

Сальковский Ю. Е.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИСПАРЯЮЩЕЙСЯ СТАЦИОНАРНОЙ СТРУИ ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА ПРИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИИ ВОЛОКОН

(Саратовский государственный университет)

Электроформование – это перспективный метод производства сверхдлинных нановолокон из полимерных растворов и расплавов в электрическом поле высокой напряженности. Явление электроформования – комплексное, включающее в себя как электрогидродинамические процессы, так и тепло- и массоперенос, фазовые превращения и т.д. Существующие на данный момент одномерные электрогидродинамические модели течения полимерной струи в процессе электроформования основываются на предположении постоянного распределения свойств жидкости и течения вдоль поперечного сечения струи. Однако, испарение растворителя с поверхности тонких струй может привести к существенной нелинейности этих параметров по сечению. В настоящей работе представлена трехмерная модель течения устойчивой осесимметричной струи в электростатическом поле с учетом массопереноса вследствие испарения. Исследовано влияние испарения на распределение реологических свойств раствора по сечению струи и на поперечные профили скоростей. Рассмотрена нелинейная зависимость изменения диаметра струи вдоль оси от коэффициента массопереноса. Показано, что диаметр устойчивой струи возрастает с увеличением скорости испарения, что противоречит первоначальному предположению об уменьшении диаметра вследствие уменьшения массы растворителя при испарении. Результаты настоящей работы способствуют более глубокому пониманию механизма электроформования и могут быть использованы для разработки новейших производственных технологий с полностью управляемым процессом электроформования нановолокон.

Ключевые слова: электроформование, электроспиннинг, нанотехнология, нановолокна, полимерные волокна, испарение, массоперенос, полимерные растворы, осесимметричная струя, метод маркеров и ячеек, электрогидродинамика.

Электроформование волокон (электропрядение, электроспиннинг) – это процесс получения микро- и нановолокон произвольной длины из полимерных растворов и расплавов под действием электрического поля [1, 3, 6, 16]. На сегодняшний день при помощи электроформования возможно производить волокна диаметром от 1,5 нанометров до нескольких микрон более чем из 200 различных полимеров. Одними из главных досто-

инств метода являются его простота и относительная дешевизна по сравнению с большинством альтернативных технологий производства одномерных нанообъектов, а также то, что вдоль волокна форма его поперечного сечения меняется незначительно. Список областей практического применения микро- и нановолокон, полученных методом электроформования, весьма обширен и включает в себя фильтры различного назначения, нанокомпозиты, биомедицинские приложения – клеточные каркасы и системы транспортировки лекарственных средств, и т.д.

Хотя метод электроформования стал известен в начале XX века, механизм уменьшения диаметра струи и образования волокна остается до конца не ясным. Несмотря на технологическую простоту, электроформование представляет собой комплексный процесс, включающий в себя электрогидродинамику слабопроводящих неньютоновских жидкостей и фазовые превращения – испарение растворителя и отвердевание полимерного волокна. В процессе электроформования струя полимерного раствора (смеси полимера и летучего растворителя) проходит три стадии – начального прямолинейного стационарного течения, нестабильного движения и окончательного формирования полимерного волокна с его осаждением на субстрате. Электрогидродинамика заряженных струй впервые была рассмотрена в работах Рэля [15], Зелени [31] и Тэйлора [19, 23]. Механизм появления струи из капли полимерного раствора был исследован Спиваком и Дзенисом [19] и Яриным [30]. Спивак и Дзенис [21] и Фенг [9] предложили одномерные модели течения стационарной струи. Ренкер, Ярин [17, 29] и Ратледж [12] разработали дискретные модели для нестабильной струи.

Большинство существующих моделей основаны на сведении задачи к одномерному случаю в предположении, что скорости и реологические свойства жидкости постоянны по сечению струи. Экспериментально показано [8], что испарение растворителя с поверхности струи ведет к значительной неоднородности свойств струи по сечению, а это, в свою очередь, сказывается на течении в целом. Таким образом, для более точного моделирования процесса электроформования и разработки эффективных методов контроля за конечным диаметром производимого волокна необходим качественно новый подход в виде перехода от упрощенных одномерных моделей к трехмерным. В настоящей работе рассматривается трехмерная задача об устойчивом течении осесимметричной струи с учетом испарения в начале процесса электроформования (рис.1).

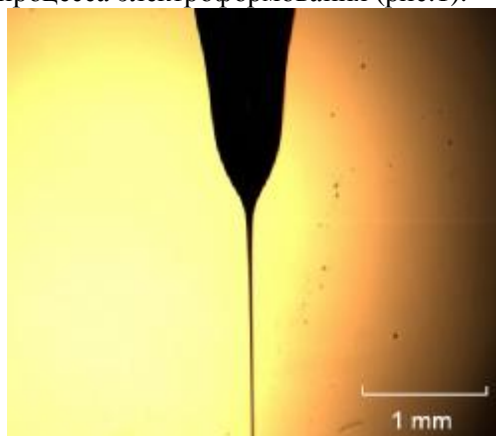


Рис.1. Стационарная струя на начальном этапе электроформования волокна

1. Постановка задачи

Рассматривается задача об устойчивом течении осесимметричной струи вязкой жидкости с переменной вязкостью с учетом массопереноса в результате испарения с поверхности. Стационарное решение получается методом установления из решения динамической задачи. Математическая формулировка задачи состоит из уравнений гидродинамики, электростатики и термодинамики. Гидродинамическая часть представляет собой уравнение неразрывности

$$\frac{\partial r}{\partial t} + \nabla(r\bar{v}) = 0 \quad (1)$$

и уравнение движения вязкой жидкости с переменной вязкостью

$$r\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + (\bar{v}\nabla)\bar{v}\right) = -\nabla p + \nabla T^{visc}, \quad T^{visc} = 2hG, \quad (2)$$

где ρ – плотность жидкости, \bar{v} – вектор скорости, p – давление, η – кинематическая вязкость, T^{visc} – тензор вязких напряжений, и тензор градиента скорости $G = (\nabla\bar{v} + \nabla\bar{v}^T)/2$.

В рассматриваемой цилиндрической системе координат (r, j, z) все переменные являются функциями времени и не зависят от угла j . Свободная поверхность струи задается при помощи уравнения

$$r = R(z, t). \quad (3)$$

На поверхности жидкости ставятся кинематическое граничное условие

$$\frac{\partial R}{\partial t} + v_z \frac{\partial R}{\partial z} = v_r \quad (4)$$

и динамическое граничное условие [13, 14]

$$-[p]I + (\mathbf{S}^M)_{r=R} - (T^{visc})_{r=R} = \mathbf{g}(\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2). \quad (5)$$

Здесь v_r и v_z – радиальная и продольная составляющие скорости соответственно, \mathbf{S}^M – тензор Максвелла, γ – коэффициент поверхностного натяжения, ξ_1 и ξ_2 – главные кривизны поверхности жидкости, I – единичный тензор, $[p]$ – разница между гидростатическим давлением у поверхности жидкости и атмосферным давлением. Максвелловский тензор напряжений на свободной поверхности имеет касательную и нормальную составляющие t_i^e и t_n^e , определяемые внешним полем \bar{E} и поверхностной плотностью заряда \mathbf{S}

$$t_i^e = \mathbf{S}E_i \approx \mathbf{S}E, \quad (6)$$

$$t_n^e = \left\| \frac{\mathbf{e}}{2} (E_n^2 - E_t^2) \right\| \approx \frac{\mathbf{S}^2}{2\bar{\epsilon}} - \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon}{2} E^2, \quad (7)$$

где $E = |\bar{E}|$, $\bar{\epsilon}$ и ϵ – диэлектрические постоянные жидкости и воздуха соответственно [9, 11, 18, 20].

Поверхностная плотность заряда для слабопроводящих жидкостей вычисляется по формуле [19, 20, 21]

$$\mathbf{S} = \frac{I_0 R}{2Q}, \quad (8)$$

где I_0 – электрический ток, переносимый струей, Q – объемный расход через поперечное

сечение струи

$$Q(z) = \int_0^{2p} \int_0^R v_z dr dj = 2p \int_0^R v_z dr = const. \quad (9)$$

При решении методом установления условие стационарности течения требует, чтобы объемный расход был одинаковым для любого поперечного сечения

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = 0. \quad (10)$$

При постановке задачи об испарении мы пренебрегаем диффузией растворителя вдоль оси тонкой струи, ограничиваясь лишь массопереносом в радиальном направлении. Обозначим через C массовую концентрацию растворителя, через D – коэффициент диффузии. Тогда уравнение диффузии растворителя имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (11)$$

Начальные условия

$$t = 0: \quad C = C_0, \quad R(z, 0) = R_0(z), \quad (12)$$

где C_0 – начальная массовая концентрация, постоянная по сечению струи, R_0 – начальный радиус струи. Далее, введем граничные условия на оси

$$r = 0: \quad \partial C / \partial r = 0 \quad (13)$$

и на поверхности жидкости

$$r = R(z, t): \quad \frac{D}{1 - \bar{V}_1 C} \frac{\partial C}{\partial r} = - \frac{k_g M_1 (P_s - P_\infty)}{R_{gas} T}, \quad \bar{V}_1 = 1 / r_2. \quad (14)$$

Здесь k_g – коэффициент массопереноса через поверхность струи, M_1 – молярная масса растворителя, $R_{gas} = 8.3144$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная, P_s и P_∞ – давление насыщенного пара растворителя у поверхности и на бесконечности соответственно, T – абсолютная температура, r_2 – массовая плотность полимера.

Изменение радиуса вследствие массопереноса записывается в виде

$$\frac{dR}{dt} = - \frac{k_g M_1 \bar{V}_1}{R_{gas} T} (P_s - P_\infty). \quad (15)$$

Для двухкомпонентного раствора давление насыщенного пара как функция концентрации задается уравнением Флори и Хаггинса [10]

$$P_s / P_0 = f_1 \exp(f_2 + c f_2^2), \quad (16)$$

где P_0 – давление насыщенного пара чистого растворителя, ϕ_1 и $\phi_2 = (1 - \phi_1)$ – объемные доли растворителя и полимера соответственно, и χ – параметр Флори-Хаггинса, задающийся полуэмпирическим уравнением Бристуа [3, 32]

$$c = 0.35 + (d_1 - d_2) \tilde{V} / (R_{gas} T). \quad (17)$$

Здесь \tilde{V} – молярный объем растворителя, δ_1 and δ_2 – коэффициенты растворимости растворителя и полимера соответственно.

Согласно теории «свободного объема» Врентаса и Дуды [7, 32] выражение для коэффициента диффузии в растворе имеет вид

$$D = D_1(1 - f_1)^2(1 - 2cf_1), \quad (18)$$

где D_1 – коэффициент самодиффузии растворителя.

Смешанная осесимметричная задача электрогидродинамики и массопереноса (1 – 7) и (11 – 14) решается численно.

2. Решение

Для математического моделирования течения жидкости в вязких заряженных струях с учетом испарения был разработан специальный алгоритм, состоящий из трех частей – а) комбинированный лагранжево-эйлеров метод решения задач динамики жидкости со свободной поверхностью, б) конечно-разностная лагранжева схема для массопереноса, в) связующий алгоритм.

Для решения задачи о движении жидкости со свободной поверхностью используется метод, основанный на упрощенном методе маркеров и ячеек (SMAC, Simplified Marker-And-Cell method) Амсдена и Харлоу[2]. Этот метод является дальнейшим развитием метода маркеров и ячеек (MAC, Marker-And-Cell method), предложенного в 1961 г. Харлоу и Уэлчем [28], и ставшего основой для целого ряда модифицированных методов [5, 24–27], включающих в себя методы расчета течения вязкоупругих жидкостей, трехмерные методы и т.д. Метод SMAC является конечно-разностным методом, использующим совместное эйлера-лагранжево представление среды. При наличии у жидкости свободной поверхности область интегрирования уравнений гидродинамики в общем случае постоянно меняется, поэтому в методе SMAC на каждом шаге итерации отслеживаются частицы-маркеры, движущиеся вместе с жидкостью, не оказывающие влияния на течение и позволяющие определять положение жидкости в пространстве и рассчитывать течения с большими деформациями. В данной работе маркеры применяются только для расчета свободной поверхности.

Задача о диффузии и массопереносе решается при помощи неявной конечно-разностной схемы на лагранжевой сетке. Число узлов фиксировано, и шаг меняется после каждой итерации. Значения концентрации в узлах на новой сетке после каждого шага итерации вычисляются с помощью интерполирования из значений на предыдущем шаге. Кроме того, вблизи поверхности используется более мелкая сетка для устранения возможных ошибок из-за быстрого массопереноса.

Для реализации связующего алгоритма струя разбивается на относительно короткие сегменты (длиной 1 мм при начальном диаметре струи 100 мкм). Для каждого из сегментов решается динамическая задача об установлении осесимметричной струи. Каждый сегмент изначально задается цилиндрическим, с полем скоростей и распределением вязкости, полученными на выходе из предыдущего сегмента и не меняющимися вдоль оси струи. Сам связующий алгоритм состоит из трех этапов. На первом этапе гидродинамическая задача течения в струе с фиксированным полем скоростей на входе и неизвестным на выходе решается до тех пор, пока струя не становится стационарной и условие (10) не удовлетворяется. На втором этапе решается уравнение диффузии для струи со средним значением радиуса R_c , полученного на предыдущем этапе. Временной интервал рассчитывается как

$$\Delta t = pR_c^2 L / Q, \quad (19)$$

где L – длина сегмента. На третьем этапе относительное уменьшение радиуса вследствие испарения прикладывается к полученному радиусу на выходе из сегмента. Новое поле скоростей в эйлеровой сетке вычисляется путем интерполирования. Распределение вязко-

сти вдоль сечения находится по эмпирической формуле Марка-Хоувинка на основе полученных на втором этапе профилей концентрации

$$h = r_1 C K_m M_1^\alpha. \quad (20)$$

Здесь r_1 – плотность растворителя, K_m и α – постоянные коэффициенты.

3. Результаты

Рассмотрен раствор полиакрилонитрила в диметилформамиде с начальной массовой концентрацией растворителя 96%. Свойства растворителя (диметилформамид): плотность $\rho_1 = 0.944$ г/см³, молекулярная масса $M_1 = 73$, свойства полимера (полиакрилонитрил): плотность $\rho_2 = 1.184$ г/см³, молекулярная масса $M_2 = 145000$. Коэффициент самодиффузии растворителя $D_1 = 1.5 \times 10^{-6}$ см/с, коэффициент Флори-Хаггинса $\chi = 0.45$. Давление насыщенного пара чистого растворителя при 20°C равно 500 Па. Напряженность электрического поля $E = 40$ кВ/м, ток, переносимый струей $I_0 = 95$ нА, диэлектрические постоянные жидкости и воздуха соответственно $\epsilon = 4.117 \times 10^{-10}$ Кл²/Н·м² and $\bar{\epsilon} = 8.854 \times 10^{-12}$ Кл²/Н·м². Постоянный объемный расход в начале струи $Q = 15$ мкл/с, начальный радиус струи 50 мкм. Начальная динамическая вязкость $\mu = 2296$ сантипуаз получена из уравнения Марка-Хоувинка, где $K_\mu = 11.92 \times 10^{-6}$ Па·л/г и $\alpha = 0.76$. Коэффициент поверхностного натяжения $\gamma = 0.050$ Н/м.

Коэффициент массопереноса k_g является определяющим параметром для скорости процесса испарения через поверхность струи. Результаты численного анализа течения струи с различными значениями коэффициента массопереноса приведены ниже. Случай $k_g = 0$ соответствует чисто электрогидродинамической задаче без учета испарения растворителя с поверхности и диффузии внутри струи, таким образом, вязкость остается постоянной вдоль всей струи и не меняется со временем. Рис. 2 показывает изменение вдоль оси радиусов струй с пятью различными коэффициентами массопереноса. Соответствующие профили скоростей и вязкости представлены на рис. 3-4.

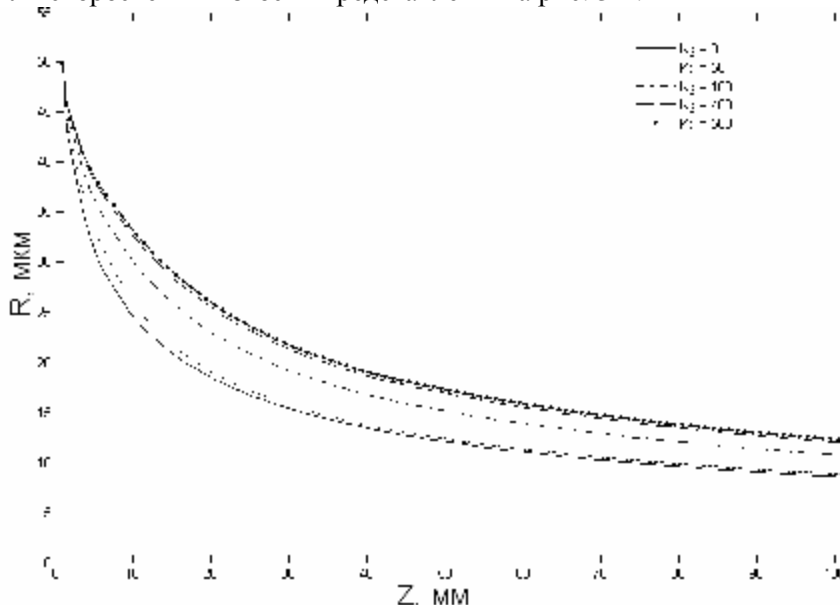


Рис. 2. Зависимости радиуса струи от продольной координаты для различных значений k_g

Из рис. 2 следует, что скорость испарения оказывает большое влияние на формирование струи при электроспиннинге. В рассматриваемом диапазоне коэффициентов массопереноса уже на расстоянии 20 мм от начала струи разница радиусов разных струй может составлять до 45%. Разница возрастает вдоль оси. Следует отметить, что испарение растворителя ведет к увеличению радиуса струи, а не к его уменьшению, как можно было бы ожидать. Причиной этого является резкое возрастание вязкости на поверхности жидкости вследствие испарения (рис. 4), что в свою очередь ведет к уменьшению скорости на поверхности жидкости и замедлению процесса вытягивания струи в целом. Уменьшение диаметра в результате испарения на рассматриваемом нами начальном этапе электроформования мало по сравнению с увеличением радиуса из-за замедления течения струи при постоянном объемном расходе.

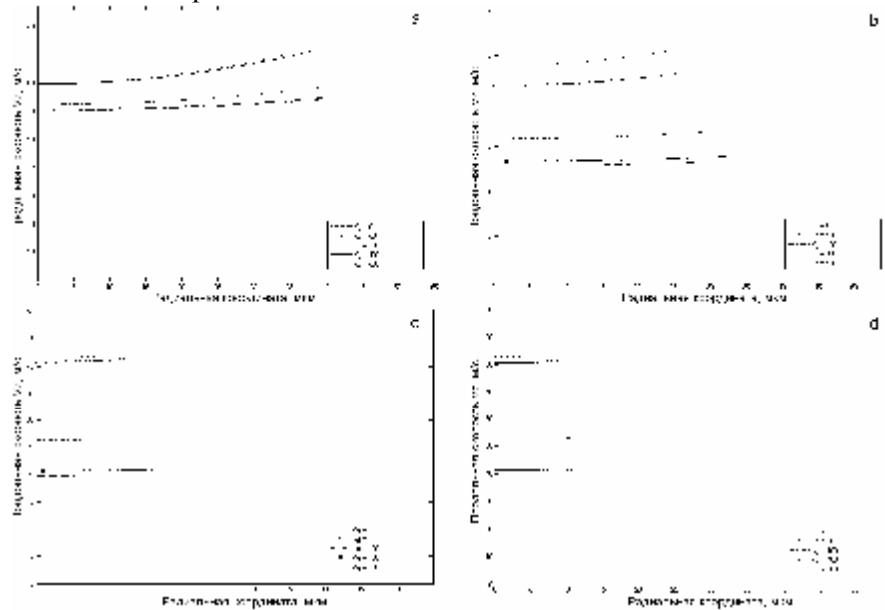


Рис. 3. Профили продольных скоростей для поперечных сечений (a) $z = 2$ мм, (b) $z = 5$ мм, (c) $z = 50$ мм, and (d) $z = 100$ мм.

Как видно из рис. 3, испарение приводит к значительному разбросу осредненных по сечению продольных скоростей для разных значений k_g . При $z=100$ мм средние по сечению скорости в случаях $k_g = 50$ см/с и 500 см/с различаются примерно в два раза. Во всех случаях профили продольной скорости не являются постоянными по сечению, распределение близко к параболическому, причем скорость достигает своего максимума на поверхности струи. Профили скоростей в струе без испарения ($k_g = 0$) также неоднородны по сечению, следовательно, неоднородность реологических параметров жидкости в случае испарения влияет лишь на среднюю скорость течения и не ведет к качественному изменению профиля скоростей вдоль радиуса струи.

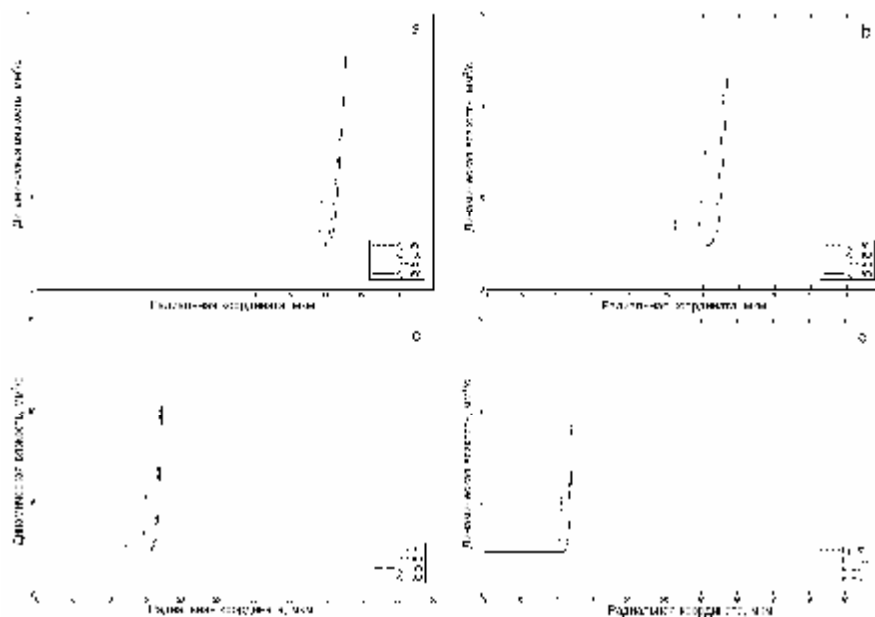


Рис. 4. Распределение динамической вязкости для поперечных сечений (a) $z = 2$ мм, (b) $z = 5$ мм, (c) $z = 50$ мм, and (d) $z = 100$ мм

Заключение

Впервые разработана трехмерная электрогидродинамическая модель электроформования полимерных волокон с учетом испарения растворителя с поверхности струи. На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1) Испарение растворителя ведет к значительной неоднородности реологических свойств жидкости вдоль радиуса струи. Неоднородность возникает практически сразу после начала течения струи и оказывает существенное влияние на процесс уже на раннем этапе.

2) Испарение приводит к значительному уменьшению скорости в стационарной струе. Процесс уменьшения диаметра испаряющейся струи замедляется вместе с увеличением скорости испарения растворителя, несмотря на то, что испарение ведет к уменьшению диаметра за счет массопереноса растворителя через поверхность. Зависимость диаметра от коэффициента массопереноса является нелинейной.

3) Продольные скорости распределены неравномерно по сечению, характер распределения параболический. Осредненная по сечению скорость зависит от скорости испарения и распределения вязкости/концентрации по сечению струи.

г. Саратов

Поступила: 14 декабря 2007 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Петрянов, И. В.* Волокнистые фильтрующие материалы / И. В. Петрянов, В. И. Козлов, П. И. Басманов и др. – М. : Знание, 1968. – 77 с.
2. *Amsden, A. A.* The SMAC Method: A Numerical Technique for Calculating Incompressible Fluid Flow (Report

- LA-4370) / A. A. Amsden, F. H. Harlow. – Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1970
3. *Bristow, G. M.* Trans. Faraday Soc / G. M. Bristow, W. F. Watson 54, 1958. – C. 1731
 4. *Crank, J.* The Mathematics of Diffusion / J. Crank. – Oxford: Oxford University Press, 1975
 5. *Daly, B. J. J.* Comput. Phys / B. J. Daly. 4, 1969. – C. 97
 6. *Doshi, J.* Electrostatic / J. Doshi., D. H. Reneker 35, 1995 – C. 151
 7. *Duda, J. L.* AIChE J. / J. L. Duda, J. S. Vrentas, S. T. Ju, H. T. Liu 28, 1982. – C. 279
 8. *Dzenis, Y.* Science / Y. Dzenis 304, 2004. – 1917 c.
 9. *Feng, J. J.* Non-Newtonian Fluid Mech / J. J. Feng 116, 2003. – C.55
 10. *Flory, P. J.* Principles of Polymer Chemistry/ P. J. Flory. – Ithaca: Cornell University Press, 1953
 11. *Ganan-Calvo, M. J.* Fluid Mech / M. Ganan-Calvo. 335, 1997. – C. 165
 12. *Hohman, M. M.* Phys. Fluids / M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M.P. Brenner 13, 2001. – C.2201
 13. *Landau L. D.*, Electrodynamics of Continuous Media / L. D. Landau, E. M. Lifshitz. – London: Pergamon, 1959
 14. *Landau, L. D.* Fluid Mechanics / L. D. Landau, E. M. Lifshitz. – London: Pergamon, 1959
 15. *Lord Rayleigh, J. W. S.* Philos / J. W. S. Lord Rayleigh Mag. 44, 1882. – C. 184
 16. *Reneker, D. H.* / Nanotechnology 7 / D. H. Reneker, I. Chun, 1996 – C. 216
 17. *Reneker, D. H.* J. Appl. / D. H. Reneker, A. L. Yarin, S. Koombhongse. – Phys. 87, 2000. – C.4531
 18. *Saville, D. A.* Annu. Rev. Fluid Mech / D. A. Saville. 29, 1997. – C. 27
 19. *Spivak, A. F.* / J. Appl / A. F. Spivak, Y. A. Dzenis. – Mech. 66, 1999. – C. 1026
 20. *Spivak, A. F.* Electrohydrodynamics of Electrospinning Process (Ph.D. thesis) / A. F. Spivak. – Lincoln: University of Nebraska, 2000
 21. *Spivak, A. F.* Mech. Res. Commun. / A. F. Spivak, Y. A. Dzenis, D. H. Reneker. 27, 2000. – C.37
 22. *Taylor, G. I.* / Proc. R. Soc. London / G. I Taylor, Ser. A 280, 1964. – P. 383
 23. *Taylor, G. I.* Proc. R. Soc. London/ G. I Taylor, Ser. A 313, 1969. – C. 453
 24. *Tomé, M. F.* / J. Non-Newtonian Fluid Mech. / M. F. Tomé, N. Mangiavacchi, J. A. Cuminato, A. 106, 2002. – C. 61
 25. *Tome, M. F. J.* Comput. Phys. / M. F. Tome, S. McKee. 110, 1994. – C. 171
 26. *Tome, M. F. J.* A. Cuminato, N. Mangiavacchi, and S. McKee, S., Int. J. Nume. Meth. Fluids 37 / M. F. Tome, A. Castelo 2002. – C. 747
 27. *Viecelli, J. A. J.* Comput. Phys / J. A. Viecelli. 8, 1971. – C. 119
 28. *Welch, J. R.* The MAC Method (Report LA-3425) / J. R. Welch, F. H. Harlow, J. P. Shannon, B. J. Daly. – Los Alamos: Los Alamos Scientific Laboratory, 1965
 29. *Yarin, L. J.* Appl / L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker. – Phys. 90, 2001. – C. 4836
 30. *Yarin, A. L. J.* Appl. / A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker. – Phys. 89, 2001. – C.3018
 31. *Zeleny, J.* Phys. / J. Zeleny. // Rev. 10, 1917. – C. 1
 32. *Zielinski, J. M.* AIChE J / J. M. Zielinski, J. L. Duda 38, 1992. – C. 405

Salkovskiy Y. E.

MODELING OF THE STEADY-STATE EVAPORATING POLYMER JET DURING ELECTROSPINNING

Electrospinning is an emerging nanomanufacturing technology producing continuous nanofibers from polymer solutions or melts in high electric fields. Electrospinning is a complex process involving coupled electrohydrodynamics, mass and heat diffusion/transfer, and phase transition, etc. Currently available one-dimensional electrohydrodynamic models of electrospinning are based on the assumption that the fluid properties and flow parameters distribute uniformly across the jet. However, solvent evaporation from thin jets can lead to significant jet inhomogeneity over cross section. In this paper, a 3D model of the steady-state axisymmetric evaporating electrospun jet flow incorporating electrostatic, mechanical, and mass transfer phenomena is presented. Effects of solvent evaporation on the distribution of the rheological properties across

the jet and on the velocity profiles are examined. Nonlinear dependence of the jet diameter evolution on mass transfer coefficient is also evaluated. It is shown that the diameter of the stable jet increases with higher values of the solvent evaporation rate, opposite to the expected jet thinning due to the pure solvent loss. Results in this study can be helpful for better understanding of the electrospinning process and can be used for development of the advanced, fully controlled methods of nanofiber manufacturing based on electrospinning.

Keywords: *electrospinning, nanomanufacturing, nanotechnology, nanofibers, polymer fibers, drying, evaporation, mass transfer, axisymmetric jets, polymer solution, MAC method, electrohydrodynamics.*