

自增强聚乙烯材料及其研究现状*

胡永明 王惠民 益小苏**

(浙江大学材料系, 杭州, 310027)

提要 本文提出了材料分子自增强的概念, 重点介绍了超级拉伸、固相等静压挤出、凝胶纺丝、熔相注塑与挤出等几种自增强工艺, 讨论了这些工艺中对产品最终性能有较大影响的几个因素, 同时还对整个过程制品的结构变化做了详尽的描述。

关键词 自增强、高密度聚乙烯、材料制备

衡量结构材料的主要性能指标是模量和强度。目前, 在模量方面已能做出接近或等于材料理论水平的材料是金属和陶瓷, 而高分子材料在这方面却不能与之相比(表1)。由于在某

些特定场合对材料性能的特殊要求, 如高强高模轻质等, 40年代起, 复合材料的出现作为一场革命使材料领域发生了巨大的变化。在纤维增强或晶须增强的复合材料中, 增强纤维的长

表1 几种材料的模量和强度理论值与实际值的比较⁽¹⁾

(括号内是实际值占理论值的百分比)

材料类型	弹性模量, GPa			拉伸强度, MPa		
	理论值	实 际 值		理论值	实 际 值	
		纤 维	常规材料		纤 维	常规材料
聚乙烯	300	200(66%)	1(0.33%)	27 000	5 000(18%)	30(0.1%)
聚丙烯	50	20(40%)	1.6(3.2%)	16 000	1 300(8.1%)	38(0.24%)
尼龙66	160	5(3%)	2(1.3%)	27 000	17 000(6.3%)	50(0.18%)
玻璃	80	80(100%)	70(87.5%)	11 000	4 000(36%)	55(0.5%)
钢	210	210(100%)	210(100%)	21 000	4 000(19%)	1400(6.7%)
铝	76	76(100%)	76(100%)	7 600	800(11%)	600(7.9%)

径比对增强效果起着十分重要的作用。目前提高增强纤维长径比的方法可以归为2类:(1)提高纤维长度(即将短纤维增强改为长纤维增强);(2)设法减小纤维的直径。按照第二种方法的思路可以设想, 如果最终的增强纤维是单个聚合物分子, 则得到的将是一种“分子复合材料”(Molecular Composites)。分子复合材料在这里的意思是在高分子材料中, 一部分大分子链成全反构象, 形成增强体。如果自增强来源于材料中的晶体结构, 诸如伸展链晶体、

晶须等作为增强体, 而剩下的非晶体作为基体的话, 则可称为显微结构自增强材料, 或简称为自增强材料。由于只涉及到一种聚合物, 因而在纤维和基体之间不存在界面, 所以也可以



益小苏 男, 1953年12月出生, 1982年和1986年分别获联邦德国工学硕士和工学博士, 1987年起任教于浙江大学材料系, 教授。主要研究方向是高分子材料加工工程, 包括树脂—金属叠层复合材料, 材料的粘接与焊接, 材料的物理改性和共混改性, 材料力

学行为, 挤出工艺与注塑工艺以及材料数据库技术等。

* 国家自然科学基金资助项目, 项目编号: 58903427

** 为论文联系人

称它为“均质复合材料”(Homogeneous Composites)。近年来, 先进国家正致力于高强度高模量的高分子材料的研制和开发。这种不需要外物增强而是通过材料本身自行增强的方法为获得高强度高模量材料开辟了一条新的途径。

自增强材料应用得最多的领域是在纤维的生产方面, 由于超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)制成的超高强度纤维具有许多优越的性能, 已经有人把它视为向 Kevlar 纤维挑战的新一代纤维。Pennings^[2]等通过凝胶纺丝(Gel-Spinning)同时进行热拉伸得到的聚乙烯(其重均分子量 $M_w = 1.5 \times 10^6$)纤维强度达到了5GPa, 模量达 200GPa, 都已接近了理论水平, 这是目前能达到的最大值。

获得自增强材料的方法主要有超级拉伸、固相等静压挤出、控制溶(熔)相结晶等, 概括起来, 目前获得高强度高模量自增强材料的方法可以分为2大类, 第1类是利用固相下的大范围形变来实现的, 即在很大的形变作用下, 使材料内部的分子高度取向。这里的关键是确定如何使高分子材料产生很大程度的塑性变形, 包括结晶材料和无定形材料。这种方法在纤维的加工过程中得到了极广泛的使用, 固相下的等静压挤出也属此类。第2类是设法在 高分子熔体或溶液中产生一种规整的伸展链结构, 再通过某种方法将这种伸展链结构固定。它通常总是与结晶连系在一起, 甚至还包括生成其中的液晶相。在特定的温度、压力条件下的注塑和挤出, 使材料内部生成短纤维状的取向分子结构即属此类, 各种形式的纺丝和芳香族聚酰胺生成液晶的方法也可归入此类。下面将分别予以讨论。

1 超级拉伸

超级拉伸是在很大的拉伸比下使材料发生很大的塑性变形, 促使材料内部的分子高度取向, 以期获得高模量材料的传统方法。从图1可以看出, 对于给定的材料, 模量与拉伸比的

关系几乎是线性的。而影响材料自然拉伸比(也叫最大拉伸比)的因素还有分子量大小、分子量分布、材质、拉伸温度、拉伸速度、热处理历史等^[3, 4]。

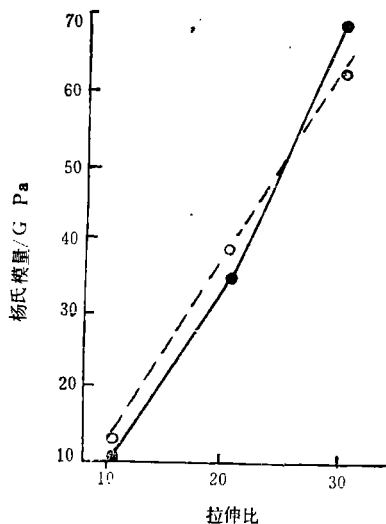


图1 线性聚乙烯(LPE)在75℃时模量与拉伸比的关系

1— $\bar{M}_n=13.350$; $\bar{M}_w=67.800$; 2— $\bar{M}_n=6.180$, $\bar{M}_w=101.450$

在拉伸过程中, 最重要特点是材料发生颈缩, 通常它还伴随着应变的持续增长, 应力则保持恒定或略有下降。在颈缩前后, 至少涉及到以下几个变形过程^[5]。

(1) 在发生颈缩前球状结构的连续塑性变形, 其中包括堆积片晶之间的剪切、滑移、旋转以及单个晶片间链的倾斜、滑移拔出, 甚至还伴有微量的相变和孪晶的生成。结果造成材料相对变软, 并为下阶段由球状结构向纤维状结构的转变做好准备。值得注意的是, 晶片之间的滑移主要是发生在几乎是无定形的相邻晶片间的晶界上, 因为这些区域缺陷的密度太高了。其结果是球状结构、堆积片晶等依旧被保留地进入下一阶段。

(2) 颈缩时, 由球状结构向纤维结构的不连续变化。这种变化是由每个晶片的微颈缩向微纤束的转变开始的, 而这些微纤束又是即将形成的纤维状结构的最基本组成部分。在晶

界上, 由于纵向的链滑移使得其中有些无规的折叠链被拉断, 有些则发生重组, 并入微纤束。而在第一阶段受到同样应力场作用的堆积片晶在发生旋转、链滑移之后, 由于发生的微颈缩, 结果都达到了最有利的取向位置, 此时材料由于晶区和非晶区结构的取向, 得到了增强。

(3) 颈缩以后微纤结构的塑性变形。而这种变形只能是通过微纤维的相互滑移或通过从这个微纤束滑过另一个微纤束来实现的。从而使纤维之间的分子缠结伸展, 并使相邻微纤束间的折叠链伸展, 由于这个阶段纤维间的分子缠结在长度和规整度方面的快速增长, 使得其中有些处于有利位置的分子链易于进入相邻的晶体。可见这个过程使材料的密度增加了, 即结晶度增加了。另一方面, 它又造成了材料进一步拉伸更加困难, 这个形变强化过程一直持续到材料的断裂。

Peterlin 提出的这个模型在许多方面很好地解释了材料在拉伸后的结构变化^[6]。Keller^[7]还讨论了半结晶高分子材料在拉伸过程中应力诱导下的成核生长机理, 对形貌的分析实验表明, 材料内部确实生成了大量取向的纤维状晶体, 在应力诱导结晶作用下还会有串晶生成^[8]。

通常的拉伸过程包括前述的3个阶段, 此时形变强化达到了某一预定性能要求。超级拉伸强烈地改变了高分子材料内部的超分子结构, 构成了大分子的强迫取向状态, 因此材料的强度和刚度都得到了提高。这当中的关键因素是无定形的缠结和结晶区域, 因为它们最终都形成了半永久性的连接点。这个方法的不足在于它仅局限于小尺寸线材的加工, 为了弥补这个不足, 又引进了固相等静压挤出工艺。

2 固相等静压挤出

固相等静压挤出是使坯料在很大的压力作用下通过一个收缩的锥形口模, 即造成一个很大的塑性变形, 从而使材料内部分子高度取

向, 以达到增强的目的, 装置示意图图2。

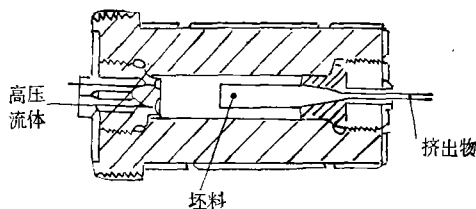


图2 固相等静压挤出装置示意图

采用这种方法获得高模量材料至少有2个优点: (1) 这种方法材料的变形度只与坯料和口模的尺寸有关, 而不象拉伸那样还要受到材质等因素的影响; (2) 挤出方法弥补了拉伸只能加工小尺寸材料的局限, 为大尺寸试样的加工提供了可能。

在这里形变度通常是用名义挤出比 R_N 来表征的:

$$R_N = \frac{A_{\text{坯料}}}{A_{\text{口模}}}$$

其中 $A_{\text{坯料}}$ ——坯料的截面积;

$A_{\text{口模}}$ ——口模的截面积。

挤出工艺对制品的性能影响显著^[9,10], 在较小的变形度下, 挤出压力的微小变化都能引起挤出速度的很大变化, 而在大的变形度下, 挤出速度很小, 而且对挤出压力的敏感性减小, 当名义挤出比达到25时, 挤出压力对挤出速度几乎不再有影响, 如图3所示。

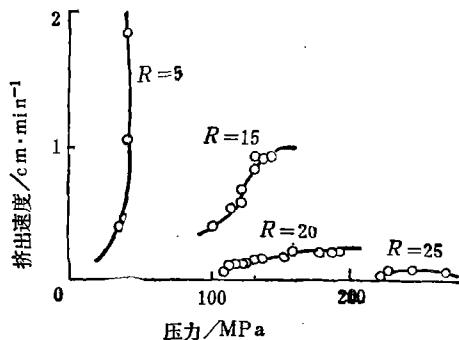


图3 LPE在100℃下不同挤出比时挤出压力与挤出速度的关系

与超级拉伸的结果相似,固相等静压挤出材料的模量随挤出比的增加而增加,如图4所示。令人感兴趣的是在形变度约10的地方,直线的斜率发生变化,这与试样的光学双折射得到的结果相吻合,如图5。这种变化的不连续性至少说明了试样内部取向形成过程的不同机理^[11]。

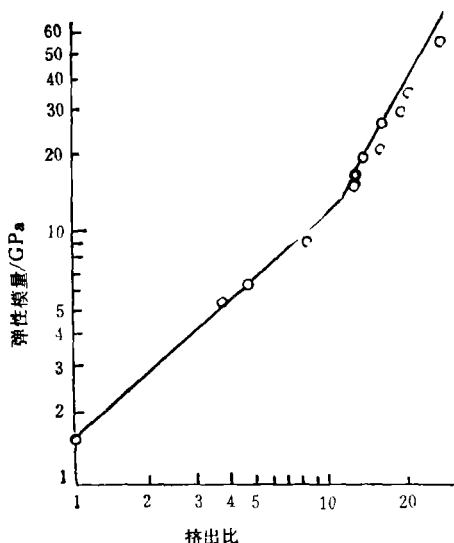


图4 挤出比对制品模量的影响

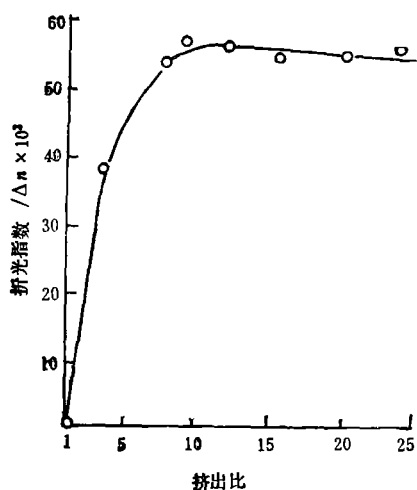


图5 挤出比对制品折光指数的影响

固相挤出时材料内部的结构变化基本上可以用前述拉伸工艺的3个过程来描述,只是各

个阶段更加不明显而已。它们的最终结构也相似,都是由片晶转化成的微纤状结构,微纤之间和微纤内部遍布着大量的连接分子(Tie Molecule),因此试样的各向异性都比较明显。Porter^[12]认为由这种工艺制成的材料,其高模量应归结为内部生成的伸展链结构和极高程度取向的晶体部分,而且他通过这种方法制得了强度很高、热力学稳定、透光率极好的聚乙烯材料。Edward^[13]等人对固相挤出的聚乙烯材料进行了详尽的形貌分析,认为材料内部是微纤化的,而且不同材料、不同挤出比等不同工艺处理下的试样形貌特征各不相同。另外他还对微纤及晶区和非晶区的尺寸作了大致的估算。由于固相挤出和超级拉伸得到的材料结构的相似性, Peterlin^[14]、Fischer^[15]、Ward^[16]、Prevorsek^[17]等人提出了许多种结构模型,用以说明整个过程中的结构变化情况,甚至用来估算材料的模量等性能指标。

与超级拉伸相比,固相等静压挤出的材料微纤结构要更加规整、致密一些。广义上讲,用于生产高分子透明材料光学镜片的注塑-压缩精密成型工艺,可以归为此类,目前已获得广泛的应用。这种方法的缺点是生产不能连续化,效率较低。

3 纺丝工艺

纺丝工艺是目前高分子在溶(熔)相形变强化工艺中最为成熟的工艺方法,它又分为熔融纺丝、溶液纺丝和凝胶纺丝等几种。其中又以凝胶纺丝得到的纤维性能为最,达到了目前自增强纤维的最高成就。Pennings通过分子缠绕网络的取向结晶以及热牵引凝胶纤维,制得的高分子量聚乙烯纤维的杨氏模量达200 GPa,拉伸强度达5 GPa^[18]。

Zwick^[19]在1967年开始进行高分子量的聚乙烯凝胶纺丝,凝胶纺丝的高分子溶液浓度通常达30%~50%,而凝胶从喷嘴喷射出来的速度高达500 m/min。Pennings是将聚乙烯粉料溶于石蜡油中,然后在170℃下喷丝,喷出速

度控制为1m/min左右,并在空气中进行淬火冷却。接着在148℃进行干燥以除掉凝胶纤维内的溶剂,同时进行热拉伸,此时的拉伸比高达70,最后就能得到性能十分优越的聚乙烯纤维。

图6是Pennings用来凝胶纺丝的实验装置,凝胶制备好后使内转子旋转,并投入一个纤维晶种(Fibrous Seed Crystal)。由于溶液在转子搅拌下会产生剪切流动,使得聚乙烯分子链被拉长、伸展。晶种附在转子上之后经过一个诱导期后就开始生长,这时卷筒开始转动,将这个不断生长的纤维晶体拉出,而且拉出速度应调整为与纤维晶体纵向生长速度相当。由于这里纤维是从凝胶溶液中的PE逐渐附到晶种上长大的,故又称为“表面生长技术”(Surface-Growth Technique)。

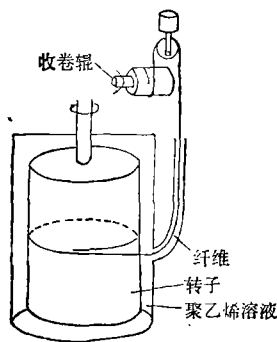


图6 Pennings用于凝胶纺丝的装置示意

除了聚合物的浓度、分子量、分子量分布、溶剂性质、温度、喷丝速度、热拉伸温度、溶剂性质、喷口的几何态状、拉伸比等诸多因素对纤维的最终性能都有影响,这当中还涉及许多技术性问题^[20]。图7是绕丝卷筒的拉伸速率和添加剂对纤维断裂强度的影响。5(wt)%的石蜡油溶液纺丝的纤维在牵引速率达10m/min时强度已明显下降(曲线A);而加入1(wt)%的硬脂酸铝就明显地抑制住了这种下降(曲线B)。Pennings把这种作用归结为添加剂的加入增大了溶剂的粘度,从而使得分子链缠结网络在取向过程中的寿命得以增

加。

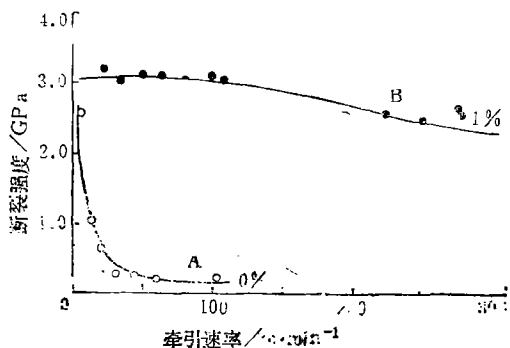


图7 在纺丝溶液中加入不同浓度硬脂酸铝添加剂时纤维的断裂强度和纤维牵引速度的关系

经过纺丝的纤维具有十分典型的串晶结构,在热拉伸后串晶结构逐渐向纤维状结构过渡^[21],DSC实验还表明经热拉伸后纤维状晶体结构具有更好的热力学稳定性。Pennings^[2]指出,分子链缠结网络如何排进高度取向的纤维状晶体是实验的关键。图8给出了缠结网络在拉伸前后的构象变化。

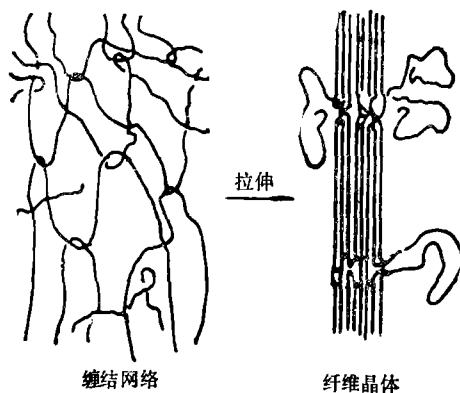


图8 分子链缠结网络在拉伸前后的构象变化

其它几种纺丝方法与凝胶纺丝没有本质区别,只是在聚合物浓度上的差异。在此不再一一介绍。结晶过程和变形机理在此不再赘述。

4 熔体注塑和挤出

目前在注塑和挤出上获得高模量材料方面最成功的例子是高密度聚乙烯。其理论基础

是^[22, 23]：聚合物熔体在流动过程中，在特定的流动条件下，造成分子链的伸展取向，应变诱导其中高度取向的分子行式成核，从而破坏分子构象，使分子链平行于原纤排列，然后施以高压，应力诱导高分子以纤维方向为链轴取向，附晶外延生长，从而通过使分子结晶来固定这种链段的规整排列结构。

Keller^[24]等在毛细管中的注塑表明，在伸展流动过程中，分子能否形成足够数量的纤维状晶核是实验的关键。图9的DSC结果说明，获得的高模量主要是来自纤维状晶体部分的贡献，它们的结构明显与片晶结构不同。在偏光显微镜下观察发现，这种纤维状晶体在高达165℃的温度下仍未完全熔化，充分说明了其优越的热力学稳定性。他获得的自增强高密度聚乙烯试样的模量高达50~90GPa。

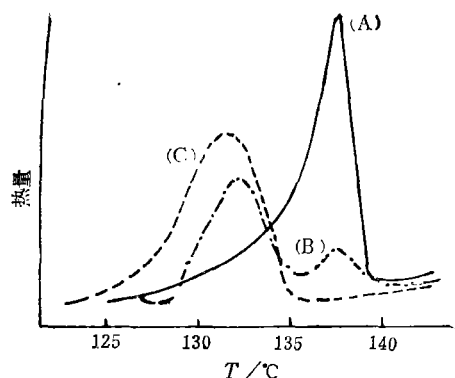


图9 毛细管注塑聚乙烯试样的DSC曲线
(A)高度结晶部分；(B)少量结晶部分；
(C)微量结晶部分

Kubat^[25]在一种改装的双筒注塑机上，通过高达500 MPa的压力充模并保压，制得的增强高密度聚乙烯试样模量为8 GPa，强度为200 MPa左右。

Bayer^[26, 27]等详细地讨论了伸展流动注塑聚乙烯的性能和各种影响因素，益小苏^[28]则在一台普通的注塑机上实现了高密度聚乙烯的自增强，其中益小苏的工作使扬子石化公司的HDPE(7100F)强度和弹性模量分别提高了6倍和4倍以上。进一步的工作还表明，经自增

强处理后，试样内部确实生成了热力学稳定的结晶相，可以预料，如果这种热力学稳定的结晶相成分很大的话，材料的性能将十分优越。

实验还发现，注塑过程中最为关键的工艺参数是注塑压力和注塑温度。其中注塑压力对材料的增强作用十分明显(图10)，它与模量的关系几乎是线性的。在不同温度注塑时，试样的性能差别很大，对与给定的材料，在其它工艺条件固定时，存在一个最佳的注塑温度(图11)，在此温度下注塑将给出最好的强度值。

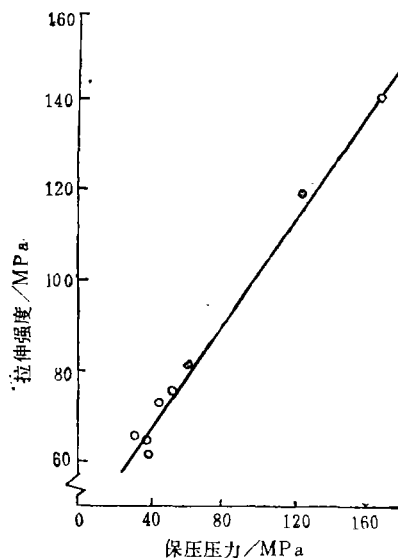


图10 保压压力对试样拉伸强度的影响

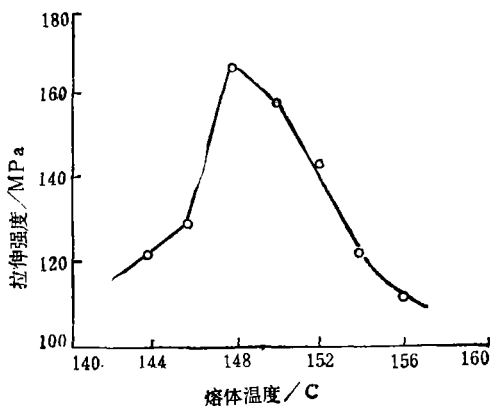


图11 熔体温度对试样拉伸的影响

对试样性能影响较大的因素还有注塑试样的尺寸、口模几何形状等，而注塑速度、模具

温度等则对试样性能影响很小^[29]。

注塑自增强材料的SEM照片表明^[30],材料内部确实生成了为数不少的串晶增强相,材料性能的大幅度提高都与此有关。进一步揭示材料结构的工作表明,注塑自增强的高密度聚乙烯具有明显的皮芯结构,而且沿注塑方向也存在着性能和结构的不均匀现象。

尽管不少人在毛细管中得到了自增强的高密度聚乙烯的线材,但能连续挤出尺寸较大试样的到目前为止还只有Ehrenstein和Pornnith^[1]。他们得到的挤出自增强高密度聚乙烯的最大拉伸强度达到160MPa,模量超过17 GPa,效果十分好。其中的口模收缩比设计为25,挤出压力保持在95~97MPa。而且还发现,要使伸展链的取向结构得以固定,模口附近的温度梯度应控制在30~40K以上。另外挤出速度不能太大,而挤出速度的调节是通过冷却条件的改变来实现的。挤出自增强材料的结构也是典型的串晶结构,它的获得源于以下几个方面:流动场造成分子链的伸展取向以及相伴随着的结晶过程,同时在压力作用下的应力诱导结晶和取向。

总之,超高模量、超高强度的聚乙烯材料的制备是一个十分热门的领域,而本文3、4节介绍的2种从溶/熔相中获得高强材料的方法具有明显的工程意义,特别是熔融体的注塑和挤出技术,它为体型大块试样的制备提供了十分美好的前景。

5 展望

自增强复合材料又称为内增强复合材料,它是通过物理的方法来控制材料的结晶形态,多采用构造刚性结构或伸展链晶体结构来作为材料自身的增强相,从而提高材料的力学性能。自增强与外增强的效果是相同的,但与后者相比,自增强材料由于增强相和基体同属一样的化学结构,因此两者之间完全相容,不存在外物增强中所谓的界面问题,从而赋予了自增强材料更加优越的比刚度、比强度尺寸稳定

性、更好的冲击韧性、耐化学药物性以及更低的热膨胀系数等。通过控制增强相的尺寸,使之处于分子结构或超分子结构的水平,从而极大地提高了它的长径比,使得增强效果十分显著。目前制得的自增强聚乙烯纤维在模量和强度上都超过了某些液晶材料(如Xydar)及聚苯硫醚(PPS)、聚酰亚胺(PI)等昂贵的工程塑料,说明该材料的潜力十分巨大,因而得到了十分迅速的发展。特别是后面介绍的注塑和挤出技术,为实现工业化生产奠定了基础。另外利用这种性能优越的材料来替代某些价格昂贵的工程塑料,经济效益十分明显,应用前景也是十分广阔的。可以相信,聚烯烃材料以及其它材料的自增强技术将会给现代材料科学和材料工程学的发展起到积极的推动作用。

6 参考文献

- 1 Pornnith, B, Ehrenstein G W, Kunststoffe, 1989, 79:7
- 2 Pennings A J, Pure & Appl. Chem, 1983, 55: 777
- 3 Capacci G, Ward I M, Polym. Mater. Sci, 1975, 219:15
- 4 Capacci G, Crompton T A, ACS Polym. Prepr, 1977, 18:343
- 5 Peterlin A, J. Mater. Sci, 1971, 6:490
- 6 詹才茂,《高分子学报》, 1989, 1:93
- 7 Keller A, J. Macromol. Sci, 1971, B5:591
- 8 王立惠,《高分子材料科学与工程》, 1987, 1:5
- 9 Souther J H, Porter R S, J. Appl. Polym. Sci, 1970, 14:2305
- 10 William T J, Mater. Sci, 1973, 8:59
- 11 Frank F C, Proc. Roy. Soc. London, A, 1970 127:319
- 12 Porter R S, Southern J H, Weeks N, Polym Eng. Sci, 1975, 15:3
- 13 Sherman E S, Porter R S, Thomas E I, Polymer, 1982, 23:1069
- 14 Peterlin A, Polym. Eng. Sci, 1978, 18:488
- 15 Fischer E W, Godder H, J. Polym. Sci, 1969 C16:4405
- 16 Clements J, Jakeway R, Ward I M, Polymer, 1978, 19:639
- 17 Presvorsek D C, Harget P J, Sharma R K, Reimscenssel A C, J. Macromol. Sci. Phys, 1973, B8:127
- 18 Kalb B, Pennings A J P, Polymer, 1980, 21:3
- 19 Perkins W G, Capiati N J, Porter R S, Polym Eng. Sci, 1976, 16:3

- 20 Busse W F. J. Polym. Sci, 1967, A2, 1261
- 21 Hoogsteen W, Brinke G, Pennings A J. Colloid, Polym. Sci, 1988, 266: 11
- 22 Ehrenstein G W, Maertin Cl. Kunststoff, 1985, 75: 2
- 23 益小苏, 化工进展, 1990, 5: 16
- 24 Keller A Odell J A. J. Polym. Sci, 1978, 155: 63
- 25 Kubat J, Manson J A. Polym. Eng Sci, 1983, 23: 869
- 26 Bayer B K, Zachmann H G, Balta F J, UmDach H. Polym. Eng. Sci, 1989, 29: 3
- 27 Cabaros E L, Bayer R K, Zachmann H G, Balta F J, Meins W. Polym. Eng. Sci, 1989, 29: 3
- 28 益小苏, 高分子材料科学与工程, 1990, 4: 56
- 29 益小苏, 现代塑料加工应用, 1989, 4: 107
- 30 王惠民, 益小苏, 高分子材料科学与工程, 1991, 1: 49

Self-Reinforced Polyethylene Material and its Present Researching Situation

Hu Yongning Wang Huiming and Yi Xiaosu

(Dept. of Mater. Sci. & Eng., Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Summary The concept of the molecular self-reinforced materials was put forward in this paper. Some self-reinforced technique such as superdrawing, solid hydrostatic extrusion, gel-spinning, melt injection and extrusion are introduced, and the factors which have important influence on the final products are discussed. The structural changes during the whole process are also described in detail.

Keywords Self-Reinforcement, HDPE, Material Preparation

(上接第84页)

- | | |
|--|---|
| Published | 1991, 95: 7564 |
| 20 Bausch J W, Prakash G K S, Olah G A, et al. J. Am. Chem. Soc, 1991, 113: 3205 | 25 Dubois D, Kadish K M, Flanagan S, et al. J. Am. Chem. Soc, 1991, 113: 7773 |
| 21 Wood J M, Kahr B, Hoke S H, DeJorme L, et al. J. Am. Chem. Soc, 1991, 113: 5907 | 26 Oparani R, Swirczewski, Loy D A, Assink R A, C&EN, 1991, Dec. 16: 19 |
| 22 Hawkins J M, Lewis T A, Loren S D, et al. J. Org. Chem, 1990, 55: 6250 | 27 Greengan K M, Robbins J L, Robbins W K, et al. J. Am. Chem. Soc, 1992, 114: 1103 |
| 23 Fagan P J, Calabrese J C, Malone B. Science, 1991, 252: 1160 | 28 Tebbe F N, Becker J Y, Chase D B, et al. J. Am. Chem. Soc, 1991, 113: 9900 |
| 24 Chai Y, Guo T, Jin C, et al. J. Phys. Chem, | |

The Chemical Modification of Fullerenes

Li Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Summary Since the simple preparative and separative method for C-60 and C-70 in macroscopic quantities was developed by Kratschmer and Huffman, the characterization for fullerenes, especially for C-60, has been demonstrated exhaustively. Great interest in chemical modification for fullerenes has also been grown explosively, even though it started much later. In this article, the chemical modification of fullerenes focusing on the chemical reaction of the outer casing was reviewed.

Key words Fullerenes, Chemical modification, C-60