



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.04.277>
УДК 541(49+64):539.2

В.І. ШТОМПЕЛЬ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0003-3437-0280
e-mail: vishtomp@bigmir.net

В.Л. ДЕМЧЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0001-9146-8984
e-mail: dvaleriyl@ukr.net

В.О. ОВСЯНКІНА,

Національний технічний університет (КПІ) імені І. Сікорського, 37, пр. Перемоги, Київ, 03056, Україна

А.В. НІЩИМЕНКО,

Національний технічний університет (КПІ) ім. І. Сікорського, 37, пр. Перемоги, Київ, 03056, Україна

С.В. РЯБОВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0003-2996-3794
e-mail: sergii.riabov@gmail.com

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНИХ КОМПЛЕКСІВ РІЗНОГО ТИПУ (ХІТОЗАН ХЛОРИД – ПОЛІАКРИЛОВА КИСЛОТА) ТА ПОЛІЕКТРОЛІТ- МЕТАЛІЧНОГО КОМПЛЕКСУ ІЗ КАТІОНАМИ Cu^{2+}

За допомогою методів ІЧ-спектроскопії, дифракції рентгенівських променів і термомеханічного аналізу проведена ідентифікація та досліджені структура й термомеханічні властивості двох нестехіометричних і стехіометричного поліелектролітних комплексів (ПЕК) на основі хітозан хлориду і поліакрилової кислоти, а також потрійного поліелектроліт-металічного комплексу (ППМК) на основі стехіометричного ПЕК і катіонів Cu^{2+} . Встановлено, що усі ПЕК мають аморфну структуру, яка значно відрізняється від аморфної структури аніонного поліелектроліту, при цьому структура нестехіометричних ПЕК частково відрізняється від структури стехіометричного ПЕК. Виявлено, що аморфна структура ППМК відмінна від структури усіх ПЕК. За даними термомеханічного аналізу усі зразки ПЕК мають один температурний перехід зі склоподібного у високоеластичний стан (від 77 до 84 °С). Деформація нестехіометричних ПЕК однакова і менша, ніж стехіометричного ПЕК. Зразок ППМК має два температурних переходи склування (81 і 226 °С), при цьому вважається, що високотемпературний перехід характеризує сегментальну рухливість фрагментів макромолекул стехіометричного ПЕК, полярні групи яких утворюють хелатні цикли із катіонами $\text{Cu}(\text{II})$. Деформація ППМК більша, ніж стехіометричного ПЕК.

Ключові слова: структура, властивості, деформація, іонна сила, катіони Cu^{2+} , поліелектроліт, поліелектроліт-металічний комплекс, хітозан хлорид, поліакрилова кислота, дифракція рентгенівських променів, термомеханічний аналіз.

Цитування: Штомпель В.І., Демченко В.Л., Овсянкін В.О., Ніщенко А.В., Рябов С.В. Структура та властивості поліелектролітних комплексів різного типу (хітозан хлорид-поліакрилова кислота) та поліелектроліт-металічного комплексу із катіонами Cu^{2+} . *Полімерний журнал*. 2020. **42**, № 4. С. 277—282. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.04.277>

Вступ

Останні три десятиліття одним із основних напрямів дослідження в області полімерної хімії є поліелектролітні комплекси (ПЕК), оскільки ці полімерні системи мають широке практичне застосування [1–5].

Формування ПЕК відбувається при змішуванні водних (водно-етанольних, водно-ацетонних) малоконцентрованих (<6 %) розчинів аніонного і катіонного (полімерної кислоти та полімерної основи) поліелектролітів у результаті реакції їх кооперативного іонного обміну із виділенням низькомолекулярних іонів, що супроводжується зростанням ентропії системи [6, 7]. Реакції кооперативного іонного обміну відбуваються між протилежно зарядженими поліелектролітами слабкої (полімерної кислоти й основи), сильної (солі полімерних кислоти і основи) чи змішаної іонної сили [3]. Залежно від мольного співвідношення кислотних і, наприклад, аміних груп аніонного і катіонного поліелектролітів утворюються стехіометричні (за еквімольного співвідношення) чи нестехіометричні ПЕК [6].

Останнім часом створені полімер-металічні наноконкомпозити на основі ПЕК і наночастинок металу, формування яких відбувається шляхом сорбції зразками ПЕК катіонів металу з водного (чи іншого) розчину солі цього металу зі створенням потрібних поліелектроліт-металічних комплексів (ППМК) з подальшим проведенням (одним із методів) відновлення катіонів металу до металічного стану [8, 9].

Незважаючи на чисельні наукові публікації, присвячені ПЕК, практично відсутні дослідження процесів структуроутворення, що відбуваються у цих полімерних системах [3].

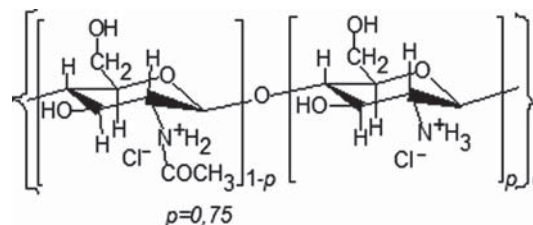
У зв'язку з цим, нами ставилось за мету дослідити особливості структури та термомеханічні властивості ПЕК різного типу на основі протилежно заряджених поліелектролітів змішаного типу та ППМК на основі стехіометричного ПЕК і катіонів Cu^{2+} .

Експериментальна частина

Для створення зразків ПЕК різного типу використовували:

– слабкий аніонний поліелектроліт – поліакрилова кислота (ПАК) низької молекулярної маси (ММ=40000), продукт фірми Merck;

– сильний катіонний поліелектроліт – хітозан, продукт фірми Sigma-Aldrich, ступінь деацетилювання $p = 0,75$, ММ=100000-200000, аміногрупи якого попередньо протонували соляною кислотою:



Протонування аміногруп хітозану, тобто отримання сильного катіонного поліелектроліту (ХТЗ-Cl), виконували шляхом перемішування хітозану у воді, взятого у розрахунок для отримання 5 %-вого водного розчину, при поступовому додаванні HCl аж до повного його розчинення у воді, при цьому рН=6,8.

Формування ПЕК виконували шляхом змішування 5 %-вих водних розчинів ХТЗ-Cl і ПАК, взятих за мольного співвідношення 3:1, 1:1 і 1:3 відповідно за $T=20\pm 2$ °C. Незалежно від мольного співвідношення слабого аніонного і сильного катіонного поліелектролітів, при змішуванні їх водних розчинів практично миттєво відбувалось утворення згустків, як результат перебігу процесів молекулярного самозбирання макромолекул протилежного заряду [10]. У процесі витримання протягом двох годин за $T=20$ °C ці згустки утворювали осад. Останній відмивали водою до величини рН=6,8–7,0 із подальшим утворенням плівок і висушуванням їх за $T=22\pm 2$ °C до постійної маси.

Зразок ППМК отримали шляхом занурення плівки стехіометричного ПЕК у водний розчин солі $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за концентрації 0,1 моль/л, при цьому прозора плівка ПЕК набула синього кольору в результаті сорбції катіонів Cu^{2+} .

Ідентифікацію поліелектролітів ПАК і ХТЗ-Cl, а також нестехіометричних і стехіометричного зразків ПЕК на їх основі проводили методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FTIR-спектроскопія) за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометра Tensor 37 фірми Bruker.

Дослідження структури нестехіометричного та стехіометричного зразків ПЕК і ППМК

здійснювали методом ширококутової дифракції рентгенівських променів (XRD) за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптичну схему якого виконано за методом Дебая-Шерера (на "проходження" первинного пучка рентгенівських променів через зразок). Дослідження проводили в CuK_α -випромінюванні (довжина хвилі $\lambda=0,154$ нм), монохроматизованого Ni-фільтром, за $T = 22 \pm 2$ °С.

Термомеханічні дослідження зразків ПЕК і ППМК проводили в інтервалі температур від 20 до 350 °С за допомогою установки УИП-70 (швидкість нагрівання досліджуваного зразка 2,5 град./хв). Дослідження проводили в режимі пенетрації. Навантаження на зразки діаметром 10 мм становило 0,5 МПа.

Результати дослідження та їх обговорення

Із аналізу FT-IR-спектрів протилежно заряджених поліелектролітів ПАК і ХТЗ-СІ (рис. 1) виявлено, що наявність у спектрі ПАК (крива 1) обертона за частоти $\nu=800$ cm^{-1} є проявом коливання $-\text{COOH}$ -груп, як і смуга поглинання за $\nu=1702$ cm^{-1} вказує на коливання $-\text{COOH}$ груп, хоч відповідно до роботи [11] ця смуга має прояв за $\nu=1732$ cm^{-1} . Прояв у спектрі ХТЗ-СІ

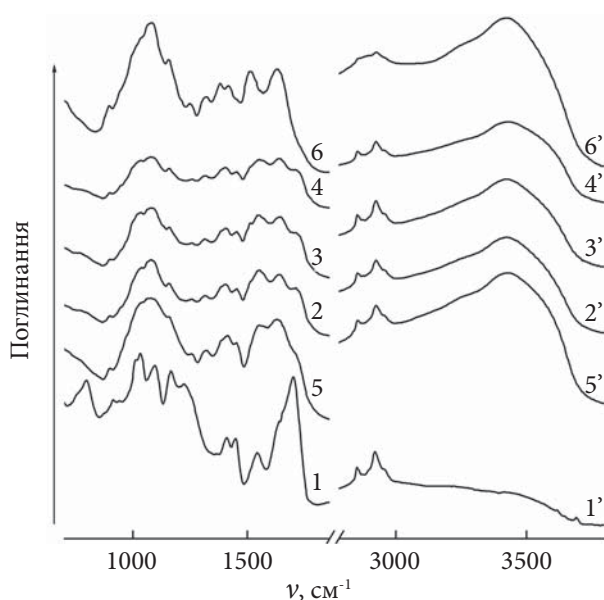


Рис. 1. FT-IR-спектри ПАК (1, 1'), ХТЗ-СІ (6, 6') і зразків ПЕК (2–4, 2'–4'), в яких мольна частка ХТЗ-СІ становить: 0,25 (2, 2'); 0,50 (3, 3') і 0,75 (4, 4') та ППМК із катіонами Cu^{2+} (5, 5')

(крива 6) смуги поглинання за $\nu=3420$ cm^{-1} характеризує коливання $-\text{NH}_2$ -груп, а смуга $\nu=1633$ cm^{-1} – коливання $-\text{NH}$ -груп. Доказом утворення ПЕК і ППМК є те, що у FT-IR-спектрах цих зразків відсутній прояв обертона ($\nu=800$ cm^{-1}). Однак наявні малоінтенсивні смуги поглинання за $\nu=1702, 3420$ і 1633 cm^{-1} . У FT-IR-спектрі зразка ППМК значно нижча, ніж у спектрах зразків ПЕК, інтенсивність смуги поглинання за $\nu=1702$ cm^{-1} , що є наслідком участі $-\text{C}=\text{O}$ -груп у хелатних циклах із центральними атомами-катіонами Cu^{2+} .

При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм зразків аніонного (ПАК) і катіонного (ХТЗ-СІ) поліелектролітів, ПЕК різного типу і ППМК із катіонами Cu^{2+} (рис. 2) виявлено, що слабкий аніонний поліелектроліт (ПАК) має аморфну структуру, а сильний катіонний поліелектроліт (ХТЗ-СІ) має чітко виражену аморфно-кристалічну структуру (криві 1, 6), тоді як усі зразки ПЕК і ППМК мають аморфну структуру, що істотно відрізняється від структури вихідного аніонного поліелектроліту. Зокрема, прояв одного дифузного (розмитого) дифракційного максимуму (гало) з вершиною за $2\theta_m \approx 20,0^\circ$ (крива 1) на рентгенівській дифрактограмі вихідного зразка ПАК вказує на аморфну структуру цього слабого аніонного

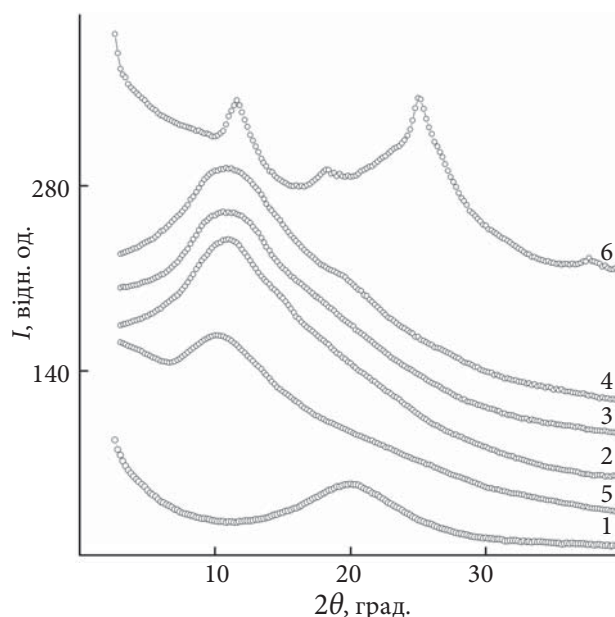


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми: ПАК(1); ХТЗ-СІ (6); зразків ПЕК (2–4), в яких мольна частка ХТЗ-СІ становить: 0,25 (2); 0,50 (3) і 0,75 (4) та ППМК із катіонами Cu^{2+} (5)

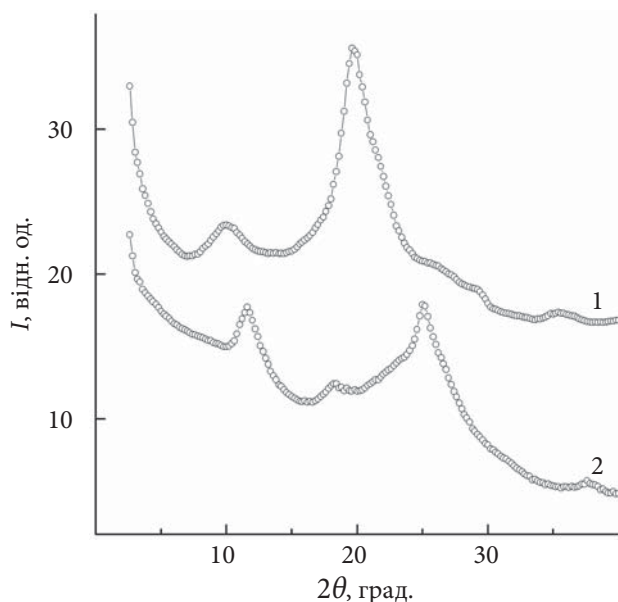


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми: хітозана (1) і ХТЗ-СІ (2)

поліелектроліту. Період (d) ближнього впорядкування при розміщенні у просторі фрагментів макроланцюгів ПАК, згідно із рівнянням Брегга [12]:

$$d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1},$$

становить 0,44 нм.

У свою чергу, протонування $-\text{NH}_2$ - і $-\text{NH}$ -груп хітозанау за допомогою кислоти HCl з утворенням сильного катіонного поліелектроліту ХТЗ-СІ викликає істотну трансформацію аморфно-кристалічної структури цього полісахариду (рис. 3). На це вказує значна зміна кутового положення ($2\theta_m$) і форми як дискретних (судячи з малої ($\approx 1^\circ$) кутової напівширини) дифракційних максимумів, так і дифузного гало, на фоні якого вони мають прояв, внаслідок кулонівських взаємодій між іонними групами $-\text{N}^+\text{H}_2\cdots\text{Cl}$ і $-\text{N}^+\text{H}_3\cdots\text{Cl}$. Відносний рівень кристалічності ($X_{кр}$) ХТЗ-СІ, визначений за методом авторів роботи [13]:

$$X_{кр} = Q_{кр} / (Q_{кр} + Q_{ам}) \times 100,$$

де: $Q_{кр}$ – площа дискретних дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру; $Q_{кр} + Q_{ам}$ – площа всієї дифрактограми (за відсутністю фонового розсіювання рентгенівських променів) в інтервалі кутів розсіювання (2θ) від $6,8$ до 40° становить $\sim 55\%$.

На рентгенівських дифрактограмах як нестехіометричних, так і стехіометричного зразків

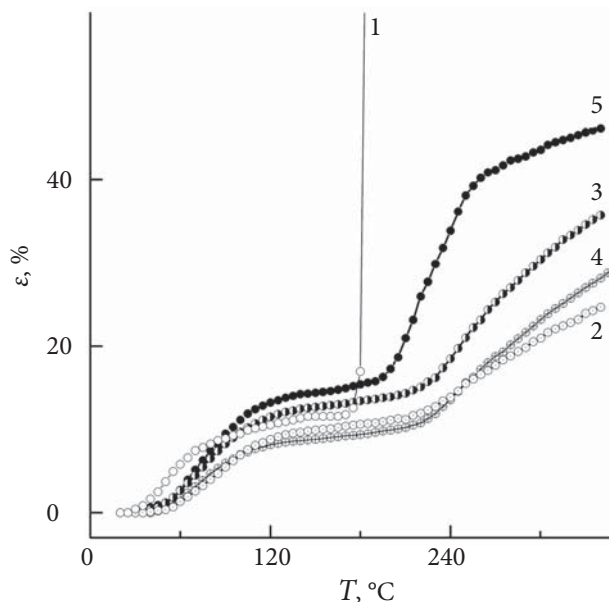


Рис. 4. Термомеханічні криві: ХТЗ-СІ (1); зразків ПЕК (2–4), в яких мольна частка ХТЗ-СІ становить: 0,25 (2); 0,50 (3) і 0,75 (4) та ППМК із катіонами Cu^{2+} (5)

ПЕК (рис. 2, криві 2–4), виявлено прояв інтенсивного дифузного дифракційного максимуму (гало) за $2\theta_m \approx 10,8^\circ$, що вказує на їх аморфну структуру, при цьому, період d ближнього впорядкування при трансляції у просторі фрагментів їхніх макроланцюгів становить $\sim 0,82$ нм. Крім цього, на дифрактограмах нестехіометричних зразків ПЕК має прояв також один малоінтенсивний дифракційний максимум за $2\theta_m \approx 14,6^\circ$ (крива 2) і $19,2^\circ$ (крива 4), що свідчить про наявність в об'ємі цих зразків ПЕК фрагментів ХТЗ-СІ (крива 2) та ПАК (крива 4) відповідно, які не брали участь у реакції іонного обміну при формуванні ПЕК. На це вказує відсутність на дифрактограмі зразка стехіометричного

Таблиця. Значення температури склування зразків ХТЗ-СІ, ПЕК різного типу і ППМК із катіонами Cu^{2+} за даними термомеханічного аналізу

Зразки	Вміст ПАК,	
	моль	
		$T_c, ^\circ\text{C}$
ХТЗ-СІ	0	59
ПЕК-0,25	0,25	77
ПЕК-0,50	0,50	79
ПЕК-0,75	0,75	84
ППМК	0,50	81, 226

ПЕК додаткового дифракційного максимуму (крива 3). Слід відмітити дещо меншу кутову напівширину (ширину на половині висоти) інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу (гало) на дифрактограмі нестехіометричного ПЕК, в якому мольна частка ПАК становить 0,75 (крива 2), порівняно з іншими зразками ПЕК (криві 3, 4).

Рентгенівська дифрактограма ППМК (рис. 2, крива 5), сформованого шляхом сорбції стехіометричним ПЕК катіонів Cu^{2+} з водного розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, відрізняється від дифрактограм зразків ПЕК (криві 2–4) тим, що вершина одного дифузного дифракційного максимуму (гало) на його дифрактограмі знаходиться за $2\theta_m \approx 10,2^\circ$. Згідно з роботою [14], наявність у об'ємі полімеру хелатних циклів, створених донорно-акцепторною взаємодією між катіонами металів (II), (III) і $-\text{C}=\text{O}-$ та $-\text{NH}-$ групами, позначається на рентгенівській дифрактограмі появою дифузного дифракційного максимуму в інтервалі 2θ від $10,0$ до $12,0^\circ$. У відповідності з цим, у всьому об'ємі ППМК існують хелатні цикли, створені катіонами Cu^{2+} і полярними групами аніонного й катіонного поліелектролітів стехіометричного ПЕК.

Важливі також результати досліджень зразків ПЕК і ППМК методом термомеханічного аналізу. Так, із термомеханічної кривої ХТЗ-СІ (рис. 4) можна зробити висновок, що середньоінтервальне значення його температури склування (T_c^*) становить 59°C (таблиця), а температура плавлення кристалічної фази – 179°C (крива 1). Однак T_c хітозану, за даними диференційного термічного аналізу, становить $169\text{--}188^\circ\text{C}$ [15].

При співставленні термомеханічних кривих нестехіометричних і стехіометричного плівкових зразків ПЕК (рис. 4, криві 2–4) виявлено, що деформація (ϵ) нестехіометричних ПЕК практично однакова і нижча від деформації стехіометричного ПЕК. Разом з тим, стехіометричний ПЕК має проміжне значення T_c^* порівняно зі значеннями цього параметра для нестехіометричних ПЕК, при цьому найвище значення T_c^* має зразок ПЕК, для створення якого брали 0,75 моля ПАК (таблиця).

Із термомеханічної кривої зразка ППМК (крива 5) видно, що він має два різних за величиною значення T_c^* (таблиця), при цьому нижче значення цього параметра (81°C) практично однакове із T_c^* стехіометричного ПЕК і характеризує частину ПЕК, яка не брала участі у формуванні хелатних циклів, тоді як значно вище значення T_c^* (226°C) характеризує сегментальну рухливість фрагментів макромолекул ПЕК, полярні групи яких утворюють хелатні цикли із катіонами Cu^{2+} .

Висновки

Отже, проведені дослідження виявили, що нестехіометричні і стехіометричний ПЕК мають відмінності аморфної структури та температури прояву переходу зі склоподібного у високоеластичний стани за даними термомеханічного аналізу. Поліелектроліт-металічний комплекс із катіонами Cu^{2+} відрізняється від структури зразків ПЕК аморфною структурою та двома різними за величиною температурами склування.

REFERENCES

- Ageev E.P., Kotova C.L., Skorikova E.E., Zezin A.B. Pervaporation membranes based on polyelectrolyte complexes of chitosane and polyacrylate acid. Visokomolekulare Soedinenie. Part.A, 1996, **38**, no. 2: 323–329 (in Russia).
- Dinu I.A., Mihai M., Dragan E.S. Comparative study on the formation and flocculation properties of polyelectrolyte complex dispersions based on synthetic and natural polycations. Chem. Eng. J., 2010, **160**, no. 1: 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.018>
- Kabanov V.A. Polyelectrolyte complexes in solution and in condensed state. Progress of chemistry, 2005, **74**, no. 1: 5–23 (in Russia). <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH001165>
- Petzold G., Nebel A., Buchhammer H.-M., Lunkwitz K. Preparation and characterization of different polyelectrolyte complexes and their application as flocculants. Coll. Polym. Sci., 1998, **276**, no. 2: 125–130. <https://doi.org/10.1007/s003960050219>
- Schlenoff I.B. Charge balance and transport in polyelectrolyte multilayers. In book: Multilayer thin films. Chapter 4. G. Deher, J.B. Schlenoff (Eds.), Weinheim: Wiley – VCH, 2003: 99–132. ISBN: 3-527-30440-1. <https://doi.org/10.1002/3527600574.ch4>

6. Bekturov E.A., Bimendyna L.A. Interpolyelectrolyte complexes. Alma-Ata: Science, 1977: 264 (in Russia).
7. Zezin A.B., Rogacheva V.B. Polyelectrolyte complexes. Chapter 1. In book: Progress of chemistry and of physics of polymers. Eds. A.A. Berlins, V.A. Kabanovs and Z.A. Rogovins. Moskov: Chemistry, 1973: 3–30 (in Russia).
8. Zezin A.B., Rogachova V. B., Valueva S. P., Nikonorova N. I., Zamcohova M.F., Zezin A. A. From triple interpolyelectrolyte-metallic complexes to nanocomposites polymer-metal. Russia nanotechnology. 2006. **1**, no. 1: 191–200 (in Russia).
9. Demchenko V.L., Shtompel V.I., Riabov S.V. Dc electric and magnetic fields effect on the structuring, thermomechanical and thermophysical properties of nanocomposites formed from pectin–Cu²⁺–polyethyleneimine interpolyelectrolyte–metal complexes. Nanoscale Res. Let., 2015, **10**: 112–118. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1181-z>
10. Isumrudov V.A. Phenomenons of self-assemble and molecular «recognition» in solutions of (bio)polyelectrolyte complexes. Progr. Chem. 2008. **77**, no. 4: 401–415. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n04ABEH003767>
11. Zhao Q., Qian J., An Q., Gui Z., Jin H. Synthesis and characterization of soluble chitosan/sodium carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complexes and the pervaporation dehydration of their homogeneous membranes. J. Membr. Sci., 2009, **333**, no. 1–2: 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.02.001>
12. Guinier A. Theorie et technique de la Radiocristallographic. Paris: Dunod, 1956: 557.
13. Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. The x-ray measurement of the amorphous content of polythene samples. Acta cryst. 1949. **2**, no. 1: 85–90. <https://doi.org/10.1107/S0365110X49000199>
14. Shtompel V.I., Kercha Yu.Yu. Structure of linear polyurethanes. Kyiv: Nauk. dumka, 2008: 248 (in Ukrainian).
15. Muhina V.R., Pastuhova N.V., Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Kiryyanov K.V. Properties of Properties of solutions and films of chitosan and polyvinyl alcohol. Visokomolekulare Soedinenie. Part A, 2001, **43**, no. 10: 1797–1804.

Received 19.10.2020

V.I. Shtompel,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

e-mail: vishtomp@bigmir.net

V.L. Demchenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

e-mail: dvaleriy@ukr.net

V.O. Ovsyankina,

Sikorsky National Technical University (KPI), 37, Victory avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

A.V. Nischimenko,

Sikorsky National Technical University (KPI), 37, Victory avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

S.V. Riabov,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

e-mail: sergii.riabov@gmail.com

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYELECTROLYTE COMPLEXES OF VARIOUS TYPE (CHITOSAN CHLORIDE – POLYACRILIC ACID) AND TRIPLE POLYELECTROLYTE-METALIC COMPLEXE WITH CATIONS Cu(II)

Using FT-IR-spectroscopy, X-ray diffraction and thermomechanical analysis structure and thermomechanical properties of two nonstoichiometry and one stoichiometry polyelectrolyte complexes (PEC) based on opposite charged polyelectrolytes – strong cationic polyelectrolyte (chitosan chloride) and weak anionic polyelectrolyte (polyacrylic acid) and triple polyelectrolyte-metal complexes (TPMC) based on stoichiometry polyelectrolyte complexes and cations Cu(II) were investigated. It was shown, that chitosan chloride has amorphous-cristallinity structure, which is significantly different from the structure of neat chitosan, and polyacrylic acid posses amorphous structure. Meantime, all PEC samples have amorphous structure, differing from the structure of weak anionic polyelectrolyte, at the same time amorphous structure of nonstoichiometric PECs insignificantly different from that of stoichiometric polyelectrolyte complexes. Additionally, amorphous structure of TPMC has another structure, compared to all PEC. According to thermomechanical analysis, all PECs have one temperature transition from glassy to highly elastic state (from 77 to 84 °C). The deformation value of the samples of nonstoichiometric PEC is similar and somewhat less than the deformation of the stoichiometric PEC. The TPMC sample has two glass transitions (81 and 226 °C), and his high-temperature transition characterizes the segmental mobility of fragments of macromolecules of one stoichiometric PEC, the polar groups of which form chelate circles with Cu (II) cations. Deformation parameter of the TPMC is higher in comparison with the stoichiometric polyelectrolyte complexes.

Keywords: structure, properties, deformation, ionic force, cationic Cu(II), polyelectrolyte, polyelectrolyte-metal complexes, chitosan chloride, polyacrylic acid, X-ray diffraction, thermomechanical analysis.