

ЛАБОРАТОРНАЯ
ТЕХНИКА

УДК 53.086+681.7: 681.7.024+666.1.054+543.4

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОФЛЮИДНЫХ ЧИПОВ ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫТЕСНЕНИЯ В ПОРИСТЫХ
СРЕДАХ

© 2024 г. И. Ш. Гарифуллин^{а, *}, О. А. Солнышкина^а,
Э. С. Батыршин^{а, b, **}

^аУфимский университет науки и технологий

Россия, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

^бООО “РН-БашНИПИнефть”

Россия, 450006, Уфа, ул. Ленина, 86/1

*e-mail: is@bgutmo.ru

**e-mail: batyrshines@bnipi.rosneft.ru

Поступила в редакцию 9.01.2024 г.

После доработки 04.06.2024 г.

Принята к публикации 06.06.2024 г.

В данной работе представлен эффективный подход к изготовлению стеклянных микрофлюидных чипов для исследования физико-химических процессов на масштабе пор при многофазном течении в пористых средах, включающий в себя описание выбора материала, способов формирования микроканалов и склейки подложек, а также изготовления оснастки для фиксации чипа и подключения к источникам флюидов. Основное преимущество предлагаемого способа связано с доступностью используемых материалов и относительной простотой изготовления. В то же время изготовленные таким образом чипы обладают хорошими механическими свойствами, высокой оптической прозрачностью и химической инертностью. В работе изучается влияние различных параметров обработки материалов при изготовлении чипов на их характеристики и свойства. Полученные результаты могут быть использованы широким кругом исследователей при разработке собственных микрофлюидных платформ на основе стеклянных чипов не только для изучения многофазной фильтрации в пористых средах, но и для проведения химических реакций и различных исследований в области биомедицины.

Ключевые слова: микрофлюидика, микрофлюидный чип, фотолитография, химическое травление, пористая среда, многофазная фильтрация

1. ВВЕДЕНИЕ

Микромодели пористых сред из оптически прозрачных материалов, которые позволяют визуализировать процессы в отдельных поровых каналах, начали применяться в

исследованиях достаточно давно [1, 2]. Такой подход к изучению фильтрации флюидов в пористых средах позволяет детально исследовать взаимосвязи между особенностями течения на масштабе пор и интегральными характеристиками среды, такими как проницаемость и др. К примеру, одна из пионерских работ в данной области посвящена изучению двухфазного течения в базовой модели пористой среды – поровом дублете [1], представляющим собой капилляр, расходящийся на два капилляра различного сечения, которые затем сходятся обратно в один [3]. Эта модель позволяет изучить влияние баланса вязких и капиллярных сил на свойства двухфазного течения в пористой среде. Кроме примитивных моделей порового пространства используются и более сложные сети микроканалов: упорядоченные [4–6], случайно распределенные [7], аналогичные поровой структуре реальных горных пород [8]. С развитием технологий микрофлюидики количество работ в данной области возросло на порядки [9, 10].

Микрофлюидика имеет дело с исследованием поведения флюидов в микроканалах с характерными размерами порядка 1–100 мкм. Особенности поведения флюидов на таких масштабах связаны с доминированием поверхностных сил. Микрофлюидные чипы представляют собой оптически прозрачные устройства, которые содержат в себе одиночные микроканалы или их сети. Основные преимущества проведения экспериментов на чипах обусловлены возможностью визуализации процессов, выбора произвольной геометрии порового пространства, изготовления любого количества чипов-двойников за разумную стоимость, а также скоростью проведения испытаний и малым расходом образцов.

Значительная доля исследований в области микрофлюидики производится на чипах из полидиметилсилоксана (ПДМС). Этот полимерный материал имеет важные для микрофлюидных приложений характеристики: оптическую прозрачность, легкость обработки, относительно низкую стоимость, биосовместимость, что делает его пригодным для применения в исследованиях биологических жидкостей и конструирования “органов на чипе” [11, 12]. В основном изготовление чипов из ПДМС осуществляется с использованием подхода репликации. В этом случае мастер-форма микро- или наноструктуры с хорошей геометрией каналов изготавливается один раз с применением литографии и фотошаблонов. Последующая заливка мастер-формы полимером позволяет создавать дубликаты чипов. Также изготовление мастер-форм возможно за счет электронно-лучевой обработки поверхности, что дает возможность изготовить рисунок без применения фотошаблона [13]. Отметим, что в этом случае требуется высокотехнологичное дорогостоящее оборудование. Основным недостатком ПДМС связан с ограничениями в использовании рабочих реагентов [14]. В последнее время активно развивается изготовление чипов с применением аддитивных технологий с использованием таких методов, как стереолитография (SLA) и цифровая обработка светом

(DLP), где в качестве материала используется фотоотверждаемая смола [15]. Недостатками являются ограничения в количестве доступных материалов и в размерах микроканалов – пространственное разрешение принтеров составляет десятки микрон. Для формирования микроструктуры в стекле или кремнии используется анизотропное реактивное ионное травление (RIE) или глубокое реактивное ионное травление. Стеклянные или кремневые чипы, изготовленные данными методами, имеют хорошую геометрию микроканалов, позволяют работать с агрессивными химическими реагентами, а механическая прочность материалов дает возможность проводить исследования в больших диапазонах давления. Создание таких чипов является многостадийным длительным процессом, требует участия высококвалифицированного персонала и использования дорогостоящего оборудования. Также для изготовления микроструктур на стекле или кремнии существует классический метод – травление в растворе плавиковой кислоты (HF), который достаточно прост и имеет относительно низкую стоимость. К его недостаткам можно отнести изотропный характер травления, что не позволяет обеспечить прямоугольный профиль сечения микроканалов. Кроме того, есть ограничения по глубине травления, связанные как со стойкостью фоторезистов в кислотном растворе, так и с пассивацией поверхности травления продуктами реакции.

Большинство приложений микромоделей для геологических пористых сред ориентировано на визуализацию поведения потока жидкости и взаимодействия жидкости и твердой фазы на макроуровне и в масштабе пор. Микромодель можно использовать в качестве визуального инструмента для понимания поведения поверхности жидкости, взаимодействия жидкости и твердого тела и поведения мениска жидкости от макромасштаба до микромасштаба в статических и динамических условиях. В отличие от тестов на макромасштабе с помощью микрофлюидных чипов можно обнаружить некоторые малозаметные механизмы, такие как изменение смачиваемости. Кроме того, наблюдение за конкуренцией между капиллярными и вязкими силами в масштабе пор является важным фактором при разработке операции увеличения нефтеотдачи, чего нельзя увидеть в экспериментах на макроуровне. Считается, что визуализация добытой остаточной нефти всегда является проблемой в фильтрационных экспериментах на керне (требование компьютерной томографии), и с помощью микрофлюидных платформ эта проблема может быть частично решена [16].

Современные методы визуализации и контроля потоков в микроканалах позволяют моделировать в чипах различные режимы многофазных течений в пористых средах. Важное практическое приложение такого подхода направлено на моделирование процессов в нефтегазонасыщенных горных породах. Значительные усилия исследователей в данной

области направлены на адаптацию микрофлюидных технологий для решения задачи подбора оптимальных агентов воздействия на продуктивный пласт для условий конкретных объектов разработки. Так, например, в работах [17, 18] микрофлюидные чипы применяют для оптимизации состава поверхностно-активных веществ (ПАВ). В то же время на текущий момент не существует общепринятой методологии подобных экспериментов, рекомендаций по выбору материалов и методики изготовления чипов, построения структуры порового пространства и т.д.

Основной новизной и отличительной особенностью данной статьи является то, что в настоящей работе структурирован собственный опыт, связанный с изготовлением микрофлюидной платформы на основе стеклянных чипов, а также подробно описаны оптимальные технологические решения, не требующие дорогостоящего оборудования. Последовательно изложен материал об изготовлении микрофлюидных чипов, определении их характеристик и свойств, а также результат применения изготовленных чипов для изучения процессов вытеснения нефти в пористых средах.

2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ МИКРОФЛЮИДНЫХ ЧИПОВ

2.1. Материалы

Визуализация процессов в микроканалах с использованием методов оптической микроскопии лежит в основе большинства экспериментальных подходов микрофлюидики. По этой причине микрофлюидные чипы изготавливаются из оптически прозрачных материалов: полидиметилсилоксана [19], поликарбоната (ПК), полимеров для 3D-печати [20, 21], стекла [22]. Наибольшую популярность получили чипы из ПДМС, поскольку их стоимость относительно низка и они просты в изготовлении. Чипы из ПДМС наиболее часто используются для исследований в биологии, медицине и пищевой промышленности. Однако для задач с использованием углеводов и агрессивных химических реагентов (растворителей, щелочей и т.д.) наиболее подходящим материалом является минеральное стекло [22]. Кроме полностью стеклянных чипов получили распространение чипы со структурой стекло-кремний-стекло [23]. Данные материалы обладают хорошими механическими свойствами, исключают деформации стенок при течении жидкости, высокой оптической прозрачностью, химической стойкостью и возможностью различных модификаций свойств поверхности, например смачиваемостью. В настоящей работе для изготовления чипов использовалось обычное предметное стекло для микроскопов марки СП-2-ЛЮКС (Россия).

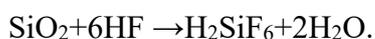
2.2. Литография

Существует множество методов для формирования микроструктуры в стеклянной подложке: мокрое (химическое) травление [24, 25], сухое травление [26, 27] или механическая обработка [28]. В нашей работе для получения микроструктуры применялся метод фотолитографии с мокрым травлением. Поверхность стеклянных подложек размерами 50 × 25 мм² последовательно промывалась в растворе NaOH и этанола в соотношении 1:5 [29] в течение 30 мин, затем в деионизированной воде (MilliQ, Millipore Corp.), ацетоне (ООО “Протон”, Россия), изопропиловом спирте (ООО “Протон”, Россия) в течение 10 мин с использованием ультразвуковой ванны. После этого подложки высушивались в конвекционной печи при температуре 120°C в течение 40 мин.

Формирование микроструктуры осуществлялось с использованием фотошаблона (рис. 1а) в несколько этапов. На поверхность очищенной подложки (рис. 1б) последовательно наносились слои усилителя адгезии СИЛ-А-01 и фоторезиста ФП-3515 (ФРАСТ-М, Россия) с помощью центрифуги Spin150 (sps-europe, USA) для нанесения тонких пленок (рис. 1в). После высыхания фоторезиста проводилось экспонирование через фотошаблон (рис. 1г), который определял геометрию порового пространства чипа. Затем осуществляется проявка фоторезиста (рис. 1д), дублирование и травление подложки в растворе плавиковой кислоты (рис. 1е). После травления фоторезист удалялся специальным смывателем (СПР-01Ф) (рис. 1ж).

Рис. 1. Процесс формирования микроструктуры в стеклянной подложке: а – фотошаблон; б – чистая стеклянная поверхность (1 – стекло); в – заготовка микрочипа (2 – фоторезист, 3 – усилитель адгезии); г – экспонирование фоторезиста через фотошаблон (4 – УФ-излучение, 5 – фотошаблон); д – проявление фоторезиста; е – травление подложки; ж – снятие слоя фоторезиста.

Химическое травление стекла в водном растворе HF описывается реакцией



Обычно в раствор плавиковой кислоты добавляется фторид аммония NH₄F, который, хотя и замедляет травление, улучшает его качество за счет уменьшения шероховатости вытравливаемой поверхности [30]. Кроме того, иногда в раствор для травления добавляют соляную кислоту HCl для растворения продуктов травления стекла [30]. При приготовлении рабочего раствора для травления предварительно создавался буферный раствор: в 60 мл деионизированной воды добавлялись 40 г NH₄F и 10 мл 49%-ого раствора HF. Далее буферный раствор разбавлялся водой в различных концентрациях. Травление проводилось в пластиковом контейнере при непрерывном помешивании магнитной мешалкой. Для оптимизации режима травления варьировались концентрация раствора и время травления.

В результате этих операций на поверхности стеклянной подложки образовывалась система микроканалов, соответствующая рисунку на фотошаблоне. Таким образом, метод позволяет сформировать поровую сеть с произвольной заданной геометрией, является относительно простой, дешевой технологией, имеет высокую скорость травления (2 нм/с при 25°C) [24].

2.3. Сверление

Для сверления сквозных отверстий в стеклянных микрофлюидных чипах используются следующие технологии: лазерная обработка [29], электроэрозионная обработка [31] и механическое сверление [32]. Последний метод наиболее прост в реализации, является самым распространенным. Именно он использовался в настоящей работе. Главной проблемой при таком методе сверления является высокая вероятность образования сколов стекла у границ отверстия, особенно на выходе (рис. 2а). Для предотвращения подобных сколов используются различные подходы [33]. Например, под обрабатываемую стеклянную пластину часто подкладывается такая же пластина, обеспечивая плотный прижим. Дополнительно пространство между ними заполняется жидкостью (водой) [33], что позволяет проводить более качественное сверление (рис. 2б). Отверстия для подачи и отвода из чипа жидкостей высверливались в ответных подложках, которые не содержали микроканалы. Сверление проводилось на высокоточном микрофрезерном станке MF70 (Proxxon) алмазной фрезой диаметром 0.4 мм при скорости вращения 5000 об/мин со скоростью подачи 0.5 мм/мин. Охлаждение осуществлялось непрерывной подачей воды в зону сверления.

Рис. 2. Выходные отверстия на поверхности стекла при воздушном зазоре (а), при использовании жидкости (б).

2.4. Склеивание

Среди различных способов герметичного склеивания стеклянных подложек при изготовлении чипов можно выделить следующие методы: термическое склеивание (спекание) [34], анодное склеивание [35], использование адгезивного слоя [36]. Каждый из них обладает своими преимуществами и недостатками. Однако можно выделить характерную для всех этих методов трудоемкость процесса и требовательность к качеству воспроизводства процедур. Наиболее простой, но в то же время очень эффективный метод, описанный в работе [37], основан на активации поверхности стекла после обработки в растворе детергента. После

обработки склеиваемые подложки промываются в воде, прижимаются друг к другу через водную прослойку с помощью зажимов и высушиваются в течение 24 ч при комнатной температуре. Склейка происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса. В настоящей работе для подготовки поверхностей к этому процессу использовался детергент RBS 35 Concentrate (Fluka Analytical). Обработка поверхности проводилась в растворах с различной концентрацией и в течение различных промежутков времени. По результатам тестирования чипов был выбран оптимальный режим обработки поверхности.

2.5. Определение характеристик чипов

Первичная оценка качества склеивания проводилась визуально. Образование не склеенных областей (рис. 3а) возможно при попадании микрочастиц в пространство между стеклянными пластинами или вследствие наличия дефектов пластин. Кроме того, было обнаружено, что некоторые марки предметных стекол обладают недостаточно плоской поверхностью. Этот факт не позволяет при склейке привести их поверхности к плотному контакту, достаточному для склеивания. Если причиной плохого склеивания были микрочастицы, то стеклянные пластины разъединялись с помощью острого лезвия, заново промывались в детергенте и повторно склеивались.

Рис. 3. Микрофлюидный чип с дефектом склейки (а), без дефектов (б).

После успешной склейки (рис. 3б) проводилась оценка высоты микроканалов при помощи спектрофотометра HR2000+CG-UV-NIR (Ocean Optics, USA). В результате была получена сравнительная зависимость глубины травления стекла от времени воздействия кислотного раствора с различной концентрацией (рис. 4). Из графика видно, что для 10%-ого раствора при травлении в течение 15 мин и 20 мин глубина травления одинакова. Вероятнее всего это связано с тем, что после 15-й минуты слой нерастворимых продуктов реакции приводит к существенному снижению скорости травления. При увеличении времени травления ухудшается адгезия фоторезиста с подложкой, это приводит к неконтролируемому травлению поверхности подложки под фоторезистом. По результатам экспериментов были выбраны оптимальный состав и режим травления: 5-процентный раствор, травление в течение 15 мин. На рис. 5 показано поперечное сечение канала, полученное на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Хорошо видно, что глубина канала однородна по всей ширине, а боковые стенки наклонены к плоскости канала под близким к 45° углом, обусловленным тем, что травление происходит изотропно, т.е. часть стеклянной подложки вытравливается под слоем фоторезиста.

Рис. 4. Зависимость глубины травления от времени при травлении в 10- и 5-процентном буферных растворах HF.

Рис. 5. РЭМ-изображение поперечного сечения микроструктуры.

Для оценки прочности склеивания микрофлюидного чипа была собрана экспериментальная установка, состоящая из воздушного компрессора и контроллера давления. Прочность склеивания стеклянных подложек оценивалась путем прикладывания давления воздуха к одному из входных каналов, при этом все остальные были заблокированы. Микрофлюидный чип помещался в емкость, наполненную водой, для наглядной регистрации утечки воздуха. Давление постепенно повышалось с шагом 50 кПа каждые 2 минуты, когда оно становилось достаточно высоким, чтобы разрушить соединение стекла, в чашке с водой наблюдалась утечка воздуха. Его значение-непосредственно перед утечкой определялось как характеристика прочности склейки. Тестирование проводилось при давлениях до 700 кПа. Стабильность чипа в указанном диапазоне достаточна для проведения микрофлюидных экспериментов с использованием типичного микрофлюидного оборудования. На рис. 6 представлены результаты экспериментов по оценке влияния времени активации поверхности стеклянных пластин и концентрации детергента на прочность склейки. В ходе испытаний чипы, обработанные в чистой воде (концентрация детергента 0%) при времени обработки 30 мин и 2-процентном растворе при времени обработки 10 и 20 мин, расклеились, достигнув давления 600 и 700 кПа. Однако чипы, склеенные в 2-процентном растворе при времени обработки 30 мин и 5-процентном растворе при времени обработки 10 мин, 20 мин и 30 мин, достигнув давления в 700 кПа, не расклеились. По результатам экспериментов были выбраны оптимальная концентрация (5%) и продолжительность обработки (15 мин).

Рис. 6. Характеристики прочности чипов.

3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОФЛЮИДНОЙ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЫТЕСНЕНИЯ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Установка для исследования микрофлюидных потоков собрана на базе оптического микроскопа Olympus IX-71 (Olympus, Japan) (рис. 7), сопряженного с камерой Infinity 2 (Lumenera, USA). Управление потоками в микрофлюидном чипе проводилось с помощью контроллера давления VSO-BT (Parker, USA) и шприцевого насоса 200-CE (Cole

Parmer, USA). Потоки жидкостей в микрофлюидном чипе могут стимулироваться как при постоянном перепаде давления с помощью контролера давления, так и при постоянном объемном расходе с помощью шприцевого насоса. Также на рис. 7 показаны емкости для сбора флюидов, вытесняемых из чипа.

Рис. 7. Схема экспериментальной установки для изучения вытеснения в пористых средах.

Поскольку эксперимент с вытеснением связан с последовательным прокачиванием различных жидкостей, удобнее сделать несколько входов и выходов для того, чтобы исключить перемешивание жидкостей вне микрофлюидного чипа. Для подключения чипа к источникам жидкостей в САД-системе был спроектирован и распечатан на 3D-принтере с использованием жесткого пластика PLA специальный держатель (рис. 8), который размещался на столике оптического микроскопа. Для подключения чипов к источникам жидкостей использовались стандартные микрофлюидные соединители. Данный держатель позволяет работать с неагрессивными реагентами.

Рис. 8. Держатель микрофлюидных чипов.

Эксперименты с вытеснением проводились с использованием микрофлюидных чипов, структура которого имела вид пор, распределенных в узлах регулярной решетки и соединенных между собой каналами (рис. 9). Диаметр всех пор составлял 80 мкм, а ширина каналов менялась равновероятно от 30 до 50 мкм. Высота всех микроканалов и пор была одинаковой и составляла 6 мкм. Кроме поровой сети в чипе имелись подводящий и отводящий микроканалы, а также дополнительные микроканалы, предназначенные для удобства организации процессов заполнения чипа и проведения вытеснения.

Рис. 9. Структура порового пространства чипа: **а** – общий вид; **б** – поросетевая структура.

Эксперименты выполнялись с использованием чистого углеводорода-гептана (ООО “Протон”, Россия). В качестве агентов вытеснения использовался 4% (масс.) водный раствор NaCl (ОАО “МЗХР”, Россия). Все водные растворы окрашивались добавлением бромфенолового синего в концентрации 0.2% для контрастирования водной и углеводородной фазой в процессе вытеснения. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Основной целью была сравнительная оценка эффективности вытеснения углеводородов водным раствором при изменении смачиваемости микроструктуры. Изменение смачиваемости порового пространства чипов достигалось за счет силанизации поверхности. В

чистый чип закачивался 2-процентный раствор диметилхлорсилана в толуоле, который выдерживался в течение 5–10 минут, после этого микро модель промывалась метанолом для удаления излишков силанизирующей жидкости и высушивалась в конвекционной печи при 100°C в течение 1 часа. Поскольку вся структура чипа не помещалась в поле зрения микроскопа, конечное изображение сети сшивалось из отдельных изображений различных участков сети микроканалов. Сшитые панорамы изображения обрабатывались и анализировались с помощью программы ImageJ [33]. Окрашивание водной фазы позволяло определять распределение фаз в чипе в произвольный момент времени. Количественные характеристики динамики флюидов в чипе позволяют сравнивать эффективность вытеснения углеводов различными вытесняющими агентами.

На рис. 10 приведены результаты экспериментов по вытеснению гептана водой в микрофлюидных чипах с гидрофильной (рис. 10а) и гидрофобной (рис. 10б) смачиваемостью поверхности каналов. Темные области на изображениях соответствуют водной фазе, а светлые – углеводородной. Остаточная насыщенность углеводородом гидрофильного чипа имеет величину менее 8.5% (см. рис. 10а), т.е. вода почти полностью вытесняет гептан. В случае гидрофобного чипа результат выглядит иначе. После вытеснения в пористой среде остаются большие кластеры углеводородной фазы, которые были удержаны за счет действия капиллярных сил. Уточним, что капиллярные силы в данном случае препятствуют вытеснению углеводорода. Остаточная доля углеводорода составила около 20%.

Рис. 10. Результаты вытеснения гептана водой в чипах с гидрофильной (а) и гидрофобной (б) смачиваемостью.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе последовательно и детально описан метод изготовления стеклянных микрофлюидных чипов, включающий в себя предварительную подготовку и очистку поверхности подложек, травление в растворе плавиковой кислоты через фоторезистивную маску, сверление отверстий и склейку подложек. На каждом этапе обсуждаются возможные проблемы и рекомендации для их устранения. Показана зависимость глубины протравленных каналов от параметров режима травления. Сделан сравнительный анализ зависимости прочности склейки чипов от условий предварительной очистки поверхности подложек. Продемонстрирован простой способ изготовления держателя чипа, который обеспечивает подключение чипа к источникам флюидов. В заключительной части работы приведен пример использования микрофлюидных чипов для изучения несмешивающегося вытеснения

жидкостей в пористых средах. Подобный класс задач является ключевым при подборе реагентов для мобилизации остаточной нефти. Предлагаемый подход к разработке микрофлюидных решений может быть использован не только для детального исследования механизмов вытеснения на масштабе отдельных пор и выработки методик экспресс-подбора эффективных агентов вытеснения, но и для создания микрофлюидных платформ для различных тест-систем и биосенсоров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-79-10212.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Walter R., Paul A.* // *Circular*. 1956. V. 224. P. 32–38.
2. *Ахметов А.Т., Нигматулин Р.И., Федоров К.М.* // Доклады Академии наук СССР. 1987. Т. 293, № 3. С. 558.
3. *Zamula Yu.S., Batyrshin E.S., Latypova R.R., Abramova O.A., Pityuk Yu.A.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1421. P. 012052.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1421/1/012052>
4. *Sedaghat M., Mohammadzadeh O., Kord S., Chatzis I.* // *Can. J. Chem. Eng.* 2016. V. 94. Iss. 4. P. 779. <https://doi.org/10.1002/cjce.22445>
5. *Batyrshin E.S., Solnyshkina O.A., Pityuk Yu. A.* // *Technical Physics*. 2021. V. 66. Iss. 4. P. 543.
<https://doi.org/10.1134/S1063784221040034>
6. *Solnyshkina O.A., Batyrshin E.S., Pityuk Yu. A.* // *Fluid Dynamics*. 2021. V. 56. Iss. 4. P. 451.
<https://doi.org/10.1134/S001546282104011X>
7. *Weipeng Y., Jun L., Bing W., Haiyang Y., Tianbo L.* // *ACS Omega*. 2021. V. 6. Iss. 9. P. 6064.
8. *Xiaosen S., Yingrui B., Jinsheng S., Changyin D.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. V. 580. P. 123679. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123679>
9. *Fani M., Pourafshary P., Mostaghimi P., Mosavat N.* // *Fuel*. 2022. V. 315. P. 123225.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123225>
10. *Esfandiarian A.* // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 385. P. 122331.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122331>
11. *Leung C. M., de Haan P., Ronaldson-Bouchard K., Kim G. A., Ko J., Rho H. S., Chen Z., Habibovic P., Jeon N.L. Takayama S., Shuler M.L., Vunjak-Novakovic G., Frey O., Verpoorte E., Toh Y.C.* // *Nat Rev Methods Primers*. 2022. V. 2. Iss. 1.
<https://doi.org/10.1038/s43586-022-00118-6>

12. *Fani M., Pourafshary P., Mostaghimi P., Mosavat N.* // *Fuel*. 2022. V. 315. P. 123225.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123225>
13. *Nicolas W. J., Jensen G. J., Meyerowitz E. M.* // *Bio-protocol*. 2022. V. 12. Iss. 23.
<https://doi.org/10.21769/BioProtoc.4559>
14. *Lee J. N., Park C., Whitesides G. M.* // *Analytical chemistry*. 2003. V. 75. Iss. 23. P. 6544.
15. *Beckwith A. L., Borenstein J. T., Velásquez-García L. F.* // *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2018. V. 27. Iss. 6. P. 1009. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2018.2869327>
16. *Jing W., Fu S., Zhang L., Li A., Ren X., Chao X., Gao Z.* // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021. V. 196. P. 107999. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107999>
17. *Yang W., Lu J., Wei B., Yu H., Liang T.* // *ACS omega*. 2021. V. 6. Iss. 9. P. 6064.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05750>
18. *Qin S., Ou G., Wang B., Li Z., Hu R., Li Y., Yang Y.* // *Chinese Chemical Letters*. 2022. V. 33. Iss. 2. P. 987. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.07.045>
19. *Quero R. F., de Castro Costa B. M., da Silva J. A. F., de Jesus D. P.* // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022. V. 365. P. 131959. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131959>
20. *Amini A., Guijt R. M., Themelis T., De Vos J., Eeltink S.* // *Journal of Chromatography A*. 2023. V. 1692. P. 463842. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463842>
21. *Aralekallu S., Boddula R., Singh V.* // *Materials & Design*. 2023. V. 225. P. 111517.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111517>
22. *Qi Z., Xu L., Xu Y., Zhong J., Abedini A., Cheng X., Sinton D.* // *Lab on a Chip*. 2018. V. 18. Iss. 24. P. 3872. <https://doi.org/10.1039/C8LC01109E>
23. *Hu L., Wang H., Xue Y., Shi F., Chen S.* // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2018. V. 28. Iss. 4. P. 045003. <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aaa878>
24. *Shubhava, Jayarama A., Kannarpady G. K., Kale S., Prabhu S., Pinto R.* // *Materials Today: Proceedings*. 2022. V. 55. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.110>
25. *Park J. H., Lee N. E., Lee J., Park J. S., Park H. D.* // *Microelectronic engineering*. 2005. V. 82. Iss. 2. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2005.07.006>
26. *Weigel C., Brokmann U., Hofmann M., Behrens A., Rädlein, E., Hoffmann, M., Strehle S., Sinzinger S.* // *Journal of Optical Microsystems*. 2021. V. 1. № 4. P. 040901.
<https://doi.org/10.1117/1.JOM.1.4.040901>
27. *Tseng S. F., Chen M. F., Hsiao W. T., Huang C. Y., Yang C. H., Chen Y. S.* // *Optics and Lasers in Engineering*. 2014. V. 57. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2013.11.011>
28. *Shugar G., Ballinger J.* *Chemical Technicians' Ready Reference Handbook*. New York: McGraw-Hill, 1996.

29. *Iliescu C., Jing J., Tay F. E., Miao J., Sun T.* // Surface and Coatings Technology. 2005. V. 198. Iss. 1–3. P. 314. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.094>
30. *Jain A., Singh B., Shrivastava Y.* // Composites Part B: Engineering. 2019. V. 176. P. 107294. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107294>
31. *Arab J., Dixit P.* // Journal of Manufacturing Processes. 2022. V. 78. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.03.052>
32. *Park B. J., Choi Y. J., Chu C. N.* // CIRP Annals. 2002. V. 51. Iss. 1. P. 347. [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)61533-9](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)61533-9)
33. *Akiyama Y., Morishima K., Kogi A., Kikutani Y., Tokeshi M., Kitamori T.* // Electrophoresis. 2007. V. 28. Iss. 6. P. 994. <https://doi.org/10.1002/elps.200600437>
34. *Berthold A., Nicola, L., Sarro P. M., Vellekoop M. J.* // Sensors and Actuators A: Physical. 2000. V. 82. Iss. 1–3. P. 224. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(99\)00376-3](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(99)00376-3)
35. *Iliescu C., Poenar D. P., Carp M., Loe F. C.* // Sensors and Actuators B: Chemical. 2007. V. 123. Iss. 1. P. 168. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.08.009>
36. *Funano S. I., Ota N., Tanaka Y.* // Lab on a Chip. 2021. V. 21. Iss. 11. P. 2244. <https://doi.org/10.1039/D1LC00058F>
37. *Rasband W.S.* ImageJ. U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997-2018. <https://imagej.net/ij/>

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

- Рис. 1.** Процесс формирования микроструктуры в стеклянной подложке: **а** – фотошаблон; **б** – чистая стеклянная поверхность (*1* – стекло); **в** – заготовка микрочипа (*2* – фоторезист, *3* – усилитель адгезии); **г** – экспонирование фоторезиста через фотошаблон (*4* – УФ-излучение, *5* – фотошаблон); **д** – проявление фоторезиста; **е** – травление подложки; **ж** – снятие слоя фоторезиста.
- Рис. 2.** Выходные отверстия на поверхности стекла при воздушном зазоре (**а**), при использовании жидкости (**б**).
- Рис. 3.** Микрофлюидный чип с дефектом склейки (**а**), без дефектов (**б**).
- Рис. 4.** Зависимость глубины травления от времени при травлении в 10- и 5-процентных буферных растворах HF.
- Рис. 5.** РЭМ-изображение поперечного сечения микроструктуры.
- Рис. 6.** Характеристики прочности чипов.
- Рис. 7.** Схема экспериментальной установки для изучения вытеснения в пористых средах.
- Рис. 8.** Держатель микрофлюидных чипов.
- Рис. 9.** Структура порового пространства чипа: **а** – общий вид; **б** – поросетевая структура.
- Рис. 10.** Результаты вытеснения гептана водой в чипах с гидрофильной (**а**) и гидрофобной (**б**) смачиваемостью.

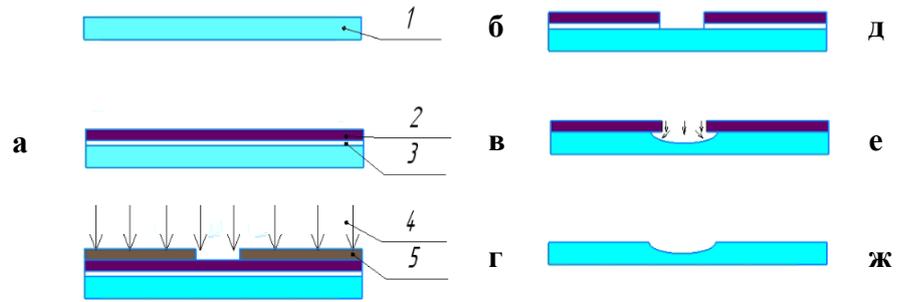
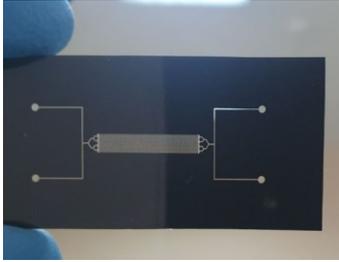


Рис. 1

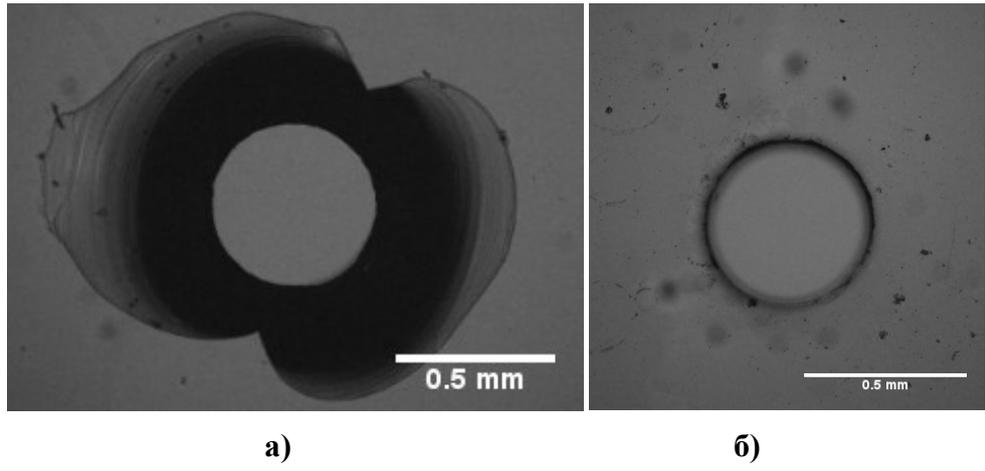
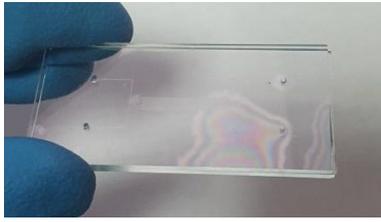
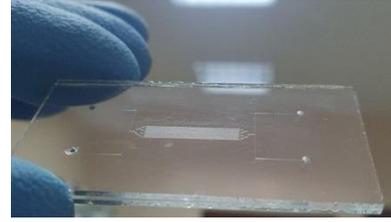


Рис. 2



а)



б)

Рис. 3

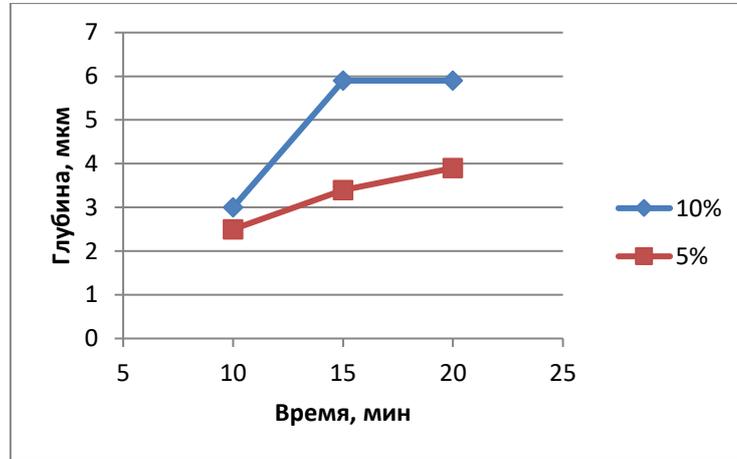


Рис. 4

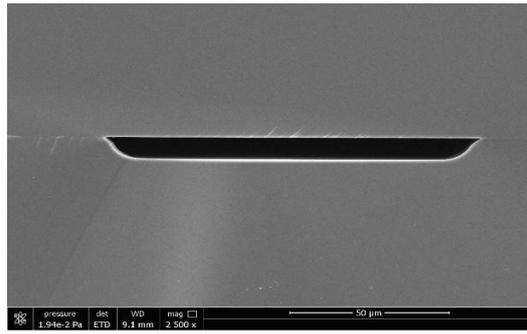


Рис. 5

		Концентрация, %		
		0	2	5
Время, мин	10		7 атм 40 мин	7 атм >12 ч
	20		6 атм 36 мин	7 атм >12 ч
	30	5.5 атм 18 мин	7 атм >12 ч	7 атм >12 ч

Рис. 6

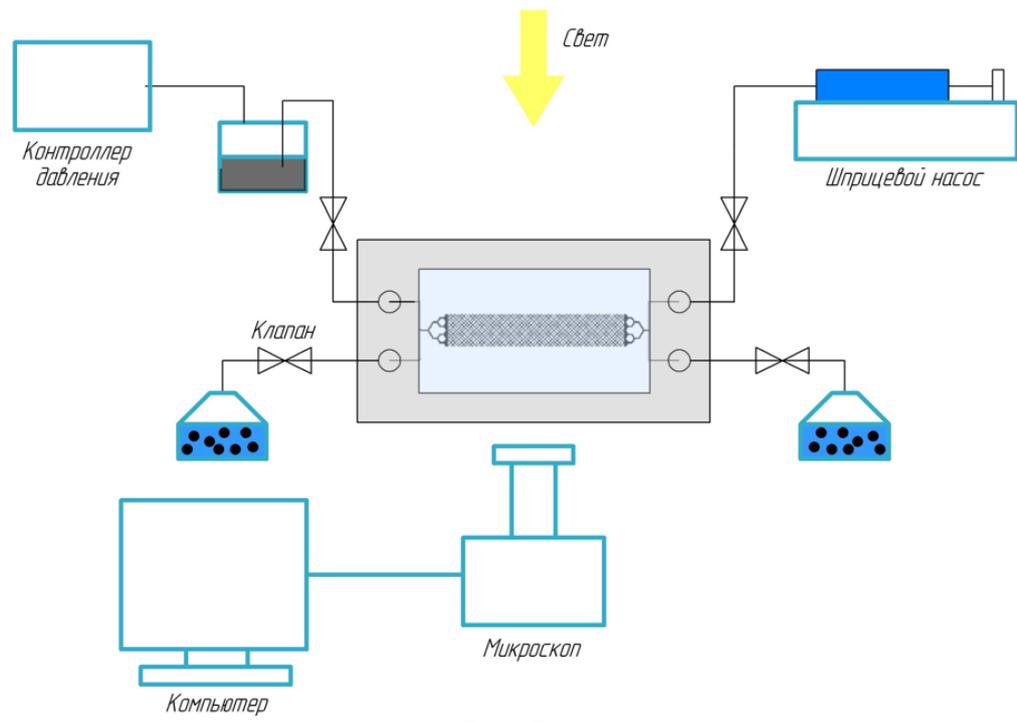


Рис. 7

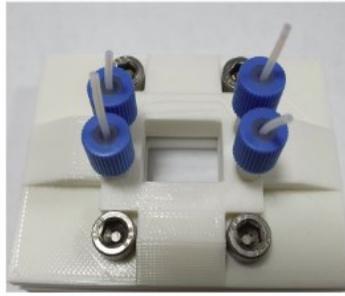
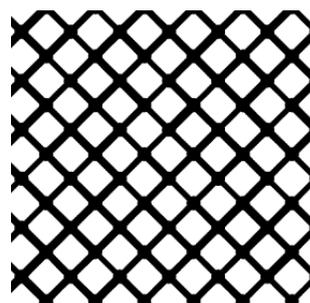


Рис. 8



a)



б)

Рис. 9

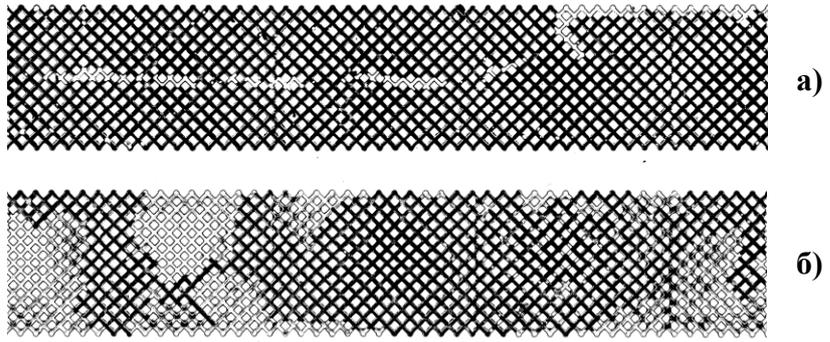


Рис. 10

Для связи с автором:

Гарифуллин Искандар Шамилович
E-mail: is@bgutmo.ru
Тел.: 8-937-336-64-82 (моб.)

Батыршин Эдуард Сафаргалиевич
E-mail: batyrshines@bnipi.rosneft.ru
E-mail: batyrshine@mail.ru
Тел.: 8-987-499-88-74

Солнышкина Ольга Александровна
E-mail: olgasolnyshkina@gmail.com
Тел.: 8-917-385-01-53 (моб.)

В помощь переводчику:

~~FABRICATION OF GLASS MICROFLUIDIC CHIPS FOR THE STUDY OF
DISPLACEMENT PROCESSES IN POROUS MEDIA~~

~~I. Sh. Garifullin^{a, *}, O. A. Solnyshkina^a, E. S. Batyrshin^{a, b, **}.~~

~~^aUfa University of Science and Technology~~

~~Russia, 450076, Ufa, Zaki Validi str., 32~~

~~^bLLC "RN-BashNIPIneft"~~

~~Russia, 450006, Ufa, Lenina str., 86/1~~

~~*e-mail: is@bgutmo.ru~~

~~**e-mail: batyrshines@bnipi.rosneft.ru~~

~~This paper presents an effective approach to the fabrication of glass microfluidic chips for the study of physical and chemical processes at the pore scale during multiphase flow in porous media, including the description of material selection, methods of microchannel formation and substrate bonding, as well as the fabrication of tooling for chip fixation and connection to fluid sources. The main advantage of the proposed method is related to the availability of the materials used and relative ease of fabrication. At the same time, the chips produced in this way have good mechanical properties, high optical transparency, and chemical inertness. The paper studies the influence of different material processing parameters during chip fabrication on their characteristics and properties. The described experience of the authors can be used by a wide range of researchers in developing their own microfluidic platforms based on glass chips not only for studying multiphase filtration in porous media, but also for chemical reactions and various studies in the field of biomedicine.~~

~~**Keywords:** microfluidics, microfluidic chip, photolithography, chemical etching, porous media, multiphase filtration~~

~~ЛИТЕРАТУРА~~

~~1. Walter R., Paul A. // Circular. 1956. V. 224. P. 32–38.~~

~~3. Zamula Yu.S., Batyrshin E.S., Latypova R.R., Abramova O.A., Pityuk Yu.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1421. P. 012052. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1421/1/012052>~~

4. Sedaghat M., Mohammadzadeh O., Kord S., Chatzis I. // *Can. J. Chem. Eng.* 2016. V. 94. Iss. 4. P. 779. <https://doi.org/10.1002/cjce.22445>
5. Batyrshin E.S., Solnyshkina O.A., Pityuk Yu. A. // *Technical Physics.* 2021. V. 66. Iss. 4. P. 543. <https://doi.org/10.1134/S1063784221040034>
6. Solnyshkina O.A., Batyrshin E.S., Pityuk Yu. A. // *Fluid Dynamics.* 2021. V. 56. Iss. 4. P. 451. <https://doi.org/10.1134/S001546282104011X>
7. Weipeng Y., Jun L., Bing W., Haiyang Y., Tianbo L. // *ACS Omega.* 2021. V. 6. Iss. 9. P. 6064.
8. Xiaosen S., Yingrui B., Jinsheng S., Changyin D. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2019. V. 580. P. 123679. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123679>
9. Fani M., Pourafshary P., Mostaghimi P., Mosavat N. // *Fuel.* 2022. V. 315. P. 123225. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123225>
10. Esfandiarian A. // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 385. P. 122331. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122331>
11. Leung C. M., de Haan P., Ronaldson-Bouchard K., Kim G. A., Ko J., Rho H. S., Chen Z., Habibovic P., Jeon N.L., Takayama S., Shuler M.L., Vunjak-Novakovic G., Frey O., Verpoorte E., Toh Y.C. // *Nat Rev Methods Primers.* 2022. V. 2. Iss. 1. <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00118-6>
12. Fani M., Pourafshary P., Mostaghimi P., Mosavat N. // *Fuel.* 2022. V. 315. P. 123225. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123225>
13. Nicolas W. J., Jensen G. J., Meyerowitz E. M. // *Bio-protocol.* 2022. V. 12. Iss. 23. <https://doi.org/10.21769/BioProtoc.4559>
14. Lee J. N., Park C., Whitesides G. M. // *Analytical chemistry.* 2003. V. 75. Iss. 23. P. 6544.
15. Beckwith A. L., Borenstein J. T., Velásquez-García L. F. // *Journal of Microelectromechanical Systems.* 2018. V. 27. Iss. 6. P. 1009. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2018.2869327>
16. Jing W., Fu S., Zhang L., Li A., Ren X., Chao X., Gao Z. // *Journal of Petroleum Science and Engineering.* 2021. V. 196. P. 107999. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107999>
17. Yang W., Lu J., Wei B., Yu H., Liang T. // *ACS omega.* 2021. V. 6. Iss. 9. P. 6064. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05750>
18. Qin S., Ou G., Wang B., Li Z., Hu R., Li Y., Yang Y. // *Chinese Chemical Letters.* 2022. V. 33. Iss. 2. P. 987. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.07.045>
19. Quero R. F., de Castro Costa B. M., da Silva J. A. F., de Jesus D. P. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2022. V. 365. P. 131959. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131959>
20. Amini A., Guijt R. M., Themelis T., De Vos J., Eeltink S. // *Journal of Chromatography A.* 2023. V. 1692. P. 463842. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463842>
21. Aralekallu S., Boddula R., Singh V. // *Materials & Design.* 2023. V. 225. P. 111517. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111517>
22. Qi Z., Xu L., Xu Y., Zhong J., Abedini A., Cheng X., Sinton D. // *Lab on a Chip.* 2018. V. 18. Iss. 24. P. 3872. <https://doi.org/10.1039/C8LC01109E>
23. Hu L., Wang H., Xue Y., Shi F., Chen S. // *Journal of Micromechanics and Microengineering.* 2018. V. 28. Iss. 4. P. 045003. <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aaa878>
24. Shubhava, Jayarama A., Kannarpady G. K., Kale S., Prabhu S., Pinto R. // *Materials Today: Proceedings.* 2022. V. 55. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.110>
25. Park J. H., Lee N. E., Lee J., Park J. S., Park H. D. // *Microelectronic engineering.* 2005. V. 82. Iss. 2. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2005.07.006>
26. Weigel C., Brokmann U., Hofmann M., Behrens A., Rädlein, E., Hoffmann, M., Strehle S., Sinzinger S. // *Journal of Optical Microsystems.* 2021. V. 1. № 4. P. 040901. <https://doi.org/10.1117/1.JOM.1.4.040901>
27. Tseng S. F., Chen M. F., Hsiao W. T., Huang C. Y., Yang C. H., Chen Y. S. // *Optics and Lasers in Engineering.* 2014. V. 57. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2013.11.011>
28. Shugar G., Ballinger J. *Chemical Technicians' Ready Reference Handbook.* New York: McGraw-Hill, 1996.

29. ~~Iliescu C., Jing J., Tay F. E., Miao J., Sun T. // Surface and Coatings Technology. 2005. V. 198. Iss. 1-3. P. 314. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.094>~~
30. ~~Jain A., Singh B., Shrivastava Y. // Composites Part B: Engineering. 2019. V. 176. P. 107294. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107294>~~
31. ~~Arab J., Dixit P. // Journal of Manufacturing Processes. 2022. V. 78. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.03.052>~~
32. ~~Park B. J., Choi Y. J., Chu C. N. // CIRP Annals. 2002. V. 51. Iss. 1. P. 347. [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)61533-9](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)61533-9)~~
33. ~~Akiyama Y., Morishima K., Kogi A., Kikutani Y., Tokeshi M., Kitamori T. // Electrophoresis. 2007. V. 28. Iss. 6. P. 994. <https://doi.org/10.1002/elps.200600437>~~
34. ~~Berthold A., Nicola, L., Sarro P. M., Vellekoop M. J. // Sensors and Actuators A: Physical. 2000. V. 82. Iss. 1-3. P. 224. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(99\)00376-3](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(99)00376-3)~~
35. ~~Iliescu C., Poenar D. P., Carp M., Loe F. C. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2007. V. 123. Iss. 1. P. 168. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.08.009>~~
36. ~~Funano S. I., Ota N., Tanaka Y. // Lab on a Chip. 2021. V. 21. Iss. 11. P. 2244. <https://doi.org/10.1039/D1LC00058F>~~
37. ~~Rasband W.S. ImageJ. U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997-2018. <https://imagej.net/ij/>~~