

氮化硅陶瓷前驱体研究进展

徐彩虹, 谢择民*

(中科院化学研究所, 分子科学中心, 北京 100080)

摘要:聚硅氮烷可用作高温裂解法制备氮化硅陶瓷的前驱体。本文概括了近年来聚硅氮烷前驱体的研究及发展状况, 总结了聚硅氮烷前驱体在合成、应用以及裂解转化为陶瓷机理方面的研究进展。

关键词:聚硅氮烷; 氮化硅陶瓷前驱体; 氨解; 脱氢偶合; 开环聚合; 裂解

在高性能非氧陶瓷中, 氮化硅(Si_3N_4)陶瓷由于具有良好的高温力学性能、热稳定性、绝缘、耐氧化、高硬度、低密度、高比强、高比模等特性以及与金属的良好化学相容性而受到人们广泛关注^[1~5]。近年来, 原子弹、导弹、火箭、航空、航天等尖端科学技术对新的高性能复合材料的迫切需求更进一步促进了高性能结构陶瓷的研究发展^[6~8]。尤其是自70年代后期以来, 受Yajima由聚硅碳烷前驱体裂解制备SiC陶瓷启发, 人们对用聚硅氮烷裂解制备 Si_3N_4 陶瓷作了大量工作, 取得了一定的成绩^[9~17]。和传统的直接氮化法、化学气相沉积法相比, 前驱体裂解法由于具有多种优点而受到关注, 成为近20年来研究极为活跃的领域。前驱体裂解法具有如下特点: (1) 可制备高强度、高模量、小直径的连续 Si_3N_4 陶瓷纤维; (2) 在氨气下裂解可得到高纯 Si_3N_4 陶瓷; (3) 前驱体聚合物可作为浸渍剂或涂层使用, 如提高多孔的反应烧结陶瓷的密度从而提高其抗氧化性, 也可用作陶瓷基复合材料的基体; (4) 可在低温下用一般高聚物成型方法加工, 而后高温裂解使之转化为陶瓷, 加工工艺简单。所以用前驱体法制备 Si_3N_4 陶瓷吸引了很多化学、陶瓷、材料工作者, 近20年来发展较快, 人们对前驱体的合成、应用、裂解转化机理等进行了大量研究^[18~20], 并且这方面的工作还在不断深入。

1 聚硅氮烷陶瓷前驱体的合成

理想的用作陶瓷前驱体的聚合物通常应满足以下几点要求^[5,7,21]。(1) 为获得高的陶瓷产率, 聚合物应具有高的分子量; 结构轻微支化, 或含有笼状或环状结构; 含有潜在的化学反应活性基团。(2) 低的有机基团含量, 以避免生成大量自由碳, 降低陶瓷的热氧化稳定性; 不含氧, 否则影响陶瓷的高温性能。(3) 聚合物可熔或可溶, 便于裂解前将其加工成所需的形状。用于纺丝的聚合物, 则还要求在加热至熔融温度时不发生交联以利于纺丝。(4) 聚合物室温贮存稳定, 对 O_2 、 H_2O 等稳定, 便于使用。(5) 起始原料易得、便宜、安全、无毒。(6) 制备工艺简单、产率高、易于分离出纯净的前驱体。

依据文献报道, 前驱体的合成主要有氯硅烷氨(胺)解(或进一步催化聚合)、催化脱氢偶合、开环聚合等几种方法。

1.1 氯硅烷氨(胺)解

聚硅氮烷最初的合成方法即是氯硅烷的直接氨解。关于以氯硅烷氨解合成前驱体的报道很

作者简介:徐彩虹(1970-), 女, 1998年考入中国科学院化学研究所攻读博士学位, 师从谢择民研究员, 研究方向为高性能、多功能含硅高分子;

* 通讯联系人。

多^[20,22,23]。Stock 及 Somieski 研究了 H_2SiCl_2 在甲苯中的氨解,得到分子量约 350 的油状液,其稳定性差,室温放置即可交联成为硬脆玻璃状物,但对其作为前驱体的可能未作研究^[24]。Seyferth 则将 H_2SiCl_2 在极性溶剂(如乙醚、二氯甲烷)中氨解,得到的产物可用作陶瓷前驱体,陶瓷产率 70%^[25]。Isoda 等对上述方法作了改进,首先由 H_2SiCl_2 与吡啶反应形成稳定的络合物,再由其氨解合成出可纺丝的前驱体^[26]。Shimizu 等通过将六甲基二硅氮烷(MM^{N})引入全氢聚硅氮烷中,既减少 $\text{Si}-\text{H}$ 键的含量,又增加了位阻效应,从而使全氢聚硅氮烷的稳定性得到提高,引入 MM^{N} 后较引入前高 10 倍^[27]。

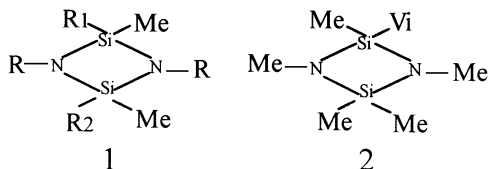
虽然由 H_2SiCl_2 的氨解产物裂解可得到纯的 Si_3N_4 陶瓷,但 H_2SiCl_2 是对水、氧均很敏感的气体,不稳定,同时其中的 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键可发生歧化反应,产生硅烷,是一种危险的化学品,且其来源有限,价格较高,人们于是选用其它氯硅烷氨解制备前驱体。选择不同的氯硅烷或多种氯硅烷的混合单体作为原料进行氨解,可得到不同种类、不同性能的前驱体。以 MeHSiCl_2 、 MeViSiCl_2 共氨解,可得到流动性良好的含 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{Vi}$ 聚硅氮烷,经催化交联后,裂解得到 Si_3N_4 ^[23]; MeHSiCl_2 的氨解产物加热时聚合很快,得到不熔橡胶状固体,不利于加工,若在氨解时加入一定量的 Me_2SiCl_2 ,则氨解产物的聚合易于控制,可得到合适的前驱体^[28]。

氯硅烷氨解得到的聚合物分子量一般较低,多为小环体和线形低聚物的混合物。为得到分子量较高的聚合物,人们常将氨解产物进一步聚合。谢择民等^[7]从甲基氯硅烷出发,加入少量乙烯基氯硅烷,经氨解后以 NH_4Cl 催化聚合得到聚硅氮烷,裂解后的陶瓷粉末产率达 70%~80%,含氮量大于 38%(理论值为 40%),氧含量小于 2%。Seyferth 详细研究了含相邻 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{H}-\text{H}$ 键即 $=\text{SiH}-\text{NH}-$ 结构的氯硅烷氨解产物的聚合^[12~14,17,22,29,30],由其制备了可纺丝的前驱体,本文将在催化脱氢一节谈到。

1.2 开环聚合

开环聚合是合成高分子量聚合物(如聚硅氧烷、聚酯、聚醚等)的一个常用方法,许多研究者也将此方法用于合成聚硅氮烷陶瓷前驱体^[15,16,31~33]。

Seyferth^[34]用有机锂试剂引发六烷基环二硅氮烷开环聚合,得到分子量 1000~3000 的线型聚合物,TGA 研究结果表明陶瓷产率极低,550℃时只有 2.85%,说明这类聚合物不宜用作陶瓷前驱体。这是因为,线型聚硅氮烷倾向成环,同时由于这类线型聚硅氮烷结构中不包含反应性取代基,当进行裂解时,不能发生进一步交联,而是发生主链断裂降解,产生挥发性的低分子,导致陶瓷产率大幅度下降。Soum 等在 Seyferth 的研究基础上,系统研究了环硅氮烷的阴离子及阳离子引发开环聚合^[8,16,33,35,36],发现环硅氮烷的开环聚合既与环的大小有关,也与硅、氮原子上的取代基有关。对于环三及环四硅氮烷,无法由开环聚合得到高分子量产物,而适当结构的环二硅氮烷,则可用阴离子或阳离子引发开环聚合得到高分子量聚合物,这与环的内张力有关。对于如 1 结构的环二硅氮烷,无论 R_1 、 R_2 为何种取代基,只有当 N 原子上的取代基为甲基,即 R 为 Me 时才可由开环聚合得到高分子量聚合物。当 R 为芳基或其它烷基时,只能得到齐聚物,甚至根本不发生反应^[35]。当 R、 R_1 、



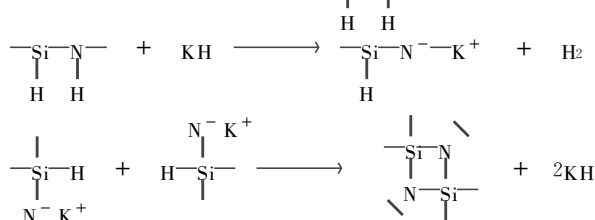
R_2 均为甲基时,该环二硅氮烷既可由阴离子引发开环聚合,又可由阳离子引发开环聚合,得到分子量高达 10 万的线型聚硅氮烷^[35,37]。作者指出,这类聚合物在用作陶瓷前驱体方面具有潜在的应用价值,但对其裂解制备陶瓷未作研究。当 1 中 R_1 或 R_2 为反应性基团时,开环聚合产物可进一步交联,从而用作前驱体。如 2 的开环聚合产物经 AIBN 引发自由基聚合交联后,于 1000°C 裂解,陶瓷产率 40%;而以 H_2PtCl_6 催化与 $\text{HSiMe}_2\text{NMe}_2\text{SiH}$ 加成交联裂解后,陶瓷产率 50%^[35]。

虽然有关环二硅氮烷开环聚合制备高分子量线型聚硅氮烷的报道不少,但将这类聚合物用作硅氮陶瓷前驱体的研究工作则还很少,这方面的工作有待进一步深入进行。

1.3 催化脱氢偶合

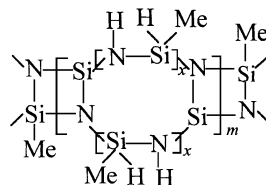
催化脱氢偶合法目前广泛应用于聚硅氮烷前驱体的合成中。通常, $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 键之间在无催化剂存在时不易发生反应,但若有合适催化剂催化,则在较温和的条件下也可发生脱氢偶合反应形成 $\text{Si}-\text{N}$ 键。就文献报道来看,常用的有以下几种方法。

1.3.1 碱金属氢化物催化脱氢 Seyferth 等人受 Fink^[38,39]的工作启发,发展了一种新的制备聚硅氮烷前驱体的方法^[17,22],即用碱金属氢化物如 KH 、 NaH 等催化 MeHSiCl_2 的氨解产物 $(\text{MeHSiNH})_x$ 进一步脱氢偶合。 $(\text{MeHSiNH})_x$ 含有 $\begin{smallmatrix} \text{—Si—N—} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{smallmatrix}$ 单元,在 KH 作用下,可发生下述反应:



得到具有相邻环状结构的前驱体,如 3 所示,分子量在 $800 \sim 2500$ 之间,前驱体中含有反应活性的 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 键,在加热裂解时,无需外加催化剂即可脱氢进一步交联。Seyferth 等用这种办法得到溶解性良好的粉末或粘稠液,可用于纺丝制备陶瓷纤维^[17]。

1.3.2 过渡金属化合物催化脱氢 Laine 等发现第 VIII 族过渡金属的配合物如 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 可催化八甲基环四硅氮烷开环,使 $\text{Si}-\text{N}$ 键活化,发生重排反应,形成新的 $\text{Si}-\text{N}$ 键,得到线型聚合物^[40]。令人感兴趣的是,这些催化剂在适当的条件下,也可催化 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 键脱氢偶合形成 $\text{Si}-\text{N}$ 键^[41]。他们由多种含氢硅烷与氨(胺)催化脱氢,得到聚硅氮烷^[42]:



3



聚合物的物理性质、裂解性能强烈依赖于取代基 R , 受立构效应影响显著。 R 为乙基时,反应 6h 即得到不熔的交联软橡胶状物质; R 为苯基时, 60°C 反应 30h 仅得到分子量约 850 的液状物,温度升至 90°C 时才进一步转化为可熔固体,分子量约 1200, 800°C 时其陶瓷产率为 69%;而 R 为位阻更大的己基时, 60°C 反应 30h, 90°C 再反应 26h 也只得到分子量约 2200 的液体, 800°C 时其陶瓷产率只有 36%^[42],这说明,大体积取代基强的空间位阻效应的存在,抑制了聚合物的交联,即使在较高温度下进行较长时间的反应,也得不到更高分子量的聚合物。

作纤维增强陶瓷基复合材料的基体。

2.2 制备陶瓷纤维

在将前驱体用于制备陶瓷纤维方面,人们也作了许多工作。宋永才等^[53]用 BCl_3 在低温交联 Me_2SiCl_2 、 MeHSiCl_2 的共氨解产物,代替通常的高温空气或湿气交联,从而避免了氧的引入,交联产物裂解后得到含 B 的 $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ 陶瓷纤维。Isoda 等^[54]先由 H_2SiCl_2 与吡啶络合,再进行氨解,得到低聚物,由其进一步聚合得到的全氢聚硅氮烷是制备高纯氮化硅纤维的优良前驱体。Dow Corning 公司也由聚硅氮烷裂解得到了性能颇佳的 $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ 陶瓷纤维^[55]。

2.3 制备陶瓷纳米粉末

通常,制备纳米材料多采用物理方法,但其生产周期长、耗能大,不利于大规模生产。Gonsalves 采用一种新的技术由前驱体制得陶瓷纳米粉末^[56,57]。他将含大量 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 键的液态 $(\text{CH}_3\text{SiHNH})_n$ 超声注射进设置有 CO_2 激光的反应室,经激光引发缩聚,得到高度交联的聚硅氮烷中间体粉末,平均粒径 60nm ,转化率 70% ,TSE 分析结果表明,这些粒子高度透明,不存在明显孔洞。这些粉末可进一步转化为 $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷纳米粉末,也可采用热压成型工艺进行加工,还可将其挤压成模。

2.4 用作陶瓷粘结剂

Si_3N_4 是高度共价性的化合物,即使在高温下,原子的扩散系数仍很低,难于烧结得到致密结构、高强度的材料。虽然在无外加压力的情况下,使用烧结助剂也可达到结构致密的目的,但由助剂引入的杂质会严重损伤材料的高温强度^[58,59]。Schwab 等^[8]将前驱体聚合物用作粘结剂,对其用于无压制备致密 Si_3N_4 陶瓷构件作了探讨。他分别将三种聚硅氮烷前驱体用作 Si_3N_4 粉末的粘结剂,经无压烧结制备了构件,并与未加前驱体的模压构件作了比较,发现加入三种不同前驱体的构件致密度均有提高,并都包含更多的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相。

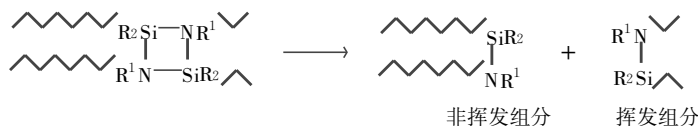
2.5 用作涂层(膜)材料

许多用于高温条件的材料易于氧化,影响了其使用寿命,陶瓷涂层对于延长这类材料的使用寿命有一定的作用,然而,传统的化学气相沉积法(CVD)成本高、费时长,前驱体法则可采用涂刷、喷涂等简单技术将液态聚硅氮烷或其溶液涂覆于构件表面,裂解后得到保护层。文献报道,经破坏处理的 C-C 试料用前驱体/ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末陶瓷涂层修复处理后,其高温性能好于未加保护涂层的材料^[8]。Isoda 等使用全氢聚硅氮烷于 450°C 以下的空气中裂解,可得到高纯致密的 SiO_2 膜。类似的技术已用于超大规模集成电路中介电膜的生产^[30,60]。

3 前驱体裂解转化机理的研究

为更好地控制陶瓷的组成及微观结构,人们对前驱体裂解转化为硅基陶瓷的机理进行了研究。Funayama 等^[61]研究了全氢聚硅氮烷在氮气氛围中的裂解,通过对裂解过程中逸出气体及不同温度时产物的分析,提出其裂解包括三步:(1) 400°C 以下,聚合物的结构不发生显著变化,其失重主要是由于残存溶剂的挥发引起;(2) $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$, NH_3 与 $\text{Si}-\text{H}$ 键反应,形成 $\text{Si}-\text{N}$ 三维网状结构,聚合物发生结构转变;(3) $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$, 聚合物结构转变完成,得到仍含有部分 $\text{Si}-\text{H}$ 键的产物。Laine^[42]认为,与聚合物 $\text{Si}-\text{N}$ 骨架相连的有机基团及聚合物的构型决定了陶瓷产率及陶瓷的化学组成。他比较了线型低分子量的聚硅氮烷及含有相对交联、支化或环状结构聚合物间的裂解,发现线型低分子量聚合物陶瓷产率很低,而交联结构聚合物则可获得高的陶瓷产率。就文献报道来看,目前最好的陶瓷前驱体都含有链环状或支化结构,这与 Isoda 的实验结果很一致。作者提出的

解释是,在裂解过程中,由于聚硅氮烷相同分子链或不同分子链中 N 上的孤对电子与 Si 空的 $3d$ 轨道相互作用,形成五配位的 Si,引起 Si-N 键的重排。



如果相互作用的 Si、N 属于同一分子链,产生“回咬”,则脱出环体,否则脱出线型低聚物,引起主链降解。在 $200^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,聚合物的柔顺性对此反应具有促进作用,与交联过程竞争。而任何使聚合物柔顺性下降的因素,如交联、支化、环状、笼状结构或体积庞大基因的存在,都可阻碍重排反应的发生,从而得到高的陶瓷产率。

参考文献:

- [1] Ziegler G, Heinrich J, Wülfing G. *J Mater Sci*, 1987, 22: 3041.
- [2] Laine R M, Blum Y D, Chow A, et al. *Polym Prepr*, 1987, 38: 393.
- [3] Brochon C, Duguet E, Schappacher M, et al. *Polym Prepr*, 1996, 37: 807.
- [4] 宇田川重和, 柳田博明, 须藤仪一 编著. 新型无机硅化合物(基础与应用). 钱钧, 安时天, 张中 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989, 160~205.
- [5] Birot M, Pillot J -P, Dunogues J. *Chem Rev*, 1995, 95: 1443.
- [6] 李顺林 主编. 复合材料进展. 北京: 航空工业出版社, 1994, 12.
- [7] 谢择民, 李光亮. 高分子通报, 1995, 3: 138.
- [8] Schwab S T, Graef R C, Davidson D L, et al. *Polym Prepr*, 1991, 32: 556.
- [9] Ziegler G, Hapke J, Lütke J. *Ceram Trans*, 1995, 58: 13.
- [10] Lütke J, Hacker J, Suttor D, et al. *Appl Organomet Chem*, 1997, 11: 181.
- [11] Mariam Y H, Abrahams P. *Polym Prepr*, 1988, 29: 364.
- [12] Seyferth D, Wiseman G H. *Polym Prepr*, 1984, 25: 10.
- [13] Seyferth D, Wiseman G H, Poutasse C A, et al. *Polym Prepr*, 1987, 38: 389.
- [14] Seyferth D, Stewart R M. *Appl Organomet Chem*, 1997, 11: 813.
- [15] Bruzard S, Mingotaud A -F, Soum A. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 2379.
- [16] Cazalis C, Mingotaud A -F, Soum A. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198: 3441.
- [17] Seyferth D, Wiseman G H. USA, 4482669. 1984.
- [18] Pillot J -P, Bacqué E, Richard C, et al. *Polym Prepr*, 1993, 34: 562.
- [19] Burns G T. *Chem. Abstr*, 1988, 109: 150332.
- [20] Laine R M. *J Polym Sci Lett*, 1988, 26: 103.
- [21] Blum Y D, Schwartz K B, Laine R M. *J Mater Sci*, 1989, 24: 1707.
- [22] Seyferth D. *J Am Ceram Soc*, 1984, 67: c132.
- [23] 胡海峰, 陈朝辉, 冯春祥, 等. 高技术通讯, 1996, 12: 23.
- [24] Stock A, Somieski K. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1921, 54: 740.
- [25] Seyferth D, Wiseman G H, Homme C P. *J Am Ceram Soc*, 1983, 66(1): c13.
- [26] Funayama A M, Nishii T, Isoda I. *Japn*, 62125015, 1987.
- [27] Shimizu Y, Suzuki K, Funayama O. *J Mater Sci*, 1998, 33: 5025.
- [28] Song Y C, Zhao Y, Feng C X, et al. *J Mater Sci*, 1994, 29: 5745.
- [29] Dando N R, Perrotta A J, Strohmman C, et al. *Chem Mater*, 1993, 5: 1624.
- [30] Stewart R M, Dando N R, Seyferth D, et al. *Polym Prepr*, 1991, 32: 569.

- [31] Laine R M, Blum Y D, Tse D, et al. *Inorganic and Organometallic Polymers*. Zeldin M, Wynne K J, Allcock H R, Eds, *Acc Symp Ser*, 1988, 360, 124.
- [32] Kruger C R, Rochow E G. *J Polym Sci, Part A*, 1964, 2, 3179.
- [33] Bruzaud S, Mingotaud A -F, Soum A. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198, 1873.
- [34] Seyferth D, Schwart J M, Stewart R M. *Organomet*, 1989, 8, 1980.
- [35] Duguet E, Schappacher M, Soum A. *Macromol*, 1992, 25, 4835.
- [36] Duguet E, Schappacher M, Soum A. *Polym. Interna*, 1994, 33, 129.
- [37] Bouquey M, Brochon C, Bruzaud S, et al. *J Organomet Chem*, 1996, 521, 21.
- [38] Fink W. *Helv Chim Acta*, 1964, 47, 498.
- [39] Fink W. *Helv Chim Acta*, 1968, 51, 954.
- [40] Zoecklet M T, Laine R M. *J Org Chem*, 1983, 48, 2539.
- [41] Blum Y D, Laine R M. *Organomet*, 1986, 5, 2081.
- [42] Blum Y D, Schwartz K B, Laine R M. *J Mater Sci*, 1989, 24, 1707.
- [43] Liu H Q, Harrod J F. *Polym Prepr*, 1991, 32, 563.
- [44] He J L, Liu H Q, Harrod J F, et al. *Organomet*, 1994, 13, 336.
- [45] Abrahams P, Mariam Y H. *Polym Prepr*, 1988, 29, 404.
- [46] Feng K, Mariam Y H. *Polym Mater Sci Eng*, 1989, 60, 771.
- [47] Feng K, Mariam Y H. *Macromol*, 1991, 24, 4729.
- [48] Feng K, Abrahams P, Bu X R, et al. *Polym Prepr*, 1993, 34, 360.
- [49] Schwark J M. *Polym Prepr*, 1993, 34, 294.
- [50] Bender IV J E, Chin W, Holl Mark M B. *Chem Mater*, 1999, 11, 154.
- [51] 李顺林 主编. 复合材料进展. 北京: 航空工业出版社, 1994, 333~339, 521.
- [52] Barnard T D, Bujalski D R, Zank G A. USA, 5665848, 1997.
- [53] Lu L, Feng C X, Song Y C. *J Mater Sci*, 1998, 17, 481.
- [54] Funayama O, Arai M, Tashiro Y, et al. *J Ceram Soc Japn*, 1990, 98, 104.
- [55] Lipowitz J, Rabe J A, Carr T M. *Polym Prepr*, 1987, 28, 411.
- [56] Gonsalves K E, Strutt P R, Xiao T D, et al. *J Mater Sci*, 1992, 27, 3231.
- [57] Gonsalves K E, Strutt P R, Xiao T D, et al. *Polym Prepr*, 1991, 32, 559.
- [58] Hayakhi T, Munakata H, Suzuke H, et al. *J Mater Sci*, 1986, 21, 3501.
- [59] Yeheskel O, Gefen Y, Talinker M. *J Mater Sci*, 1984, 19, 745.
- [60] Suzuki T, Inoue K, Koshi I, et al. *Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan*, 1991, 339.
- [61] Funayama O, Tashiro Y, Kamo A, et al. *J Mater Sci*, 1994, 29, 4883.

Recent Progress in Study of Silicon-nitride Preceramics

XU Cai-hong, XIE Ze-min*

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Polysilazanes can be used as precursors to prepare silicon-nitride ceramics by pyrolysis. The research and development of polysilazane precursors were reviewed, the synthesis, application and pyrolysis mechanism of polysilazanes precursors were concluded in this paper.

Key words: Polysilazanes; Silicon-nitride preceramics; Ammonolysis; Dehydrogenative coupling reaction; Ring-open polymerization; Pyrolysis