



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **81250** (13) **U**  
(51) МПК (2013.01)  
**A01G 31/00**  
**C05G 3/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2012 15071</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Самченко Юрій Маркович (UA),</b> <b>Ульберг Зоя Рудольфівна (UA),</b> <b>Ніковська Галина Миколаївна (UA),</b> <b>Керносенко Людмила Олександрівна (UA),</b> <b>Годинчук Наталія Василівна (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>28.12.2012</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.06.2013</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.06.2013, Бюл.№ 12</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ІНСТИТУТ БІОКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ІМ. Ф.Д. ОВЧАРЕНКА НАН УКРАЇНИ,</b> бул. Академіка Вернадського, 42, м. Київ, 03680 (UA)

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ШТУЧНОГО СУБСТРАТУ ДЛЯ РОСЛИННИЦТВА**

**(57) Реферат:**

Спосіб одержання штучного субстрату для рослинництва на основі гелеподібного іонообмінного сорбенту шляхом обробки сорбенту розчином елементів мінерального живлення рослин до зрівноваження насиченого біоелементами сорбенту із розчином з подальшим відділенням одержаного продукту від рідини. Як основу субстрату використовують просторово зшитий полімер акрилового ряду, який одержано співполімеризацією гідрофільного, гідрофобного, кислотного, основного і біфункціонального мономерів.

**UA 81250 U**



Корисна модель належить до галузі сільського господарства, а саме до одержання штучних поживних середовищ, субстратів для активного рослинництва, переважно в контрольованих умовах, зокрема, у квітникарстві, фітодизайні, для вирощування розсади, у закладенні газонів, ландшафтному дизайні, тепличному господарстві тощо.

5 Широко відомі штучні субстрати на основі іонообмінних матеріалів. Солдатов В.С. із співавторами розробили теоретичні основи створення та застосування іонітних субстратів з використанням промислових іонітів синтетичних іонообмінних смол. Автори запропонували простий та ефективний спосіб одержання іонітних субстратів обробкою рівноеквівалентної суміші катіоніту (наприклад, КУ-2) та аніоніту (наприклад, ЕДЕ-10П) розчинами необхідних для

10 живлення рослин біоелементів до досягнення рівноваги у динамічних або статичних умовах. При цьому були розроблені також методики визначення складу розчинів для забезпечення насичування іонітної основи біоелементами в необхідних кількостях [Солдатов В.С., Перышкина Н.Г., Хорошко И.Г. Иоинитные почвы. - Минск: Наука и техника, 1985. - С. 49-62].

15 Таким способом були отримані штучні субстрати, в яких вміст біоелементів, завдяки високій обмінній ємності (2-5 екв/кг), у 10-100 разів перевищує їх вміст у природних ґрунтах. Однак при використанні іонітних субстратів не виключена можливість поступової хімічної

20 деструкції синтетичних смол з утворенням шкідливих органічних мономерів, які потрапляють у рослини та негативно впливають на екологічну чистоту сільськогосподарської продукції. Більш екологічно прийнятними виявляються субстрати для рослинництва, в яких іонообмінні

25 смоли частково або повністю замінені на природні мінерали. Так, в авт. св. СССР №1287309, 1982 р., з метою підвищення продуктивності та терміну експлуатації субстрату на основі іонітних смол, запропоновано вводити до його складу 10-50 % мас. попередньо насиченого біоелементами клиноптилоліту, що забезпечує також й покращення екологічної безпеки одержуваного ґрунту.

Відомий комерційний штучний субстрат торгової марки "Біон" містить як основу суміш слабоосновного синтетичного аніоніту та природного катіоніту - клиноптилоліту.

30 Для одержання ґрунту кожний з іонітів насичують біоелементами та змішують в необхідних пропорціях [Солдатов В.С. и др. Иоинитные субстраты "Бион" на основе клиноптилолита. в сб. "Добыча, переработка и применение природных цеолитов", Тбилиси, 1989. - С. 319-322]. В патенті RU №2115301, 1998 р. штучний іонітний субстрат одержують на основі суміші із природного катіоніту - клиноптилоліту та попередньо обробленого спочатку сіллю магнію (при  $t > 50^\circ\text{C}$ ), потім - гідрофосфатом лужного металу або амонію (при  $t > 35^\circ\text{C}$ ) клиноптилоліту, який виконує у суміші функцію аніоніту. Після зрівноваження суміші з розчином поживних речовин одержують штучний ґрунт повністю на природній основі, що забезпечує значне покращення

35 його екологічної чистоти. Описані вище способи одержання іонітних субстратів з використанням природних мінералів характеризуються ускладненням технології. Окрім того при неповній заміні синтетичних іонітів залишається загроза потрапляння шкідливих продуктів їх деструкції до рослинної сировини, і, в зв'язку з більш низькими водопоглинаючими властивостями природних мінералів, не завжди (особливо в разі повної заміні синтетичних іонітів) забезпечуються необхідні агрофізичні властивості отриманого ґрунту.

40 Для покращення якості штучних ґрунтів пропонують складні композиції на основі природних матеріалів та функціональних добавок. В патенті RU № 2031101, МПК C09K17/00, 1995 р., запропоновано склад штучного ґрунту на основі сапропелю з добавками азотфіксуючого компонента (синє-зеленої водорості Nostoc), біологічно-активної речовини (конденсованого рослинного екстракту люцерни або інших рослин) та гелеутворюючого синтетичного полімеру з класу поліакриламідів, а в патенті RU № 2044471, МПК A01G31/00, 1995 р. описаний спосіб створення штучного ґрунту на основі суміші сапропелю та подрібненого до порошкоподібного стану природного цеоліту з додаванням поліакриламідного гелю.

50 Відомий також багатокомпонентний штучний ґрунт для пророщування насіння та вирощування рослин, в якому основою є природний пористий мінерал (перліт та/або вермікуліт, та/або цеоліт), а домішками біологічні інсектициди та/або фунгіциди, а також водосорбуючий просторовий полімер [EP 1091641 B1, 2003]. Автори патенту RU № 2345518, МПК A01G31/00, 2009 р. запропонували вдосконалити вказаний субстрат додаванням до його складу консерванту (бензоату натрію) та антиоксиданту (аскорбінової кислоти), відмітили визначальну роль кількості водосорбуючого просторового полімеру та його фракційного складу для підтримки у ґрунті оптимальних умов зволоження і аерації та запропонували використовувати такий полімер (гідролізований поліакриламід або співполімер акриламіду та акрилової кислоти або акрилату калію) у вигляді фракції 0,7-2,5 мм у кількості 0,5-1,0 % мас.

В патенті US № 7342058, 2008 р. описаний спосіб одержання матеріалу, який містить подрібнені мінеральні субстрати (вулканічна порода, силікат тощо), тверді і рідкі поживні добавки та баласт, які зв'язані просторово зшитим полімерним гелем. При цьому вказані компоненти вводять до суміші мономерів, що полімеризується, у вигляді попередньо підготовленої суспензії і таким чином включають їх до складу гідрогелю. Одержаний матеріал може бути використаний для транспортування поживних речовин та води до рослин. Синтетичний зшитий полімер, який входить до складу цього матеріалу, містить кислотні групи, гідрофільні мономерні ланки (наприклад, акриламід) та здатен утворювати гідрогель, що набухає в розчинах.

Загальними недоліками цього матеріалу та вищевказаних штучних субстратів, що містять функціональні добавки, є багатокомпонентність та складність технології їх одержання. При цьому всі вони містять синтетичний гелеутворюючий полімер акрилового ряду як водосорбуючий і водоутримуючий компонент. Виконання цієї функції у першу чергу визначає вибір відповідного полімеру, склад та структура якого повинні забезпечувати необхідний рівень водно-фізичних властивостей субстрату. Визначальну роль у водопоглинанні полімерних гелів акрилового ряду відіграють ланки гідрофільного мономеру (найчастіше акриламід). Тому, в описаних вище багатокомпонентних субстратах використовують полімери, в структурі яких обов'язково присутні в достатній кількості гідрофільні мономерні ланки, такі як:

- поліакриламід [патент RU № 2031101 та патент RU № 2044471];
- співполімер акриламід та акрилової кислоти або акрилату калію [патент EP 1091641; патент RU № 2345518];
- просторово зшитий полімер з ланцюгами гідрофільного мономеру (наприклад, акриламід) та мономерів ненасичених карбонових кислот (акриловий та ін.) [патент US №7342058].

Задача корисної моделі полягає у розробці способу одержання штучного субстрату для рослинництва, який дозволяє спростити технологію та одночасно досягнути необхідних якісних показників (родючості, агрофізичних властивостей) одержуваного матеріалу.

Поставлена задача вирішується тим, що на основі гелеподібного іонообмінного сорбенту обробкою останнього розчином біоелементів мінерального живлення рослин до зрівноваження насиченого біоелементами сорбенту із розчином та подальшим відділенням одержаного продукту від рідини, в якому як основу субстрату використовують просторово зшитий полімер акрилового ряду, що отриманий співполімеризацією гідрофільного, гідрофобного, кислотного та біфункціонального мономерів при таких концентраціях цих мономерів, % мас.

гідрофільний мономер	2-70
гідрофобний мономер	1-45
кислотний мономер	0,01-10
основний мономер	0,01-10
біфункціональний мономер	0,001-1

Як гідрофільний мономер співполімер може містити у собі акриламід або вінілпіролідон, або гідроксиметилметакрилат, а як гідрофобний мономер - акрилонітрил або метакрилат.

Як мономер кислотного характеру у складі полімеру може бути акрилова, метакрилова або кротонова кислота, а як мономер основного характеру - аліламін або гідрохлорид аліламіну.

Як функціональний зшиваючий мономер співполімер може включати метилен біс-акриламід або етиленглікольдиметакрилат.

Слід віддавати перевагу співполімеру у формі гранул фракції 0,05-3 мм для забезпечення оптимальної сипкості та повітропроникності субстрату.

Для одержання штучного субстрату способом, що заявляється, можна використовувати готовий співполімер запропонованого складу або синтезувати його за відомою технологією одержання зшитих полімерів [Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Hydrogels: - New York: John Wiley & Sons, 1987. - V.7.-783-805] методом радикальної співполімеризації мономерів у розрахункових кількостях. Зокрема, в патенті UA № 13052, МПК (2006) A01K31/74, 2006 р. описаний спосіб одержання багатофункціонального полімеру співполімеризацією гідрофільного, гідрофобного, іонообмінного (кислотного або основного) та біфункціонального мономерів, в кількостях, необхідних для створення матеріалів різного, здебільш медичного призначення.

Склад та структура запропонованого співполімеру, який включає мономерні різної природи, забезпечують не тільки високі вологоємність та водовіддачу, а й підвищену сорбційну здатність та пролонговане вивільнення сорбованих речовин. Завдяки наявності в структурі полімеру гідрофільних та гідрофобних мономерів досягається необхідна консистенція матеріалу, оптимальний гідрофільно-гідрофобний баланс полімерної матриці та, як наслідок, - необхідна вологоємність субстрату, а присутність аніонних та катіонних мономерів забезпечує насичення

біоелементами як у катіонній, так і в аніонній формі та їх пролонговане вивільнення в процесі живлення рослин внаслідок повільного гідролізу іонних зв'язків між основою субстрату та біоелементами.

Важливе значення має також кількісне співвідношення мономерів. В разі недостатнього вмісту гідрофільного мономеру не досягаються необхідні вологоємність та рівень набрякання полімеру в розчині біоелементів під час одержання субстрату, а у випадку використання полімеру з більш високим, чим треба, вмістом гідрофільного мономеру зростають показники вологоємності, й при набряканні полімеру в розчині його гранули зливаються та неможливо забезпечення необхідного водно-повітряного режиму субстрату. Якщо у співполімері відсутні кислотні мономерні або їх кількість менша, ніж у пропонованому складі, стає неможливим насичення гідрогелевої матриці біоелементами катіонного характеру, а полімер, який не містить необхідної кількості мономерів основного характеру, має недостатню сорбційну здатність щодо корисних для рослин речовин у формі аніонів.

Проте, межі кількісного вмісту мономерів у запропонованому співполімері усе ж є досить широкими для того, щоб в разі необхідності, варіюванням співвідношення мономерів у співполімері, регулювати іонний склад та/або співвідношення кислотних й основних груп в субстраті, що одержують на його основі. Таким чином можливо створювати кислі, основні та нейтральні ґрунти.

Для одержання штучних субстратів способом, що заявляється, зшитий полімер пропонованого складу обробляються розчином елементів мінерального живлення рослин до досягнення рівноваги з насичуючим розчином, склад якого визначають згідно з відомими методиками та керуючись агрохімічними таблицями.

На наведених нижче прикладах здійснення корисної моделі показано, що використання пропонованого способу забезпечує одержання штучних субстратів, які насичені усіма необхідними для рослин біоелементами та можуть самостійно без додавання функціональних добавок виконувати роль ґрунту.

Спрощення технології одержання аграрноєфективних субстратів порівняно як з багатокомпонентними сумішами, так й з субстратом на основі суміші синтетичних іонітних смол (прототип) є очевидним технічним результатом корисної моделі, що заявляється, а біосумісність, екологічна безпека та можливість регулювання іонного складу та кислотно-основного характеру ґрунтів її додатковими перевагами.

Нижче наведені приклади 1, 2 синтезу лабораторних зразків сополімерних гідрогелів пропонованого складу та приклади 3, 4 отримання на їх основі субстратів для вирощування рослин.

#### Приклад 1

Для приготування співполімерного гідрогелю змішують 15 г акриламід (АА), 5 г акрилонітрилу (АН), 1 г аліламіну гідрохлориду (ААГХ), 2,5 мл акрилової кислоти (АК), 15 мл 3 %-го розчину N,N'-метилен-біс-акриламід (МБА) та 80 мл дистильованої води. До розчину мономерів додають окисно-відновну ініціюючу систему: 2,5 мл 1 %-го водного розчину персульфату калію та 2,5 мл 2,5 %-го водного розчину метабісульфату натрію.

Утворення гелю відбувається за методом радикальної полімеризації при кімнатній температурі у розчині, який розливають у хімічні стакани діаметром 15-75 мм. Після закінчення процесу полімеризації одержаний гель подрібнюють до розміру гранул не більше 3 мм, потім багаторазово (протягом 10 діб з двократною зміною води на добу) промивають дистильованою водою при температурі 30-80 °С для видалення речовин, що не вступили в реакцію. Отримують 124 г гідрогелю, який висушують та використовують для одержання субстрату.

#### Приклад 2

Для приготування співполімеру у вигляді високодисперсних частинок змішують 25 г (АА), 5 г (АН), 2,5 мл (АК), 1 г (ААГХ), 15 мл 3 %-го розчину МБА та 65 мл дистильованої води. До розчину додають окисно-відновну ініціюючу систему: 5 мл 1 %-го водного розчину персульфату калію та 5 мл 2,5 %-го водного розчину метабісульфату натрію. Отриману композицію по краплях при перемішуванні додають до 1 л толуолу у тригорлій колбі з холодильником, мірною колбою та термометром. Перемішування продовжують протягом 30 хв. Одержують гідрогель у вигляді гранул близької до сферичної форми діаметром 0,05-3 мм, які відділяють від рідини та ретельно відмивають дистильованою водою від залишків вихідних сполук. Отримують 124 г гідрогелю, який висушують та використовують для одержання субстрату.

Для визначення сорбційної ємності гідрогелів, одержаних за прикладами 1,2, використовували метод К.К. Гедройця, який заснований на насиченні субстрату біоелементом з подальшим його частковим витісненням за допомогою кальцію в складі крейди у струмі вуглекислоти. З цією метою 1 г гелю оброблювали 1 н. розчином хлориду натрію, перенесли

на фільтр та вивільняли від надлишку солі. Потім заливали 500 мл дистильованої води, вносили 0,5 г карбонату кальцію та протягом 3 годин через рідину пропускали струм вуглекислоти. Одержаний розчин фільтрували та визначали натрій методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії [Агрохимические методы исследования почв. Руководство для полевых и лабораторных исследований. - М: Изд-во АН СССР, 1954. - С. 21]. Отримані дані щодо сорбційної ємності гідрогелів наведені в таблиці 1.

#### Приклад 3

Приготування субстратів для вирощування рослин проводять обробкою одержаних гідрогелів розчинами поживних речовин. Насичення сухого гідрогелю, одержаного за прикладом 1, проводять статичним методом, для чого безпосередньо перед використанням готують розчин солей, що містять на 1 л розчину: 2,8 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 0,35 г суміші мікроелементів; 10,5 г  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 0,46 г  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 17,9 г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 1,4 г  $\text{KNO}_3$ ; 5,17 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 4,8 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  та 0,38 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

У круглодонну колбу вносять 100 г сухого гідрогелю та обробляють кожним з розчинів у послідовності, в якій вони перелічені вище. Тривалість знаходження гідрогелю в кожному розчині 1 година (перемішування 15 хвилин, потім 45 хвилин відстоювання). Відпрацьований розчин декантують та гель заливають наступним розчином. Після відокремлення від останнього розчину насичений біoelementами гель висушують та одержують 115г сухого субстрату, характеристики якого наведено у таблиці 1.

#### Приклад 4

Процес насичення співполімерного гідрогелю біoelementами проводять, як описано в прикладі 3, але як основу субстрату використовують гідргель, одержаний за прикладом 2. Отримують 115 г сухого субстрату, характеристики якого наведено у таблиці 1.

В таблиці 2 наведені дані щодо вмісту основних біoelementів у зразках субстрату, які одержані за прикладами 3 та 4. Для порівняння показані також відомості про мінеральний склад відомого іонітного субстрату - рівноеквівалентної суміші катіоніту "КУ-2" та аніоніту "ЕДЕ-10П", зрівноваженої з розчином аналогічного складу.

Дані таблиці 2 показують, що використання як основи для штучного субстрату співполімерного гідрогелю пропонованого складу дозволяє вносити достатню кількість поживних речовин, а дані щодо деяких агрофізичних властивостей, що наведені у табл. 1, також свідчать про перспективність застосування отриманого запропонованим способом субстрату як самостійного штучного ґрунту.

Ефективність застосування субстрату, який одержують способом, що заявляється, підтверджують вегетаційні досліді вирощування овочевої культури - кропу городнього (*Anethum grave*). Вирощування рослин проводили на штучному субстраті за прикладом 4 у горщиках кубічної форми з ребром 5 см протягом двох вегетацій, впродовж яких аномалій у розвитку рослин не виявлено. Потім зелену масу рослин збирали, зважували та визначали продуктивність зеленої маси у розрахунку на 1 м<sup>2</sup>, яку наведено у табл. 3. Дані таблиці 3 свідчать про те, що показники врожайності рослинної культури на штучному субстраті, що пропонується, не поступаються даним про родючість відомого субстрату на основі іонітів.

Таблиця 1

Показники	Іоніти і субстрати		
	Відомий субстрат	Субстрат за прикладом 3	Субстрат за прикладом 4
Обмінна ємність іонітів, екв/кг	2-5	-	-
Сорбційна ємність співполімерного гелю, екв/кг	-	5,8	6,2
Розмір гранул, мм	0,5-2	1-3	0,05-3
Насипна вага при повному зволоженні, г/л	845-945	1000	1020
Повна вологоємність після стікання води протягом 24 годин, г H <sub>2</sub> O/100 г сухого субстрату	101-128	480	518

Таблиця 2

Субстрати	Вміст біоелементів, г/кг						
	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Fe <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Відомий субстрат	7,0	32,0	3,2	1,6	9,8	4,6	16,0
Субстрат за прикладом 3	7,0	34,0	3,6	1,9	4,5	2,0	10,0
Субстрат за прикладом 4	7,2	36,0	3,8	2,2	5,1	2,4	12,0

Таблиця 3

Субстрати	Продуктивність зеленої маси, кг/м <sup>2</sup>
Відомий субстрат	8-11
Субстрат за прикладом 4	12

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

5

1. Спосіб одержання штучного субстрату для рослинництва на основі гелеподібного іонообмінного сорбенту шляхом обробки сорбенту розчином елементів мінерального живлення рослин до зрівноваження насиченого біоелементами сорбенту із розчином з подальшим відділенням одержаного продукту від рідини, який **відрізняється** тим, що як основу субстрату використовують просторово зшитий полімер акрилового ряду, який одержано співполімеризацією гідрофільного, гідрофобного, кислотного, основного і біфункціонального мономерів при таких концентраціях мономерів, % мас.:

10

гідрофільний мономер 2-70  
гідрофобний мономер 1-45  
кислотний мономер 0,01-10  
основний мономер 0,01-10  
біфункціональний мономер 0,001-1.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як гідрофільний мономер співполімер містить акриламід або вінілпіролідон, або гідроксіетилметакрилат.

15

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як гідрофобний мономер співполімер містить акрилонітрил або метакрилат.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як кислотний мономер співполімер містить акрилову або метакрилову, або кротонову кислоту.

20

5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як основний мономер співполімер містить аліламін або аліламіну гідрохлорид.

6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як біфункціональний мономер співполімер містить метилен-біс-акриламід або етиленглікольдиметакрилат.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що використовують співполімер у формі гранул розміром 0,05-3 мм.

25

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601