

초소수성 형광염료에 의한 고강도/고분자량폴리에틸렌섬유의 염색

Dyeing of High Strength and High Molecular Weight Polyethylene Fiber Using Super Hydrophobic Fluorescence Dyes

*Corresponding author

Taekyeong Kim
(taekyeong@knu.ac.kr)

김태경*, 박지훈, 이준현, 김태건

경북대학교 섬유시스템공학과

Taekyeong Kim*, Jihoon Park, Junheon Lee and Taegun Kim

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received_November 10, 2017

Revised_December 04, 2017

Accepted_December 06, 2017

Textile Coloration and Finishing

TCF 29-4/2017-12/223-230

©2017 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract Three super hydrophobic fluorescence dyes were selected to dye high molecular weight polyethylene fiber and their molar absorptivity, emission spectrum, and quantum yield were measured. From the results of color strength on the fiber, all the three dyes exhibited linear increase according to the dye concentration and Fluoro3 dye showed the highest color strength among them. Emission strength of the fluorescence dyes on the fiber was investigated according to the dye concentrations. The emission was increased with the increase of the dye concentration at relatively low dye concentration and then after showing the maximum emission strength the emission was decreased at higher dye concentrations. The highest emission was obtained in Fluoro2 dye. Color fastness to washing and rubbing was generally good enough, however, especially to light, only Fluoro3 dye exhibited rating 3 acceptable practically and Fluoro1 and 2 was ratings 1 which is unacceptable level.

Keywords high strength polyethylene fiber(HSPE), high molecular weight polyethylene fibers(HMWPE), super hydrophobic dyes, fluorescence dyes, dyeing

1. 서 론

고강도 및 고탄성률 등의 뛰어난 성능을 가지는 슈퍼섬유들의 사용이 최근 들어 지속적으로 늘어나고 있다^{1,2)}. 이러한 슈퍼섬유에는 방향족 폴리아마이드 섬유, 대표인 아라미드계 섬유를 비롯하여 복합재료로 각광을 받고 있는 탄소섬유가 잘 알려져 있다. 이들 섬유들은 고강도 특성 이외에 난연 또는 불연의 특성을 가지고 있어 그러한 성능에 맞는 다양한 용도가 전개되고 있다^{3,4)}. 한편 가볍고 내화특성의 특성이 아주 우수한 폴리에틸렌계 섬유중에서 강도특성을 현저히 증가시키기 위해 분자량을 크게 증가시키고 연신이나 배향성을 극적으로 높인 고강도 폴리에틸렌(High Strength Polyethylene) 섬유도 슈퍼섬유에서 큰 비중을 차지하고

있다^{5,6)}. 여기에는 분자량의 정도에 따라 초고분자량 폴리에틸렌(Ultra High Molecular Weight Polyethylene)과 고분자량 폴리에틸렌(High Molecular Weight Polyethylene) 섬유가 있는데, 용도에 맞게 적절한 고강도를 가지도록 조절이 가능하다. 고강도 폴리에틸렌 섬유는 극소수성의 특성과 치밀한 내부구조로 인해 염색에 의해 색상을 발현하는 것은 어려운 것으로 알려져 있었으나 제품의 다양한 전개와 용도 확대를 색상을 가지는 섬유가 시장으로부터 지속적으로 요구되고 있다. 이들 고강도 폴리에틸렌 섬유는 폴리프로필렌 섬유 등과 함께 과거에는 염색이 불가능한 것으로 알려져 왔으나 본 연구팀에서는 지속적인 선행연구를 통해 긴 알킬기를 가지는 초소수성 염료가 이들 폴리에틸렌 섬유에 우수한 친화력을 나타낸다는 사실을 확인한 바 있으며

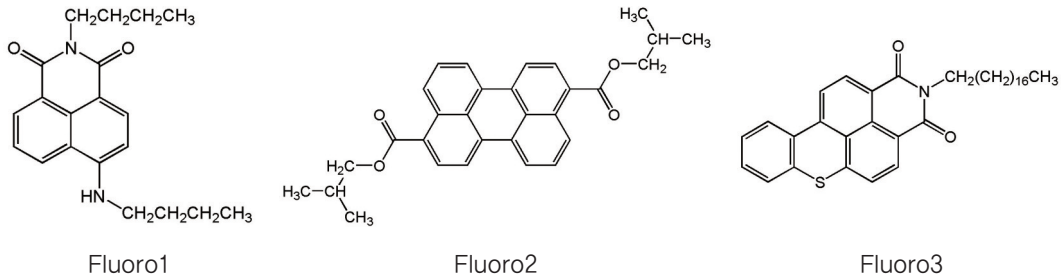


Figure 1. Chemical Structure of super hydrophobic fluorescence dyes used in this study.

가시광선 전 파장에 해당하는 거의 모든 색상의 초소수성 염료들을 합성하고 폴리올레핀 섬유에 대한 친화력과 견뢰도 특성을 조사한 바 있다⁷⁻¹⁰.

한편, 고강도 폴리에틸렌 섬유는 우수한 강도 특성으로 인해 안전이나 보호용 제품 분야에 활용되는 사례가 많은데 이 경우에 눈에 잘 띄도록 하는 시인성 또는 고가시성이 요구되고 있기도 하다.

따라서 본 연구에서는 화학적 구조내에 큰 알킬기를 가지는 유색형광염료를 선별 사용하여 고강도 폴리에틸렌 섬유를 형광 염색하였다. 새로운 염료를 합성하였던 이전의 선행연구에서와는 달리 본 연구에서는 기존에 상용화되어 있는 초소수성 염료 중에서 본 연구의 목적에 적합할 것으로 판단되는 형광염료를 우선 선별하여 확보하고 이를 사용하여 실험을 진행하였다. 선별된 3가지 옐로우그린 계열의 형광염료를 사용하여 이들의 형광특성을 조사한 후, 고강도 폴리에틸렌 섬유에 대한 염색성과 섬유상에서의 형광발현 특성을 조사하고, 최종적으로 세탁, 마찰, 일광견뢰도를 조사하여 상용화 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용한 섬유는 휴비스의 고분자량 폴리에틸렌 원사(400d/100f)를 편직(340g/m²)한 것을 일반적인 조건으로 정련하여 사용하였다. 형광염료의 선별에 있어서는 상용화되어 있는 초소수성 염료들 중에서 화학구조 확인을 통해 소수성이 충분하다고 판단되는 3가지 형광염료를 선정하였다. 선정된 3종의 초소수성 형광염료는 모두 옐로우그린 계열의 색상을 띠는 형광염료로서 가장 일반적인 유색형광염료의 색상을 가지

는 것이다. 이들의 화학구조는 Figure 1에 나타내었다. 염색을 위한 염료의 분산을 위해서는 폴리올레핀계 리콜계 비이온계면활성제인 Tween20을 사용하였다.

2.2 형광염료의 광학적 특성 분석

형광염료 3종의 광학적 특성을 분석하기 위해 UV-Visible spectrophotometer(Optizen 2120UV)를 사용하여 파장별 흡광특성과 몰흡광계수를 조사하였으며, 형광발광특성을 분석하기 위해 Fluorescence spectrometer(Scinco FS-2)를 사용하여 파장별 발광특성과 quantum yield를 측정하였다. 몰흡광계수는 임의의 3가지 농도의 염료용액의 최대흡수파장에서의 흡광도를 측정하고 농도와 흡광도와의 직선적 관계를 얻은 후 그때의 직선의 기울기로부터 계산하였다. Quantum yield는 최대흡수파장에서 흡광도 1.0이하인 염료농도 3가지 용액에 대하여 형광발광스펙트럼의 면적을 측정 후 일반적인 아래 식(1)에 의해 계산하였다¹¹. 기준형광물질로는 Fluoro1과 Fluoro3 염료는 coumarin 6를, 그리고 Fluoro2 염료는 perylene을 사용하였으며 형광발광측정을 위한 excitation 파장은 각 염료의 최대흡수파장으로 하였다. 광학적 특성분석에서 염료의 용해를 위해 사용된 용매는 모두 N,N-dimethylformamide(DMF)였다.

$$Q_s = Q_r \left(\frac{S_s}{S_r} \right) \left(\frac{A_r}{A_s} \right) \left(\frac{n_r^2}{n_s^2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

where,

Qs and Qr : quantum yield of sample and reference

Ss and Sr : integrated emission band area of sample and reference

As and Ar : absorbance of sample and reference at excitation wavelengths and nr : solvent refractive index of sample and reference

2.3 형광염료의 분산 및 염색

실험에 사용된 초소수성 형광염료들은 당연히 비수용성이며 기존의 분산염료의 염색메커니즘을 따른다고 생각되므로 다음과 같은 방법으로 분산시켜 사용하였다. 점성이 있는 액체 상태인 Tween20 1.0g에 염색에 필요한 무게(%owf)의 염료를 혼합한 후 약 100℃ 정도로 중탕 가열하여 염료를 용해시킨다. 여기에 옥비 1:100에 해당하는 물(100ml)을 첨가하고 상온에서 10분간 교반하여 염료분산액을 제조한다. 여기에 1.0g의 고분자량 폴리에틸렌 섬유를 넣은 후 128℃에서 1시간 동안 염색하였다. 염색 후 100ml의 아세톤으로 30초간 세정을 2회 실시하였다. 많은 선행연구의 결과에 의하면 아세톤 세정법이 환원세정에 비해 세정효율이 우수하며 편리하고 결과물의 성능에는 큰 차이가 없는 것으로 확인하였다.

2.4 염색물의 측색 및 형광강도 측정

3종의 초소수성 형광염료로 염색된 섬유의 파장별 색상강도 측정을 위해서는 측색기(Konica-Minolta spectrophotometer CM-360d)를 사용하여 일반적인 겉보기 색상강도의 척도로 사용하는 K/S(Kubelka-Munk equation)로 나타내었다. 측정파장범위는 360~740nm였으며 D65광원으로 10도 시야각으로 측정되었다. 염색물의 형광강도 측정을 위해서는 Fluorescence spectrometer(Scinco FS-2)를 사용하여 조사 광원에 대해 40도 각도에서 형광발광강도를 측정하였다. 이 경우에도 excitation 파장은 각 염료의 최대흡수파장으로 하였다.

2.5 견뢰도 조사

형광염료 3종으로 최대형광발광강도를 나타내는 조건에서 염색된 고분자량 폴리에틸렌 섬유의 세탁(KS K ISO 105-C06 A1S:2014), 마찰(KS K ISO 105-X12:2016), 일광견뢰도(KS K ISO 105-B02:2015)를 조사하였다.

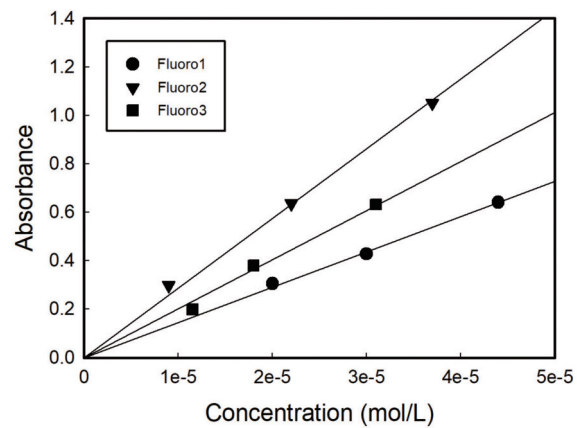


Figure 2. Linear relationship between dye concentrations and absorbances.

3. 결과 및 고찰

3.1 초소수성 형광염료의 광학적 특성 분석

선정된 초소수성 형광염료 3종의 광학적 특성을 확인하기 위해 먼저 몰흡광계수를 조사하였다. N,N-dimethylformamide에 각각 농도별로 용해된 형광염료의 흡광도를 조사하여 Figure 2에 나타내었다. 이론적으로 알려진 바와 같이 실험에 사용된 농도구간내에서 농도와 흡광도는 직선적인 비례관계를 잘 나타내었다. 3종의 염료 중 몰흡광계수가 가장 큰 것은 Fluoro2로서 28,730을 나타내었으며, 그 다음으로 Fluoro3가 20,240를 보였고 가장 낮은 값을 보이는 것은 Fluoro1으로서 14,560의 값을 나타내었다. 일반 염료와는 달리 형광염료의 경우 염료의 광학적 특성으로서 흡수-방출 스펙트럼을 관찰하는 것과 염료자체의 형광강도를 나타내는 척도인 형광의 quantum yield를 확인하는 것은 기본으로 알려져 있다. 알려진 바에 의하면 형광염료는 흡수한 파장의 빛에너지에 의해 분자가 여기상태로 천이되었다가 흡수한 빛에너지를 다시 다른 파장의 빛에너지로 방출하면서 안정한 바닥상태로 돌아오는 거동을 보이는데 이때 원리적으로 흡수한 파장보다 장파장의 빛을 방출하게 되고 이때 흡수한 파장과 방출한 파장의 차이를 Stock's shift라고 한다¹²⁻¹⁵.

3종의 초소수성 형광염료의 경우에도 흡수-방출시 이러한 파장의 shift를 확인하였다. Figure 3(a)~(c)에서 보는 바와 같이 3종의 염료 모두 정상적인 흡수-방출 거동을 보였으며, Fluoro1 염료가 상대적으로 다

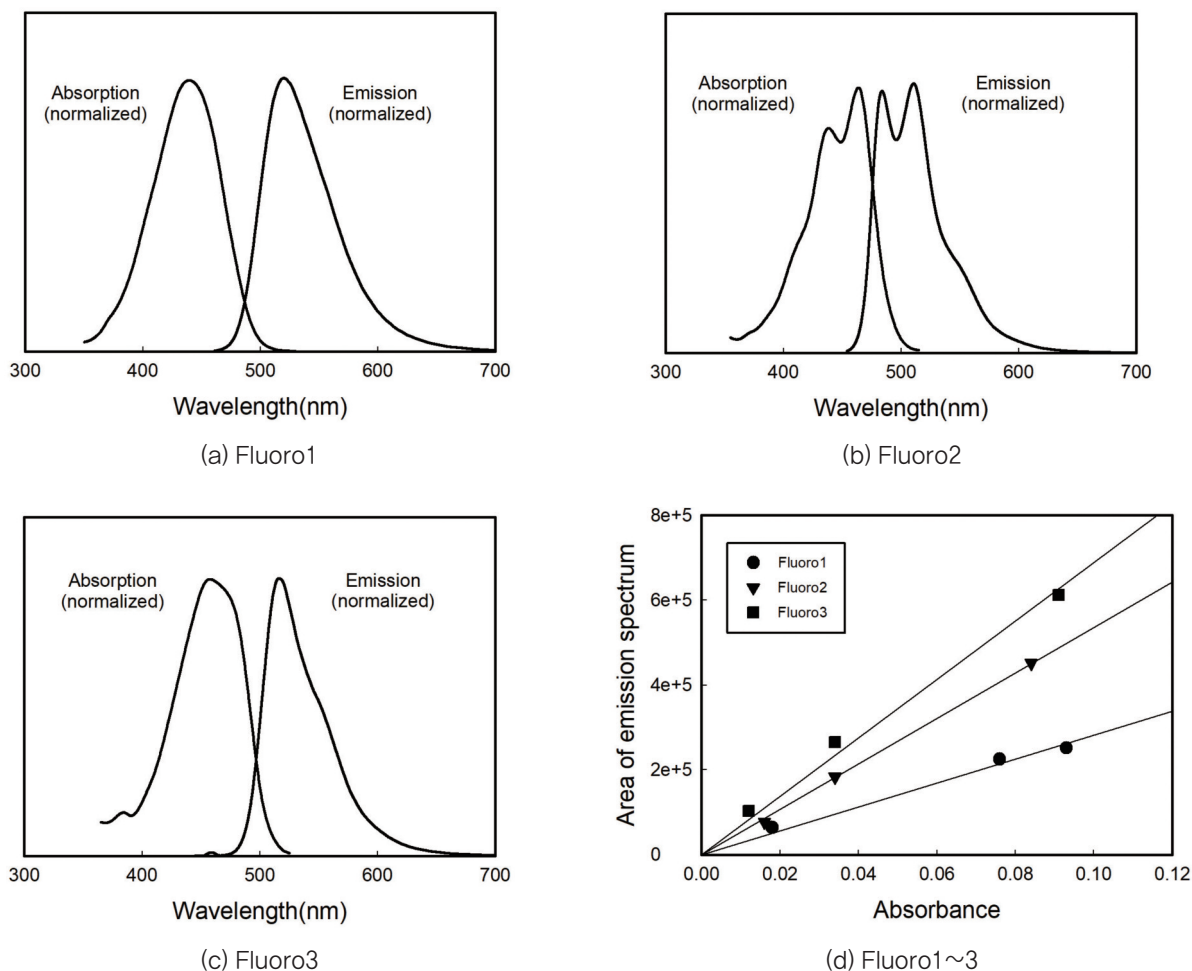


Figure 3. Absorption/emission spectra (a)~(c) and relationship between the absorbance and emission (d) of the fluorescence dyes.

소 큰 shift를 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 흡수-방출 거동을 바탕으로 형광염료의 형광 quantum yield를 조사하였다.

Quantum yield의 개념은 기본적으로 형광물질이 흡수한 광자수에 대해서 재방출하는 광자수의 비로 정의되는데 quantum yield가 크다는 말은 동일한 빛의 흡수량에 대해 상대적으로 많은 빛을 다시 방출한다고 볼 수 있으므로 형광의 강도가 크다는 것을 의미한다. 기본적으로 신뢰도 있는 문헌에 제시되어 있는 형광물질의 알려진 quantum yield 값에 대한 상대적인 값으로 얻는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. Fluoro1과 Fluoro3는 coumarin 6라는 기준 형광물질의 값을 사용하였고, Fluoro2는 perylene이라는 물질의 값을 사용하여 상대값을 측정계산하였다.

Figure 3의 (d)에 나타난 바와 같이 여러 가지 농도

의 염료용액의 흡광도와 형광스펙트럼의 면적비가 직선적으로 비례관계를 보임을 확인하였으며 이 직선의 기울기 값을 측정 후 기준물질의 기울기 값과 quantum yield 값을 사용하여 3종의 초소수성 형광염료의 quantum yield 값을 계산하였다. 그 결과 Fluoro1, Fluoro2, Fluoro3의 quantum yield 값은 각각 0.34, 0.83, 0.82로 얻어졌다. 3종의 염료 중 Fluoro1의 quantum yield 값은 상대적으로 아주 낮은 값으로 보였으며, Fluoro2와 Fluoro3는 유사하게 높은 값을 보였다. 몰흡광계수와 quantum yield를 보면 Fluoro2와 Fluoro3이 Fluoro1에 비해 상대적으로 우수한 성능을 나타냄을 확인할 수 있다.

3.2 형광염료의 농도별 염색 색상강도(K/S)

본 실험에 사용된 3종의 형광염료들은 모두 큰 알킬

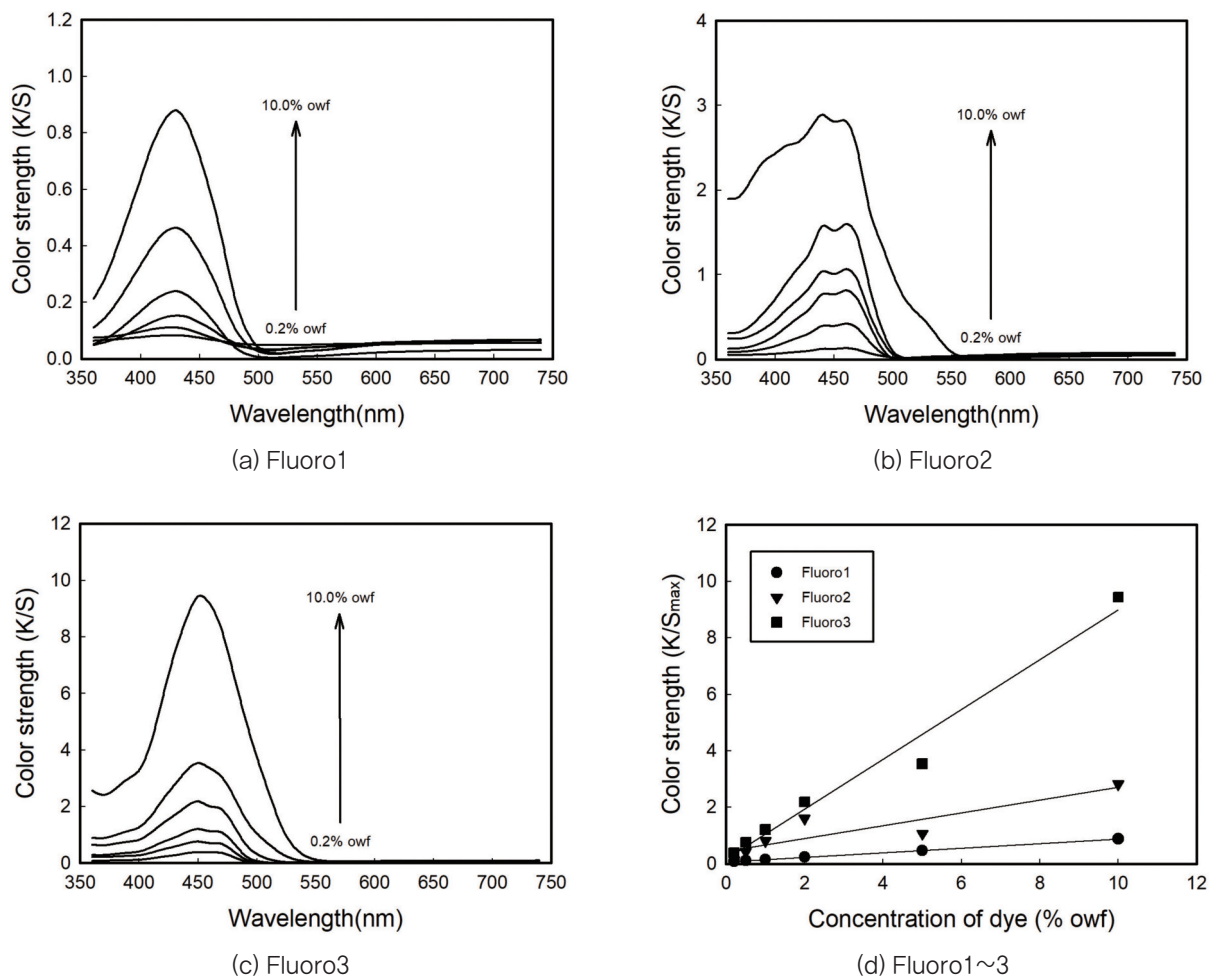


Figure 4. Color strength (K/S) of the fluorescence dyes on the HMWPE fiber according to the dye concentrations.

기를 가지는 염료들로서 일반적인 소수성 분산염료들에 비해 소수성이 더욱 큰 초소수성의 특성을 보이는 염료들이다. 본 연구팀에서 수행해 온 선행연구들의 결과에 의하면 폴리에틸렌 섬유와 같이 극소수성의 성질을 보이는 섬유에 우수한 친화력을 가지기 위해서는 염료 또한 고도의 소수성, 즉 초소수성을 가져야 하는 것으로 밝혀졌는데 이를 위해서 가장 효율적인 방법이 염료에 긴 알킬기를 도입하는 것이었다. 이것이 본 연구에서 큰 알킬치환기를 가지는 염료들이 선정된 이유이다. 이들 3종의 초소수성 형광염료가 본 실험의 대상 섬유소재인 고분자량 폴리에틸렌(HMWPE)에 염색되는 거동을 조사하기 위해 농도별 염착성을 조사하고 파장별 겉보기 색상강도인 K/S로 Figure 4에 나타내었다.

3종의 염료 모두 염료농도가 0.2%에서 10.0% owf로 증가함에 따라 해당 구간 내에서는 거의 직선적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 3종의 염료중에서는

Fluoro3의 염료가 상대적으로 가장 우수한 색상강도를 나타내었고 Fluoro1 염료가 가장 낮은 색상강도를 나타내었다.

염료의 화학구조를 비교해 보면, Fluoro3 염료가 가장 긴 알킬기를 가지므로 가장 큰 소수성을 나타낼 것으로 생각되는데 이러한 결과가 고분자량 폴리에틸렌 섬유에 대해 상대적으로 높은 친화력을 보이는 것으로 생각된다. Fluoro1과 Fluoro2에 있어서는 소수성의 차이를 크게 나타낸다고 할 수는 없으나 Fluoro1의 몰흡광계수가 3종의 염료 중에서 상대적으로 가장 낮은 값을 가지는 것으로 보아 염색물의 색상강도에 있어서도 가장 낮은 것이 당연한 결과라고 생각된다.

3.3 형광염료의 농도별 염색 형광강도

형광염료의 경우 색상이 진하게 염색된다고 반드시 유리한 것은 아니다. 그 이유는 형광염료의 사용목적이

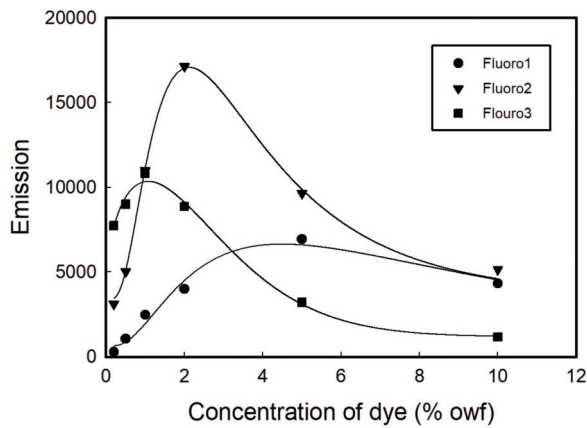


Figure 5. Emission strength of the fluorescence dyes on the HMWPE fiber according to the dye concentrations.

빛의 방출에 의한 고가시성에 있는데 일반적인 K/S와 같은 색상강도는 빛의 흡수에 의한 반사율로부터 감소로 색상의 진하기를 표현하기 때문이다. 염색물의 반사율이 낮을수록 진한 색상으로 보이는 원리이다. 그러나 형광의 경우 빛의 방출에 의해 특유의 밝은 시각적 감각을 특징으로 하는데 이러한 특성을 측정하기 위해서는 염색물에 특정 파장의 빛을 조사하고 이를 흡수하게 한 후 다시 방출되는 장파장의 형광빛을 측정해야 한다. 그리고 일반적인 형광이론에 의하면 형광염료는 염착된 염료농도가 과도하게 증가할 경우 형광염료 분자가 방출한 빛을 인접해 있는 다른 염료분자가 재흡수하는 일이 발생함으로써 형광강도가 감소하거나 사라지는 자기소광현상이 발생할 수도 있기 때문이다¹⁶⁾. 또한 형광염료의 여기에너지가 섬유고분자로 전이되어

열적진동에너지로 사라질 수도 있기 때문이다. 3종의 형광염료로 여러 가지 농도에서 염색된 고분자량 폴리에틸렌 섬유의 섬유상에서의 형광강도를 측정하여 Figure 5에 나타내었다.

결과에서 알 수 있는 바와 같이 3종의 염료 모두 최적농도는 다르지만 염료의 농도가 증가할수록 형광강도가 증가하다가 최고의 형광강도를 나타낸 후 더 이상의 염료농도에서는 오히려 형광강도가 감소하는 경향을 보인다. 염료별로는 Fluoro1 염료가 약 5% owf 전후에서, Fluoro2 염료는 2% owf 근처에서, Fluoro3 염료는 약 1% owf 부근에서 가장 높은 형광강도를 나타내었다. K/S로 표현되는 색상강도에서 3종의 염료 모두 염료농도의 증가에 따라 색상강도가 직선적으로 증가한 결과와는 다른 양상임을 알 수 있다. 형광강도의 측면에서는 Fluoro2 염료가 가장 우수한 형광강도를 나타내었으며, 그 다음이 Fluoro3이고 가장 낮은 강도를 나타낸 염료는 Fluoro1 염료였다.

3.4 형광염료의 견뢰도

3종의 형광염료의 최대형광강도로 염색된 고분자량 폴리에틸렌 섬유의 세탁, 마찰, 일광견뢰도가 조사되었다.

Table 1에 의하면 3종의 형광염료 모두 알킬기로 인한 초소수성으로 인해 섬유에 대한 친화력은 양호하여 세탁과 마찰견뢰도는 우수하였다. 그러나 일광견뢰도의 경우에는 Fluoro1과 Fluoro2염료는 1급 수준으로 사실상 상용화 가능한 수준이 되지 못하였으나 Flu-

Table 1. Color fastness of the HMWPE fiber dyed with the fluorescence dyes at 128°C for 1 hour

Color fastness			Fluoro1	Fluoro2	Fluoro3
Change in color			4-5	4-5	4-5
Washing	Staining	Acetate	4	4	4-5
		Cotton	4-5	4-5	4-5
		Nylon	4	4	4-5
		PET	4	4	4-5
		Acrylic	4	4-5	4-5
		Wool	4-5	4-5	4-5
		Rubbing	Staining	Dry	4-5
Wet	4-5			4-5	4-5
Light	Change in color	1	1	3	

oro3 염료는 3급 수준으로 양호한 특성을 나타내었다. 실험에 사용된 3종의 형광염료의 색소모체는 비교적 안정성이 우수한 편인 것으로 알려져 있으나 본 실험에서의 고분자량 폴리에틸렌 섬유상에서의 일광견뢰도의 결과에서는 Fluoro3 염료만이 상용화 가능성이 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

고분자량 폴리에틸렌 섬유의 형광염색을 위해 3종의 초소수성 염료를 선정하였다. 이들 염료의 흡수-방출 스펙트럼, 그리고 quantum yield 등을 조사하였다. 염료의 광학적 특성만으로 본다면 Fluoro2와 Fluoro3 염료가 상대적으로 우수한 특성을 보였다. 3종 염료로 고분자량 폴리에틸렌 섬유를 염색하여 염료농도별 색상강도를 조사한 결과 실험에 사용된 농도 구간내에서는 3종의 염료 모두 색상강도가 직선적으로 증가하였으나, 색상강도가 가장 우수한 염료는 Fluoro3 염료였다. 섬유상에서의 농도별 형광강도를 조사하여 최고의 형광강도를 나타내는 염료 농도를 결정하였다. 3종의 염료 모두 최적의 농도는 다르지만 저농도에서 고농도로 갈수록 형광강도가 강해지다가 최고점을 나타낸 후 다시 감소하는 거동을 보였다. Fluoro2 염료가 상대적으로 높은 형광강도를 나타내었다. 최고형광강도를 나타내는 염료농도로 염색한 후 견뢰도 특성을 조사한 결과 세탁과 마찰견뢰도는 3종 모두 우수한 결과를 보였으나 일광견뢰도에 있어서는 Fluoro3 염료가 3등급을 보인 것을 제외하면 나머지 염료는 1급 수준으로 사용이 불가능한 수준이었다. 결과적으로 상용화가 가능한 수준에서는 Fluoro3 염료가 3종 중에서는 유일한 것으로 판단된다.

References

1. J. U. Choi, M. H. Jee, M. H. Lee, J. S. Lee, and D. H. Baik, Structure and Property Relations in Heat-treated para-Aramid Fibers, *Textile Science and Engineering*, **47**(1), 15(2010).
2. H. J. Lee, J. S. Won, S. C. Lim, T. S. Lee, J. Y. Yoon, and S. G. Lee, Preparation and Characterization of PAN-based Carbon Fiber with Carbonization Temperature, *Textile Science and Engineering*, **53**(2), 103(2016).
3. H. E. Khaljiri, R. E. Farsani, and K. A. Banaie, The Evaluation of the Thermal and Mechanical Properties of Aramid/Semi-Carbon Fibers Hybrid Composites, *Fibers and Polymers*, **18**(2), 296(2017).
4. L. Yao, C. Lee, and J. Kim, Fabrication of Electrospun meta-Aramid Nanofibers in Different Solvent Systems, *Fibers and Polymers*, **11**(7), 1032(2010).
5. M. An, H. Xu, Y. Lv, Q. Gu, and Z. Wang, Structural Difference of Gel-spun Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Fibers Affected by Cold Drawing Process, *Fibers and Polymers*, **18**(3), 549(2017).
6. M. Bartusch, R. D. Hund, H. Hund, and C. Cheri, Surface Functionalisation of UHMW Polyethylene Textile with Atmospheric Pressure Plasma, *Fibers and Polymers*, **15**(4), 736(2014).
7. T. Kim, S. Jeon, D. Kwak, and Y. Chae, Coloration of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fibers Using Alkyl-substituted Anthraquinoid Blue Dyes, *Fibers and Polymers*, **13**(2), 212(2012).
8. D. Kwak and T. Kim, Dyeing of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fibers with Diaminoanthraquinoid Blue Disperse Dyes Having Linear Long Alkyl Substituents, *Textile Coloration and Finishing*, **24**(3), 180(2012).
9. N. Jo, J. Lee, and T. Kim, Synthesis of Bluish-green Dyes for Pure Polyolefin Fibers, *Textile Coloration and Finishing*, **28**(3), 156(2016).
10. T. Kim and M. Ryu, Synthesis of Super Hydrophobic Orange Dyes Having Maximum Absorption at 450-500nm for Pure Polyolefin Fibers, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(3), 165(2014).
11. N. V. Marinova, N. I. Georgiev, and V. B. Bojinov, Design, Synthesis and pH Sensing Properties of Novel 1,8-naphthalimide-based Bichromophoric System, *J. of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, **222**, 132(2011).
12. H. Zollinger, "Color Chemistry", Wiley-VCH, Weinheim, pp.34-37, 2003.
13. J. Yanga, X. Wang, L. Xu, and The Synthesis and Spectral Properties of Novel 4-phenylacetylene-1,8-naphthal-

- imide Derivatives, *Dyes and Pigments*, **66**, 83(2005).
14. C. Jianzhong, H. Suh, and S. Kim, Synthesis and Properties of Conjugated Copolymers with 2-pyran-4-ylidene Malononitrile, *Dyes and Pigments*, **68**, 75(2006).
 15. O. Oter, K. Ertekin, C. Kirilmis, M. Koca, and M. Ahmedzade, Characterization of a Newly Synthesized Fluorescent Benzofuran Derivative and Usage as a Selective Fiber Optic Sensor for Fe(III), *Sensors and Actuators B*, **122**, 450(2007).
 16. J. R. Lakowicz, J. Malicka, S. Dauria, and I. Gryczynski, Release of the Self-quenching of Fluorescence Near Silver Metallic Surfaces, *Analytical Biochemistry*, **320**, 13(2003).