

Chitosan 계 고분자 응집제에 관한 Kaolin 현탁액의 응집 효과(I)

김 경 호·김 공 수·김 용 범*

충북대학교 화학공학과 · *경기공업개방대학 환경공학과
(1986년 12월 20일 접수)

Effect of Flocculation of the Kaolinite Suspension to Polymeric Flocculants of Chitosan System (I)

Kyoung-Ho Kim, Kong-Soo Kim, and Yong-Beom Kim*

Dept. of Chemical Eng., Chungbuk National Univ., Cheongju, Chungbuk, 310, Korea

**Dept. of Environmental Eng., Gyeonggi Technical Open Univ., Kongneung dong, Dobong gu, Seoul, 130-02, Korea*

(Received December 20, 1986)

요 약 : 천연고분자 물질인 chitosan 에 ceric ammonium nitrate(CAN) 개시제를 사용하여 30℃에서 acrylamide(AM) 단량체를 그래프트 공중합시켰다. 얻어진 공중합체와 acrylamide 단일 중합체(PAM)를 카오린 현탁액에 대하여 응집력을 비교 검토하였다. 그래프트 공중합체와 acrylamide 단일 중합체의 분자량이 거의 같을 경우 전자가 좋은 응집력을 나타내었고 그래프트 공중합체의 분자량이 증가 할수록 좋은 응집력을 나타내었다. 또한 합성된 그래프트 공중합체를 카오린 현탁액에 대하여 50 mg/l 넣었을 때의 최적 pH는 2.0~3.5 였다.

Abstract : Acrylamide(AM) was graft-copolymerized onto chitosan the molecular chains of which are rigid by using ceric ammonium nitrate(CAN) as initiator at 30℃. The flocculating ability of the grafted chitosan on the kaolinite suspensions was compared with that of polyacrylamide(PAM) which is now widely used as the macromolecular flocculants. The flocculating ability of the grafted chitosan increased with the increase in molecular weight of the graft copolymer. When the molecular weight of the grafted chitosan was nearly equal to that of homopolymer of acrylamide, the flocculating ability of grafted chitosan was superior to that of homopolymer of acrylamide. Also, when the grafted chitosan flocculant was added in 50 mg/l concentration in the kaolinite suspensions, the grafted chitosan was most effective in the pH range 2.0~3.5.

서 론

산업의 발달과 인구의 급증에 따라 각종 폐수에 의한 수질오염은 수산자원에 피해를 줄 뿐만 아니라 생활용수나 산업용수로도 사용할 수 없을 정도 만큼 심각한 상태에 이르고 있는 실정이다.

일반적으로, 용액중에 있는 분산입자의 처리에는 입자의 종류와 크기에 따라서 처리 방법이 다르다.¹ 입자의 직경이 1μm 이상의 침전 가능한 부유물질은 침전에 의하여 쉽게 제거할 수 있으나 1μm 이하의 콜로이드 물질은 거과나 침전에 의해서도 분리되지 않는다. 특히, 소수성 콜로이드

는 표면하전을 띄고 있어서 염등을 첨가하여 표면하전을 저하하여 응집시키며, 친수성 콜로이드 입자는 수화층을 형성하여 안정한 상태로 유지하고 있기 때문에 이들의 입자 집착력을 부여하여 응집시켜야 한다.

현재 폐수처리에 사용되고 있는 응집제중에는 polyacrylamide 계 응집제, polyacrylic acid 계 응집제 또는 이들의 유도체로 된 것이 대부분이다. 그러나, 이들 응집제들은 분자량이 대단히 커야 응집력이 있기 때문에 용해가 곤란하며, 교반에 의한 용해조작에 의해 분자사슬이 절단되어 점도는 1/3로 감소하게 되어 응집제로서의 성능이 저하되는 단점이 있다.² 따라서, 宮田 奈美子 등^{3~5}은 polyacrylamide계 등의 응집제 보다 비교적 저분자량이고 용해가 용이한 우수한 성능을 갖는 starch-acrylamide 공중합체, cellulose-acrylamide 공중합체등의 응집제를 합성하여 kaolin 현탁액에 대하여 응집효과를 검토한 바 있다. 또한, 田坂雅 등⁶은 kaolin 현탁액에 대한 polyacrylamide 의 분자량 분포의 영향에 대하여 연구 보고하였으며, Takamasa⁷ 등은 polyvinylalcohol로부터 양이온성 고분자 응집제를 합성하여 이에 대한 응집효과를 검토하였다.

최근에는 특별한 용도가 없이 버려지고 있는 chitin을 변형하여 사용 가능한 기능성 고분자재료를 만드는 연구^{8~10}가 진행되고 있다. 또한, Kojima¹¹ 등은 chitin에 methylmethacrylate를 graft 공중합 시켰으며, 井本稔¹² 등은 chitin과 styrene의 방사선 중합에 대하여 연구 보고하였다.

본 연구에서 사용할 chitin은 결정구조에 따라 α , β , γ -chitin으로 분리할 수 있는데 이 중에서 α -chitin은 분자사슬이 antiparallel하게 배열되어 있어서 작은 분자가 끼어들기가 어려우나 갑 오징어의 뼈에 존재하는 β -chitin은 분자사슬이 parallel하여 작은 분자가 끼어들기가 쉽다. 따라서, 본 연구에서는 폐자원을 활용할 수 있는 고분자재료를 합성하고자 ceric ammonium nitrate를 사용하여 chitosan-acrylamide graft 공중합체를 합성하였으며, kaolin 현탁액의 응집효과

에 미치는 여러가지 인자의 영향에 대하여 검토하였고, acrylamide의 단일 중합체와 응집효과를 비교 검토하였다.

실 험

시 약

Chitosan은 Hackman 방법¹³에 의해 갑 오징어의 뼈로 부터 분리한 chitin을 Rigby 방법¹⁴에 의해 탈 아세틸화하여 제조하였으며, acrylamide 단량체는 일본 Hayashi Pure Chemical Co.제 1급 시약을 메탄올에서 2번 재결정하여 감압건조한 후 사용하였다. Ceric ammonium nitrate(CAN)는 일본 Wako사제 1급시약 5.77g 을 1N-HNO₃ 100ml에 녹여 개시제로 사용하였으며, kaolin은 일본 Hayashi Pure Chemical Co.제 1급 시약을 100±5℃에서 3시간 건조시켜 200 mesh체를 통과한 미립자를 사용하였다. 기타 다른 시약은 일본 Wako사제 1급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

응집제의 제조

250 ml, 4구 플라스크에 N₂가스 유입관, 온도계, 교반기, 냉각기를 장치하고 4g의 chitosan과 소정량의 acrylamide 단량체, 15 wt.%-식초산용액을 150 ml 가한 다음 30℃ 물 중탕상에서 N₂ 가스를 통하면서 1시간동안 교반하여 팽윤시켰다. 여기에 0.1 M-ceric ammonium nitrate를 7.87×10⁻⁵ M 이 되게 가하고 30℃에서 3시간동안 반응시켰다. 얻어진 생성물에 증류수를 가하여 고체 함량이 5% 정도 되게 하였으며, 이를 아세톤에 침전시켜 여과하고 50℃에서 감압건조하였다. 건조된 생성물중에 포함되어 있는 acrylamide 단일 중합체를 제거하기 위하여 아세톤-물(volume ratio=40:60) 혼합물로 8시간동안 교반하여 추출하였으며, 다시 아세톤에 침전시켜 감압건조하여 다음 식에 의해 중량증가율과 graft % 등을 구하였다.

$$\Delta W = \frac{W_p - W_c}{W_c} \times 100$$

$$\phi = \frac{W_g}{W_a} \times 100$$

$$f = \frac{W_g}{W_c} \times 100$$

여기서 ΔW 는 중량 증가율이고, W_p 는 생성물의 무게, W_c 는 chitosan의 처음 무게, ϕ 는 단량체가 graft된 비율(%), W_g 는 graft된 polyacrylamide의 무게, W_a 는 넣어준 acrylamide의 무게, f 는 graft율(%)이다.

또한, polyacrylamide는 이소프로필 알코올 20 ml, 물 180 ml, acrylamide 20 g, potassium persulfate 0.4g을 300 ml 4구 플라스크에 넣고 N_2 가스를 주입하면서 $70^\circ C$ 에서 일정 시간동안 redox 중합시킨 다음 아세톤에 침전시켜 감압건조하였다.

응집제 합성 확인

합성된 응집제들에 대한 IR 스펙트라는 필름을 만들어서 Perkin Elmer 298 을 사용하여 얻었으며, 표면구조는 Hitachi X-650의 scanning electron microscope을 사용하여 조사하였다. 분자량 측정

0.2M-초산, 0.1M-염화나트륨, 4M-요소와 같은 부피의 혼합용액에 chitosan과 grafted chitosan을 1g/dl로 용해한 후 Ubbelohde 점도계 (suspended type)을 사용하여 $25^\circ C$ 에서 고유점성도, $[\eta]$ 을 측정하였으며, 다음 식에 의해 점도평균 분자량, M_v^{15} 을 구하였다.

$$[\eta] = 8.93 \times 10^{-4} M_v^{0.71} (\text{dl/g}, 25^\circ C)$$

또한, polyacrylamide의 분자량은 증류수에 0.5 g/dl로 만든 다음 진한 $NaNO_3$ 용액을 사용하여 1M- $NaNO_3$ 로 만들어서 다음식¹⁶에 의하여 구하였다.

$$[\eta] = 1.34 \times 10^{-3} M_v^{0.37} (\text{dl/g}, 30^\circ C)$$

침강속도 측정

내경 17mm, 길이가 180mm인 25ml들이 침강관에

kaolin 1g을 정확히 달아서 넣고 증류수를 가하여 잘 흔들어서 현탁시킨 다음 일정량의 응집제 수용액을 가하고 전 액량이 25 ml가 되도록 증류수를 가하였다. 침강관을 20회 정도 강하게 흔들어 준 후 침강관을 수직으로 세워 침강계면의 눈금을 30초 간격으로 읽어 초기등속 침강부분의 속도를 산출하여 침강속도^{3,4}를 구하였다. 측정은 실온($17 \pm 2^\circ C$)에서 행하였다.

상등액의 투과도 측정

침강속도 측정방법과 같이 침강관을 20회 정도 강하게 흔들어 준 후 수직으로 세워 10분간 정지 후의 상등액의 흡광도를 분광광도계(Bausch and Lomb, spectronic 20)을 사용하여 550nm에서 증류수의 투과율을 100으로 하였을 때 각 상등액의 투과율^{3,4}을 구하였다.

결과 및 고찰

Chitosan 및 Grafted Chitosan의 확인

갑 오징어의 뼈로 부터 Hackman방법에 의하여 분리한 chitin은 순 백색으로 물에 의하여 팽윤이 되고 미세한 분말로 만들어서 물과함께 교반시켜 놓으면 겔 상태와 같이 되며 포름산에는 잘 용해되었다. Rigby 방법에 의하여 chitin을 탈아세틸화하여 얻은 chitosan은 chitin보다 물에 대한 팽윤도가 증가하였으며, 포름산, 식초산, 프로피온산등에도 잘 용해되었다. IR 스펙트럼을 보면 chitin의 경우는 3447 cm^{-1} 에서 넓은 $-OH$ 신축진동, 3264 cm^{-1} 에서 $-NH$ 신축진동에 의한 흡수띠, $1650, 1550, 1310 \text{ cm}^{-1}$ 에서 아미드 I, II, III 흡수띠가 나타났으나 chitosan의 경우는 아미드 특성 흡수띠가 거의 없어지고 1590 cm^{-1} 에서 $-NH_2$ 흡수띠가 나타났다.

또한, Fig.1의 polyacrylamide와 graft된 chitosan의 IR 스펙트라를 보면 polyacrylamide의 경우는 1650 cm^{-1} 에서 $C=O$ 의 강한 흡수 peak가 나타났으며 chitosan의 경우는 1590 cm^{-1} 에서 강한 $-NH_2$ 흡수띠가 나타났다. graft된 chitosan의 경우를 보면 1650 cm^{-1} 에서 강한 흡수 peak가

나타난 것으로 보아 chitosan polymer에 acrylamide가 graft되었다는 것을 확인하였다.

또한, Fig.2의 전자현미경 사진을 보면 graft된

chitosan은 acrylamide의 homopolymer나 chitosan과는 다른 표면구조를 볼 수 있으며, 이러한 경향에 의해 chitosan powder 표면에 acrylamide가 화학적으로 결합이 되었다는 것을 알 수 있었다.

Acrylamide 단량체 농도에 따른 Graft된 Chitosan의 분자량

Chitosan 2 g, ceric ammonium nitrate의 농도를 $7.87 \times 10^{-5} \text{ M}$, 15 wt. % - 식초산용액 150 ml로 일정하게 하고 acrylamide의 농도를 $2.11 \sim 16.88 \times 10^{-3} \text{ M}$ 로 변화시키면서 30°C 에서 3시간동안 반응시켜서 얻은 graft된 chitosan에 대한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 acrylamide의 농도가 증가할 수록 점도평균분자량, $\bar{M}_v$ 는 증가하다가 모노머의 농도가 $8.44 \times 10^{-3} \text{ M}$ 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있다.

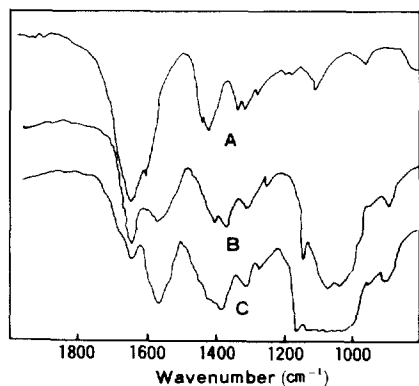


Fig. 1. IR spectra of polyacrylamide(A), grafted chitosan(B) and chitosan(C).

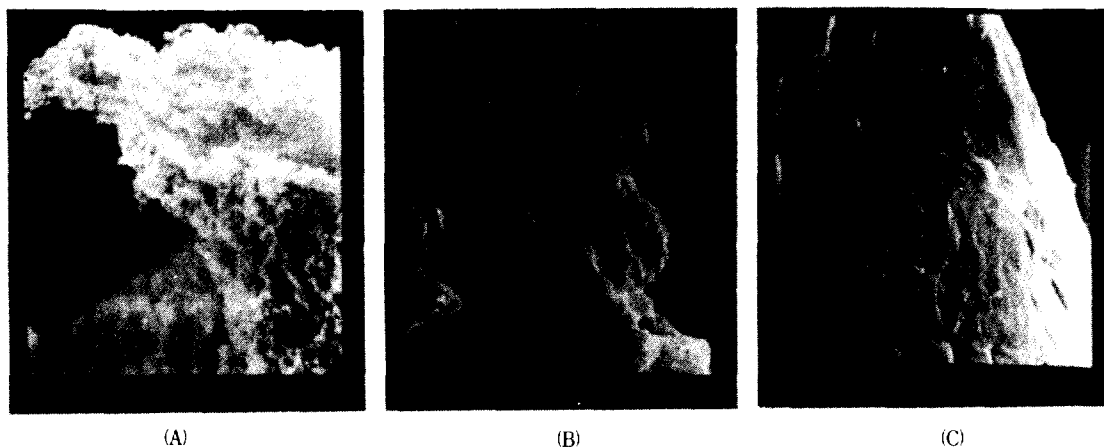


Fig. 2. The scanning electron micrographs of polyacrylamide(A), grafted chitosan(B), and chitosan(C).

Table 1. Graft Copolymerization of Chitosan and Acrylamide at Various Acrylamide Concentration (chitosan=2g, $[\text{CAN}] = 7.87 \times 10^{-5} \text{ M}$, 15 wt. % - acetic acid solution=150ml, reaction temp.= 30°C , swelling time=1 hr., reaction time=3 hr.)

Sample code	[Acrylamide] $\times 10^3 \text{ M}$	Weight of grafted acrylamide, Wg, (g)	Weight increase, $\Delta w(\%)$	Percentage of grafting, $\phi(\%)$	Degree of grafting, f (%)	$\bar{M}_v \times 10^5$
A-1	2.11	0.095	4.75	9.50	4.75	3.48
A-2	4.22	0.235	11.75	11.75	11.75	3.68
A-4	8.44	0.575	28.75	14.38	28.75	4.12
A-6	12.66	0.765	38.25	12.75	38.25	4.17
A-8	16.88	0.709	35.45	8.86	35.45	4.16

응집제 첨가량에 따른 응집효과

4wt.-%kaolin 현탁액에 대하여 제조한 응집제를 0.087~87mg/l로 변화시키면서 침강속도와 투과 %를 구한 결과를 Fig. 3, 4에 나타내었다. Fig. 3에서 보면 단일 중합체인 PAM-1의 경우는 응집제 첨가량이 0.870mg/l까지는 침강속도가 서서히 증가하다가 그 이상에서는 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한, PAM-2와 A-4의 경우는 응집제 첨가량이 1.0mg/l까지는 침강속도가 증가하다가 그 이상에서는 거의 일정한 값을 보이고 있다. 이러한 경향은 PAM-2에 비하여 PAM-1은 분자량이 적어서 응집제 량이 증가 할 수록 침강속도가 증가하는 것으로 사료되며, 분기상 공중합체인 A-4의 경우는 선상 중합체인 PAM-2보다 분자량은 적지만 chitosan 분자내의 $-NH_2$, $-OH$ group이 흡착에 의한 응집작용에 의하여 응집효과가 좋은 결과를 나타내고 있는 것으로 사료된다.

또한, Fig. 4에서 보면 polyacrylamide 경우는 응집제의 량이 1.0mg/l 이하인 저농도에서는 응집제 량의 증가에 따라 투과도가 증가하다가 포화치에 도달한 다음 응집제가 대량 첨가 되었을 경우에는 입자 표면이 과잉 흡착상태로 되어서 polyacrylamide는 입자의 분산 안정제로 작용하여 다시 투과도가 낮아지는 경향을 보이고 있다.

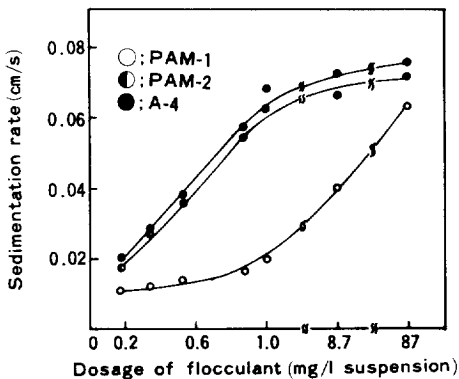


Fig. 3. Effect of the dosage of the flocculant on the sedimentation rate in 4 wt.-%-kaolinite suspension at pH 3.8 ($\bar{M}_v$: PAM-1=3.85 $\times 10^5$, PAM-2=10.21 $\times 10^5$, A-4=4.12 $\times 10^5$).

그러나, graft된 chitosan의 경우는 응집제 첨가량이 0.522mg/l까지는 증가하다가 그 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있으며, 투과도의 우선 순위를 보면 graft된 chitosan>PAM-2>PAM-1의 순으로 좋은 것을 알 수 있다.

이러한 결과를 볼 때 분자량이 적은 것 보다는 어느 정도 큰 것일수록 즉 분자의 직경이 클수록 또한, 선상 구조를 갖는 것 보다는 $-NH_2$, $-OH$ group 이 있는 분기상 구조를 갖는 것이 응집력이 좋은 결과를 보인다고 생각된다.

pH에 따른 응집효과

4 wt.-%kaolin 현탁액을 묽은 HCl 수용액이나 묽은 NaOH 수용액으로 pH를 2.4부터 11.0까지 변화 시키면서 합성한 A-4 응집제와 응집제를 넣지 않았을 때의 pH의 영향을 검토한 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 보면 응집제를 첨가하지 않았을 때 보다 A-4응집제를 첨가 하였을 때가 응집력이 월등히 좋은 것을 알 수 있으며, A-4 응집제를 50mg/l 첨가 하였을 경우는 pH 2.0~3.5 부근에서 응집효과가 좋은 반면 pH가 점차적으로 증가 할 수록 응집력이 급격히 저하되는 것을 알 수가 있다.

또한, Fig. 6에 나타낸 바와 같이 응집제의 첨

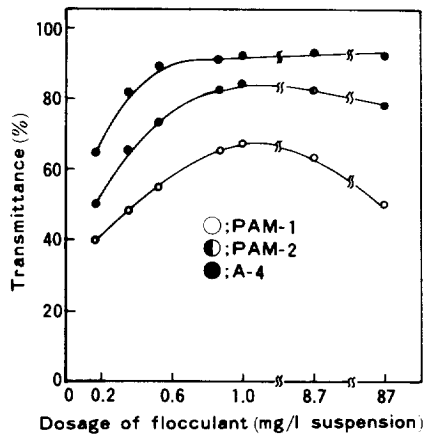


Fig. 4. Effect of the dosage of flocculant on the transmittance in 4 wt.-%-kaolinite suspension at pH 3.8 ($\bar{M}_v$: PAM-1=3.85 $\times 10^5$, PAM-2=10.21 $\times 10^5$, A-4=4.12 $\times 10^5$).

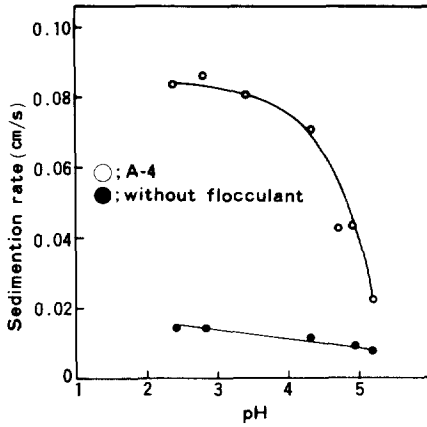


Fig. 5. Dependence of the sedimentation rate on the pH values in 4 wt.-% kaolinite suspension. (Amounts of flocculants added : 50 mg/l)

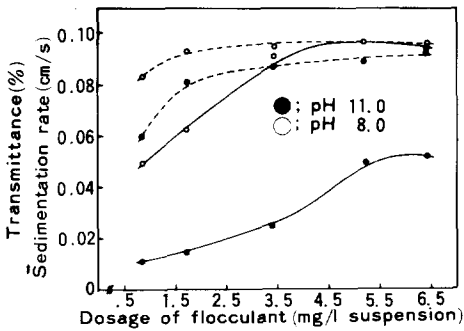


Fig. 6. Effect of the dosage of A-4 flocculant on the sedimentation rate and transmittance in 4 wt.-% kaolinite suspension at various pH. dashed line : transmittance, solid line : sedimentation rate

가량이 50 mg/l 정도일 때 높은 pH에서는 침강 속도나 투과도를 측정 할 수가 없었으며, 500 mg/l 이상의 높은 농도에서의 비교적 높은 응집력을 나타내고 있는 것을 알 수가 있다. 또한, pH가 11에서 보다 8의 경우가 더 좋은 응집효과가 있는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 chitosan 분자 자체의 2번 탄소에 있는 $-NH_2$ 가 산성에서는 $-NH_3^+$ 로 존재하고 있어서 정전기적 인력에 의한 흡착응집이 pH가 높아 질 수록 둔화되는데 기인된다고 보며, graft된 acrylamide가 높은 pH에서

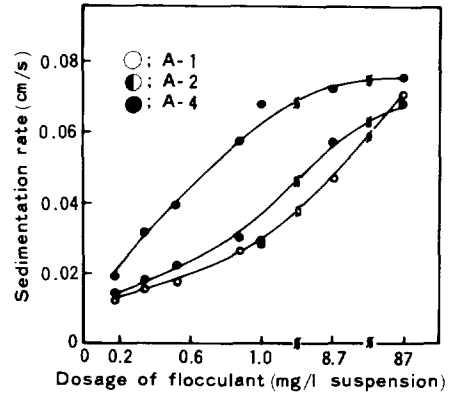


Fig. 7. Effect of the dosage of flocculant on the sedimentation rate in 4 wt.-% kaolinite suspension at pH 3.8 ($\bar{M}_v$: A-1= 3.48×10^5 , A-2= 3.68×10^5 , A-4= 4.12×10^5)

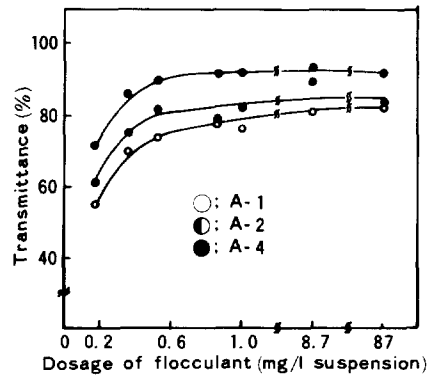


Fig. 8. Effect of the dosage of flocculant on the transmittance in 4 wt.-% kaolinite suspension at pH 3.8 ($\bar{M}_v$: A-1= 3.48×10^5 , A-2= 3.68×10^5 , A-4= 4.12×10^5)

는 이온화되어 점착에 의한 응집이 둔화되는데 기인된다고 사료된다.

분자량에 따른 응집효과

Graft된 chitosan의 분자량이 침강속도나 상등액의 투과도에 미치는 영향을 Fig. 7과 8에 나타내었다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 A-1, A-2 응집제의 경우는 응집제의 농도가 증가 함에 따라 증가하고 있으나 A-4의 경우는 응집제의 농도가 1.0 mg/l 까지는 증가하다가 그 이상에서는 거의 변화가 없었으며, 합성한 응집제의 분자량

이 큰 A-4의 경우가 A-1, A-2 보다 우수한 응집력을 나타내고 있음을 알 수있다.

또한, Fig. 8에 나타낸 바와 같이 합성한 모든 응집제의 농도가 증가 함에 따라 투과 %는 거의 변화가 없는 것을 알 수 있으며, 분자량이 큰 A-4의 경우가 가장 우수한 응집효과를 보이고 있다. 이러한 결과는 분자량이 다른 수용성 응집제를 동일량 첨가하였을 때는 분자량이 클 수록 흡착이나 점착에 의한 응집력이 크다고 하는 Noda¹의 이론과 일치하고 있다. 일반적으로 정지유체 또는 층류에서 구상의 독립입자가 침강할 때의 침강속도는 다음 식의 Stock's law⁵가 적용된다.

$$V = \frac{(\rho_p - \rho)g}{18\eta} Dp^2$$

여기서 V는 입자의 침강속도, g는 중력가속도, ρ_p 는 입자의 비중, ρ 는 액체의 비중, η 는 액체의 점도, Dp는 입자의 직경이다.

따라서, 같은 조건하에서 같은 량의 응집제를 첨가 했을 때 분자량이 큰 것에 응집된 입자가 적은 것에 응집된 입자 보다 입자의 직경이 크기 때문에 침강속도가 빨라진다고 사료된다.

결 론

Chitin으로 부터 Chitosan을 제조한 다음 acrylamide를 graft 공중합시켜서 분기상의 수용성 고분자 응집제를 합성하여 응집효과를 검토한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. acrylamide의 농도가 $2.11 \times 10^{-3}M$ 부터 $8.44 \times 10^{-3}M$ 까지는 점도평균분자량, $\bar{M}_v$ 가 직선적으로 증가하다가 $8.44 \times 10^{-3}M$ 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었다.

2. 점도평균분자량이 4.12×10^5 인 A-4 응집제 좌를 3.85×10^5 , 10.21×10^6 인 acrylamide 단일 중합체와 응집효과를 비교 검토한 결과 분자량이 10.21×10^6 인 PAM-2와 거의 비슷한 응집효과를 나타내고 있으며, 투과도는 응집제의 량에 따라서 거의 일정한 값으로 좋은 응집효과를 나타내었다.

3. A-4 응집제의 첨가량을 50mg/l로 일정하게 하고 pH에 따른 응집효과는 pH 2.0~3.5 부근에서 가장 좋았고 그 이상에서는 응집제의 량을 500mg/l 이상으로 하였을 때 좋은 특성을 나타내었다.

4. 합성한 A-1, A-2, A-4에 대한 응집효과는 분자량이 큰 A-4의 경우가 가장 좋았으며 투과도는 응집제 첨가량 증가에 따라 거의 비슷한 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 野田道廣, 化學工業, 8, 70(1977).
2. 佐久間雅義, 木村正夫, 高橋 修, 細バ技協誌, 27, 283(1973).
3. 宮田 奈美子, 坂田 功, 千手 諒一, 日本化學會誌, 9, 1782(1974).
4. 平野 徹, 長谷川 俊勝, 工業化學雜誌, 74, 91 (1971).
5. 稻野光正, 工業化學雜誌, 72, 134(1969).
6. 田坂雅保, 子林勝義, 藤 建治, 高分子論文集, 37, 165(1980).
7. 野中敏正, 江川博明, 日本化學會誌, 11, 1995 (1975).
8. O. Somorin and N. Nishi, *Polym. J.*, 11, 391 (1979).
9. N. Nishi and J. Noguchi, *Polym. J.*, 11, 27 (1979).
10. S. Tokura and N. Nishi, *Polym. J.*, 15, 485 (1983).
11. K. Kojima, M. Yoshikuni and T. Suzuki, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 24, 1587(1979).
12. 井本稔, 接着, 2月, 529(1982).
13. A. B. Foster and J. M. Weffer, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 15, 371(1960).
14. Rigby, G. W. U.S. Patent 2,072,771(1936).
15. Lee, V. F. P. Thesis Univ. Michigan Xerox Univ. Microfilms Ann Arbor(1974).
16. 岡田千春, 鎌田健資, 吉原敏雄, 細田純, 高分子學會, 子橋集, 25, 1201(1976).