 형태의 온도 및 다중 감응성 고분자의

구축 가능성이 확인되었다. 광 감응성을 추가하기 위한 전략으로는 광반응성 단량체(photoreactive monomer) 또는 광반응성 나노입자(photoreactive nanoparticles)의 도입이 연구되고 있다. 예를 들어, AuNP(gold nanoparticles)와 결합한 PNIPAM 기반 온도-광 감응성 복합체를 개발하였으며, 이는 근적외선(NIR) 조사(808 nm) 시 온도가 45 °C 이상으로 상승하여 LCST 변화를 유도할 수 있음을 보였다.<sup>19,20</sup> 이러한 시스템은 스마트 약물 전달 및 온도 조절이 가능한 바이오 메디컬 시스템에서 적용 가능하다. 결과적으로, 온도 감응성 고분자의 특성 조절 연구는 단순한 온도 변화뿐만 아니라 다중 감응성 시스템으로의 확장이 이루어지고 있으며, 스마트 코팅, 정밀 약물 전달, 환경 모니터링 및 바이오센서 개발 등에서 중요한 역할을 수행할 것으로 예상된다. 따라서 이러한 특수기능성 및 다기능성의 수요로 인해 자연스럽게 온도 감응성 고분자는 나노복합체 형태로 다양한 형태의 고체물질과의 하이브리드 시스템을 형성하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

## 2.2.3 나노복합체를 활용한 물성 조절

온도 감응성 나노복합체는 블록 공중합체 또는 고분자 네트워크와 나노소재를 결합하여 기능성을 향상시키는 기술이다. LRP 기반의 고분자의 경우 분자량을 조절할 수 있고, 말단 조절이 용이하여 선택적 표면 결합 및 복합체 설계가 용이한 장점이 있다. 대표적인 나노소재로는 그래핀 산화물(graphene oxide, GO) 및 몰리브덴 이황화물( $\text{MoS}_2$ ) 등이 있으며, 이들은 물성을 조절하거나 부여할 수 있는 특성을 갖는다. 예를 들어, GO는 높은 표면적과 친수성을 가지며, 온도 감응성 고분자와 결합할 경우 뛰어난 수용액상 안정성과 감응성을 제공할 수 있다. 일반적인 온도 감응성 고분자의 경우, LCST 이상의 온도에서 소수성을 띄게 되면 용액상

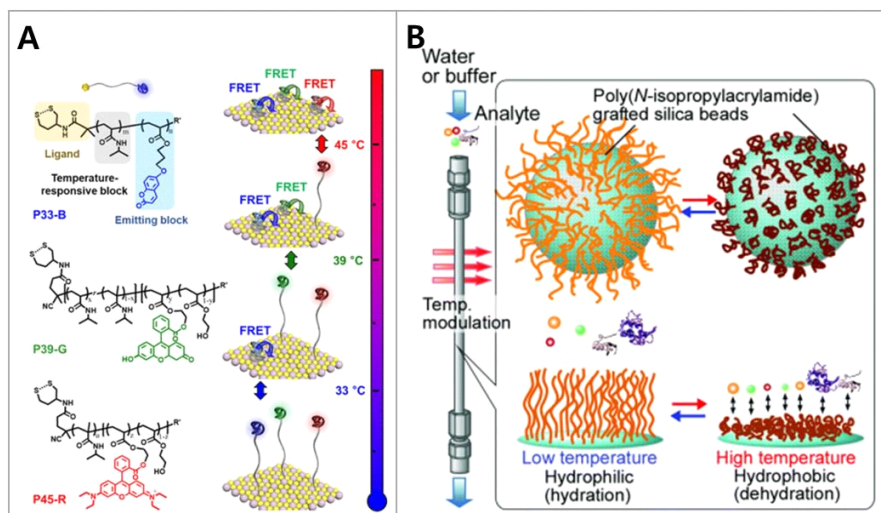


그림 4. (A) 온도감응성 고분자-MoS<sub>2</sub> 나노복합체 기반의 온도 센서 시스템.<sup>24</sup> (B) 온도 감응성 고분자로 개질된 표면을 이용한 온도 감응성 생물 분석 및 생체 분리 개념.<sup>1</sup>

응집현상이 발생하지만, 이러한 나노복합체의 경우 GO 등이 지속적으로 분산상태를 유지할 수 있도록 돕는다.<sup>21,22</sup> MoS<sub>2</sub>는 광열 효과를 기반으로 하는 온도 감응성 응용에서 유용하게 사용된다. 특히, PNIPAM-MoS<sub>2</sub> 복합체는 기존 온도 감응성 고분자는 가지기 어려운 광열 효과를 MoS<sub>2</sub> 템플릿을 통해 발생시켜, 항암 치료에 활용한다. 온도 상승 시 국소적인 세포 사멸을 유도할 수 있으며, 동시에 국소적 온도를 온도감응성 고분자로 모니터링 할 수 있는 기술이 연구되고 있다. 이러한 나노복합체 형태의 온도 감응성 고분자 기술은 정밀한 약물 전달 및 치료법 개발에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.<sup>23,24</sup>

### 3. 결론

이번 총설에서 살펴본 바와 같이, 온도감응성 고분자는 다양한 응용 분야에서 활용될 수 있으며, 바이오메디컬, 기능성 코팅, 환경 및 에너지 산업에서의 수요가 증가하고 있다. 정밀한 온도 감응성을 가진 하이드로겔 및 나노입자는 약물 전달 및 조직 공학에서 활용될 수 있으며, 스마트 코팅 기술과 결합된 경우 항오염 및 바이오센서 소재로 사용될 가능성이 크다. 또한, 환경 분야에서는 온도 감응성 필터 및 분리막을 활용하여 친환경 정수 시스템을 개발하는 연구가 진행되고 있다.<sup>1,25</sup>

그러나, LRP 기반 온도 감응성 고분자의 상용화에는 앞서 언급된 바와 같이 공정 복잡성 및 비용 등의 문제 기술적 난제가 존재한다. 중합 공정의 생산성을 높이기 위해 연속 흐름 공정 (Continuous Flow Process) 도입이 연구되고 있으며, 이를 통해 반응 시간을 단축하고 중합 효율을 극대화할 수 있다.<sup>26</sup> 광중합은 고분자 합성의 공정성을 높이고 에너지 소비를 줄이는 혁신적인 접근 방식으로 주목받고 있다. 이러한 새로운 기술들은 중합 반응의 제어성을 더욱 향상시키며, 보다 균일한 온도 감응성 고분자 시스템을 제조할 수 있도록 한다.

LRP 기반 고분자의 지속적인 연구는 차세대 스마트 소재 개발에 중요한 역할을 하게 될 것이다. 향후 연구 방향으로서는 다중 감응성을 갖는 블록 공중합체 설계, 친환경 촉매 기반 중합법의 개발, 그리고 대량 생산을 위한 산업적 공정 최적화가 포함될 것이다. 특히, PET-RAFT/ATRP 및 연속 흐름 공정을 통한 공정 효율 개선은 고부가가치 온도 감응성 고분자의 상용화를 가속화할 것으로 기대된다.

### 참고문헌

1. Y. Yuan, K. Raheja, N. B. Milbrandt, S. Beilharz, S. Tene, S. Oshabaheebwa, U. A. Gurkan, A. C. S. Samia, and M. Karayilan, *RSC Appl. Polym.*, **1**, 158 (2023).
2. N. P. Truong, G. R. Jones, K. G. E. Bradford, D. Konkolewicz, and A. Anastasaki, *Nat. Rev. Chem.*, **5**, 859 (2021).
3. Y. Zhu and E. Egan, *Polym. Chem.*, **11**, 1018 (2020).
4. K. P. McClelland, T. D. Clemons, S. I. Stupp, and E. A. Weiss, *ACS Macro Lett.*, **9**, 7 (2020).
5. Y. Zhu, Y. Liu, K. A. Miller, H. Zhu, and E. Egan, *ACS Macro Lett.*, **9**, 725 (2020).
6. K. Parkatzidis, H. S. Wang, N. P. Truong, and A. Anastasaki, *Chem*, **6**, 1575 (2020).
7. S. Tymetska, Y. Shymborska, Y. Stetsyshyn, A. Budkowski, A. Bernasik, K. Awsiuk, V. Donchak, and J. Raczowska, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **9**, 6256 (2023).
8. V. K. Singh, C. Yu, S. Badgujar, Y. Kim, Y. Kwon, D. Kim, J. Lee, T. Akhter, G. Thangavel, L. S. Park, J. Lee, P. C. Nandajan, R. Wannemacher, B. Milián-Medina, L. Lüler, K. S. Kim, J. Gierschner, and M. S. Kwon, *Nat. Catal.*, **1**, 794 (2018).
9. M. A. Iqbal, S. U. Hassan, A. Mahmood, W. Al-Masry, J. Lee, H. J. Lee, T. Akhter, and C. H. Park, *Int. J. Biol. Macromol.*, **305**, 140856 (2025).
10. V. A. Bobrin, Y. Yao, X. Shi, Y. Xiu, J. Zhang, N. Corrigan, and C. Boyer, *Nature Communications*, **13**, 3577 (2022).
11. J. Chen, M. Liu, H. Gong, and Y. Huang, C. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 14947 (2011).
12. D. Moatsou, J. Li, A. Ranji, A. Pitto-Barry, I. Ntai, M. C. Jewett, and R. K. O'Reilly, *Bioconjug. Chem.*, **26**, 1890 (2015).
13. A. Asadujjaman, B. Kent, and A. Bertin, *Soft Matter*, **13**, 658 (2017).
14. S. Glatzel, A. Laschewsky, and J.-F.-o. Lutz, *Macromolecules*, **44**, 413 (2011).
15. L. Huang, X. Li, and Z. Li, *React. Chem. Eng.*, **9**, 1605 (2024).
16. J. Hu and S. Liu, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 2084 (2014).
17. J. Kim, J. Park, K. Jung, E. J. Kim, Z. Tan, M. Xu, Y. J. Lee, K. H. Ku, and B. J. Kim, *ACS Nano*, **18**, 8180 (2024).
18. X. Gao, Y. Cao, X. Song, Z. Zhang, C. Xiao, C. He, and X. Chen, *J. Mater. Chem. B*, **1**, 5578 (2013).
19. S. Maji, B. Cesur, Z. Zhang, B. G. De Geest, and R. Hoogenboom, *Polym. Chem.*, **7**, 1705 (2016).
20. T. Ding, V. K. Valev, A. R. Salmon, C. J. Forman, S. K. Smoukov, O. A. Scherman, D. Frenkel, and J. J. Baumberg, *PNAS*, **113** (20) 5503.
21. J. Lee, H. Yang, C. H. Park, H.-H. Cho, H. Yun, and B. J. Kim, *Chem. Mater.*, **28**, 3446 (2016).
22. C. H. Park, H. Yang, J. Lee, H.-H. Cho, D. Kim, D. C. Lee, and B. J. Kim, *Chem. Mater.*, **27**, 5288 (2015).
23. C. H. Park, H. Yun, H. Yang, J. Lee, and B. J. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1604403 (2017).
24. C. H. Park, T. Kim, G. H. Lee, K. H. Ku, S.-H. Kim, and B. J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 35415 (2020).
25. G. Nunziata, M. Nava, E. Lacroce, F. Pizzetti, and F. Rossi, *Macromol. Rapid Commun.*, 2401127 (2025).
26. N. Zaquen, M. Rubens, N. Corrigan, J. Xu, P. B. Zetterlund, C. Boyer, and T. Junkers, *Prog. Polym. Sci.*, **107**, 101256 (2020).