伸長流動場を用いたナノ繊維配向に与える流路形状効果*

Effect of Flow Channel Configuration on Nano Fibril Alignment by Elongational Flow

福 森 賢**
FUKUMORI Satoru高 奈 秀 匡***
TAKANA Hidemasa

Abstract Cellulose Nano-fibrils (CNFs) are the fundamental building blocks extracted from wood fibers and have gained great attentions as a novel biological material. It is known that the outstanding mechanical properties of cellulose filament made of CNFs can be obtained with their orientation inside the filament, the orientation control of CNFs is essential in the material fabrication. In this study, the effect of channel configuration on the orientation of CNFs by elongational flow are clarified both by numerical simulation and experiment. The higher CNF orientation parameter can be obtained for the channel with the focusing angle of 45 degrees compared to that with 90 degrees and also by increasing the flow rate ratio of downstream sheath flow to the upstream one. The ultimate tensile strength and toughness of cellulose filament increases by 11 % and 59 %, respectively by increasing flow rate ratio from 1.0 to 3.0 with 45 degrees focusing angle as predicted from the numerical simulation results.

Keywords: Cellulose Nano-fibril, Alignment, Cellulose filament, Numerical simulation

1. 緒 言

天然の多糖であるセルロースは、地球上で最も豊富にある高分子であり、かつ環境負荷が小さいことから、再生可能な次世代の天然資源として、近年注目が集まっている。木材繊維を機械的、および化学的にナノオーダーまで解繊することによって生成されるセルロースナノファイバー (CNF) は、30-40 本のセルロース分子鎖が集合した幅数 nm、長さ数 μm の高アスペクト比を有する高結晶性微細繊維であり、軽量および高強度、低熱膨張等の優れた機械特性を有している [1, 2]。このことから、自動車部材、電子デバイスやガスバリアフィルムなどの様々な分野において、応用研究が進められている [3, 4]。また、CNF を再合成することにより、高機能セルロース単繊維やセルロース膜の創製も精力的に行われている [2, 5-7]。

CNF を再合成して単繊維を創製する際、単繊維を構成する内部の CNF 配向度が材料特性に大きく

反映され、高い配向度を実現することにより、単繊維はアラミド繊維 (Kevlar) と同程度の比弾性係数を有し、ガラス繊維 (S-glass, E-glass) と同程度の比強度を有するとされる [2, 8, 9]。スウェーデン王立工科大学では、伸長流を用いて CNF の配向度を高め、高強度の単繊維を創製する Flow-focusing プロセスと呼ばれる手法の研究が行われている [2, 10, 11]。Fig. 1 に TEMPO 酸化 CNF [12] を原料とし単繊維を創製する Flow-focusing プロセスの概略図を示す。このプロセスでは、十字に交差した微小流路を使用し、鉛直方向流路の上端より CNF-水分分散媒 (主流) を供給し、水平方向流路の左右端より水および塩酸 (HCl) 水溶液 (シース流) を供給する。流路合流部では、主流がシース流によって引き延ばされるような伸長流動場が形成され、この伸長流により CNF-水分分散媒には鉛直方向に張力が作用することで、CNF の配向を鉛直方向に揃えることができる。その後、塩酸溶液が、CNF-水分分散媒内部に浸透する

* 2020.11.4 受付

** 東北大学大学院工学研究科機械機能創成専攻

*** 東北大学流体科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

TEL: (022)217-5223 FAX: (022)217-5223 E-mail: takana@tohoku.ac.jp

Fig. 1 Schematic illustration of flow-focusing device for continuous cellulose filament fabrication.

ことで、塩酸と CNF 表層のカルボキシル基の弱酸遊離反応によって、カルボキシル基の持つ負の電荷によるクーロン反発が弱まる。これにより CNF 間の距離が減少し、水素結合が形成されることによって CNF-水分散媒が連続的にゾルゲル転移する。このゲル化したものを乾燥させることによって、直径 10-20 μm のセルロース単繊維が創製される。また、CNF の電場応答性を利用し [13, 14]、先に述べた伸長流動場による配向法に加え、交流電場を印加することにより CNF に作用する静電トルクを用いた配向法も提案されており、高強度単繊維創製における本方式の有効性が数値シミュレーション [6]および実験 [7]から示されている。

伸長流動場を積極的に利用し、CNF の配向を促進する上述の Flow-focusing プロセスにおいては、チャンネルの流路形状が CNF 配向度に大きな影響を及ぼすが、これまで流路形状に関する検討は十分になされていない。そこで本研究では、セルロース単繊維創製プロセスにおいて、合流角の異なる二つの流路を対象とし、形成される伸長流動場の違いが創製される繊維の強度に与える効果を明らかにすることを目的とする。本研究においては、まず数値シミュレーションにより、形成される伸長流動場およびナノ繊維配向特性を明らかにする。さらに、それらの流路を用いて実際に単繊維を創製し、単繊維の引張試験を行い、合流角およびシース流量比が創製繊維の材料特性に与える影響を明らかにする。

2. 伸長流動場がナノ繊維配向に与える影響

数値シミュレーションにより、伸長流動場がナノ繊維配向に与える影響を明らかにする。Fig. 2 およ

Fig. 2 (a) Schematic illustrations of flow channel with 90° inlet of sheath flow and (b) visualization of CNF-water dispersed flow.

Fig. 3 (a) Schematic illustrations of flow channel with 45° inlet of sheath flow and (b) visualization of CNF-water dispersed flow.

び Fig. 3 に解析対象である流路の(a)全体図および(b)合流部の拡大図を合流角 θ が 90°および 45°の流路に対してそれぞれ示す。なお図(b)においては、可視化のため CNF-水分散媒を青色に着色している。なお本研究では、いずれの流路においても一定流量の下で主流およびシース流導入部での平均流速が等しい条件で比較することを目的として、いずれの流路も 1 mm×1 mm の矩形断面を有するものとした。また、後に述べるように配向において重要となる速度勾配はシース流路下壁近傍において最も大きくなることから、第一および第二シース流路の下壁間隔を等しくし、ともに 4 mm とした。

2.1 流動場解析

流動場解析では、対称境界を利用して 1/4 に分割した流路に対して行った。CNF-水分散媒と水の二相を対象とするため、自由表面解析として Level-Set 法と VOF 法を用い、解法には SIMPLE 法を用いた。本来であれば、凝固剤としての塩酸の相もあるが、今回は計算の簡単のため、塩酸も水として扱うこととする。また、CNF-水分散媒の相は Håkansson らによる、 1 s^{-1} から 100 s^{-1} の範囲におけるずり速度 $\dot{\gamma}$ に対する見掛け粘度の計測値を参照し式(1)で表される Carreau fluid model によって近似された粘度 [11]を用いることにより、分散媒の Shear thinning 効果を考慮した。式(1)の各定数を Table 1 に示す。なお、Carreau fluid model を用いたのは、明確な降伏応力を有しない CNF-水分散媒の動的粘弾性をよく再現できるためである [11]。CNF-水分散媒の流量 Q_c を 2.4 mL/h 、伸長流を形成するための全シース流量 $Q_{s1}+Q_{s2}$ を 19.2 mL/h とし、流入流量を固定した。流路出口においてはゲージ圧 0 Pa の自由流出境界を与える。また、上流側のシース流（以下、第一シース流と呼ぶ）と下流側のシース流（以下、第二シース流と呼ぶ）の総流量を一定とし、それらの流量比 Q_{s2}/Q_{s1} を 1.0 および $1.67, 3.0$ としてシミュレーションを行った。なお、天然繊維である CNF 分散媒の動的粘弾性は、定量的には試料による偏りが見られるが、いずれの分散媒においても Shear thinning 性を示すことが知られており [15]、本数値シミュレーションにおいて得られた結果は定性的には変わらない。

$$\mu_{\text{eff}}(\dot{\gamma}) = \mu_{\text{inf}} + (\mu_0 - \mu_{\text{inf}})(1 + (\tau\dot{\gamma})^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (1)$$

Table 1 Parameters for apparent viscosity of CNF dispersion given in equation (1) in the range of $\dot{\gamma} = 1-100 \text{ s}^{-1}$ [11].

Parameter	Value
Zero-shear-rate viscosity μ_0	63.4 mPa s
Infinite-shear-rate viscosity μ_{inf}	15.3 mPa s
Relaxation time τ	0.398 s
Power-law index n	0.48

$$S = \sqrt{\frac{1}{2} \bar{D} : \bar{D}} \quad (2)$$

$$\bar{D} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (3)$$

Fig. 4 Comparison of velocity distribution at $Q_{s2}/Q_{s1} = 1.67$ for $\theta = 90^\circ$ inlet (top) and $\theta = 45^\circ$ inlet (bottom).

Fig. 4 に数値シミュレーションにより得られた流路合流部近傍における流路中心軸 ($y=0 \text{ mm}$) での x - z 平面上の CNF-水分散媒の流速分布を示す。図の上側に合流角 90° の流路、下側に合流角 45° の流路での流速分布をそれぞれ示している。第一および第二シース流による伸長作用により、CNF-水分散媒は軸方向に加速され、いずれの流路においても出口における速度は 12 mm/s 程度となる。また、伸長作用による縮流により、出口における分散媒の直径は減少する。合流角が 90° のときと比べると、 45° では特に第一シース流の縮流作用は小さく、分散媒の軸方向速度勾配は小さい。

ここで、CNF-水分散媒の伸長流動場を明らかにするために、ひずみ速度分布を示す。なお、ひずみ速度 S は変形速度テンソル $\bar{D}$ を用いて式(2)によって与えられる。また変形速度テンソル $\bar{D}$ は式(3)によって与えられる。各座標系における i 軸方向の座標を x_i 、流速を u_i と表す。

Fig. 5 に合流角が(a) 45° および(b) 90° の流路における、CNF-水分散媒の流路中心軸 ($y=0 \text{ mm}$) での x - z 平面上のひずみ速度分布 (左) とシース流流入口側から見た分散媒界面上のひずみ速度分布 (右) をそれぞれ示す。いずれの流路形状においても、各シース流合流部の下流側においてひずみ速度の値が高くなり、特に分散媒界面付近において比較的高い値となる。これより、流路中心部よりも、界面付近においてより高い CNF 配向度が得られると考えられる。

2.2 ナノ繊維配向シミュレーション

2.1 節で得られた定常状態での流動場を基にナノ繊維配向シミュレーションを行った。本シミュレーションにおいては、式(4)に示す繊維集団の配向分布関数 Ψ の輸送方程式である Smoluchowski 方程式を基礎方程式とする[6]。右辺第 1 項はブラウン運動による拡散項であり、右辺第 2 項は分散媒中の速度

Fig. 5 Contour of strain rate for $Q_{S2}/Q_{S1} = 1.67$ at the CNF-dispersion interface (right) and in the cross section (left) for flow channel with (a) 90° inlet and (b) 45° inlet of sheath flow.

勾配による配向効果である。ここで ϕ は繊維の回転角速度であり、式(5)で与えられる。解析方法の詳細については参考文献[6]を参照されたい。なお、流線に沿った座標系における位置を x_p とし、任意の位置 x_p における分散媒の流速を v と表す。本解析では、流動場解析によって得られた流線方向の速度勾配($\partial v/\partial x_p$)を用いて配向分布関数 Ψ を求め、式(6)で表される配向度 O_p を評価する。なお、配向度は0から1の値を取り、配向がランダムであると0に、完全配向状態では1となる。本計算で用いる中心軸上および流線方向の流量比 Q_{S2}/Q_{S1} が1.67および3.0であるときの速度勾配分布をFig. 6およびFig. 7にそれぞれ示す。伸長流動場におけるナノ繊維の配向効果は、せん断効果と伸長効果による複合効果によるものである。界面近傍においてはせん断による配向効果が、また、流路中心部においては伸長による配向効果がそれぞれ支配的であると考えられるため、図には界面および流路中心部における流れ方向の速度勾配をそれぞれ示している。なお、図には合流角90°および45°の場合について比較して示している。流線方向の速度勾配は、Fig. 4中赤点で示した第一シーす流路上壁の近傍を初期位置として仮

Fig. 6 Distribution of flow velocity gradient at $Q_{S2}/Q_{S1} = 1.67$ along the central axis and the interface of CNF dispersion for different flow focusing angle.

Fig. 7 Distribution of flow velocity gradient at $Q_{S2}/Q_{S1} = 3.0$ along the central axis and the interface of CNF dispersion for different flow focusing angle.

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + v \frac{\partial \Psi}{\partial x_p} = \frac{1}{\sin \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(D_r \sin \phi \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} - \sin \phi \phi \Psi \right) \quad (4)$$

$$\phi = -\frac{\partial v}{\partial x_p} \left(\frac{r_p^2 - 1}{r_p^2 + 1} \right) \frac{3}{2} \cos \phi \sin \phi \quad (5)$$

$$O_p = \int_0^\pi \Psi(\phi) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \phi - \frac{1}{2} \right) \sin \phi d\phi \quad (6)$$

想粒子を配置し、粒子軌道を求めることにより得た。本解析においては、ナノ繊維の形状は楕円体であると仮定し、短軸を8 nm、長軸を500 nmとした。

Fig. 8およびFig. 9に流量比 Q_{S2}/Q_{S1} が1.67および3.0であるときのナノ繊維の配向度分布を示す。先に述べたように、伸長流動場におけるナノ繊維の配向は、せん断および伸長の二つの複合効果によるものである。流量比 Q_{S2}/Q_{S1} が1.67の場合、Fig. 6およびFig. 8より、流路合流角を90°から45°とすることで、界面での速度勾配が大きくなり、より高い配向度が得られる。このことからナノ繊維の配向

Fig. 8 Distribution of order parameter, O_p at $Q_{S2}/Q_{S1} = 1.67$ along the central axis and the interface of CNF dispersion for different flow focusing angle.

Fig. 9 Distribution of order parameter, O_p at $Q_{S2}/Q_{S1} = 3.0$ along the central axis and the interface of CNF dispersion for different flow focusing angle.

効果において、流路合流角はせん断効果に対して支配的な因子であると考えられる。次に、流量比 Q_{S2}/Q_{S1} が 1.67 および 3.0 の場合を比較する。Fig. 6 および Fig. 7 より、流量比 Q_{S2}/Q_{S1} を大きくすることで、界面での速度勾配の最大値はさほど変化しないものの、中心軸上における第二シース流合流部での速度勾配が大きくなる。これに伴い、Fig. 8 および Fig. 9 を比較することにより、流量比を大きくすることで配向度が向上することが分かる。したがって、流量比 Q_{S2}/Q_{S1} の増大はナノ繊維の配向における、伸長効果を向上させる効果があると考えられる。第一および第二シース流合流部近傍において配向度に対して二つの極大値が存在する。シース流による速度勾配によってナノ繊維の配向は向上するが、その後ブラウン運動による回転拡散により、配向度が急激に低下する。流動場解析で示唆されたように、いずれの流路形状においても、流路中心軸上よりも分散媒界面付近においてナノ繊維の配向度は高い値を示す。また実際の CNF 単繊維の創製では、第

Fig. 10 Effect of flow focusing angle on the maximum order parameter, $O_{p,2nd\ peak}$ along the interface of CNF dispersion at different sheath flow rate ratio.

二シース流中の塩酸によって CNF-水分散媒はゾルゲル転移するため、後流側の配向度がより大きくなることが重要である。合流角 45° の場合では、第二シース流下流における繊維配向度が 90° の場合よりも高い。これは、伸長流動場におけるナノ繊維の配向効果は式(5)で示したように、速度勾配に依存するためであり、Fig. 6 より明らかなように、合流角 90° の流路に比べて、第二シース流下流のより広い範囲において高い速度勾配が得られることによる。したがって、合流角 45° の流路は、合流角 90° の流路に比べて配向促進効果が大きく、単繊維の高強度化に有利であると考えられる。

Fig. 10 に第二シース流合流部での最大配向度を流量比に対して示す。合流角 45° の流路を用い、シース流量比 Q_{S2}/Q_{S1} を大きくすることで、ナノ繊維の配向がより向上する。これは前述した、配向に重要となる界面での速度勾配が流量比の増加に伴い、増大することに起因する。以上より、流量比 Q_{S2}/Q_{S1} を大きくすることで単繊維の高強度化が可能であると考えられる。本計算結果の妥当性を示すため実際に単繊維を創製し、単繊維の材料特性を引張試験により評価した。

3. セルロース単繊維創製および材料特性評価

数値シミュレーションにおける同流量条件の下で単繊維を創製し、引張試験を行うことで材料特性を評価することで、流路形状が単繊維の材料特性に与える影響を明らかにする。

3.1 実験方法

Fig. 2 および Fig. 3 で示した、アクリル製の合流角の異なる二種類の微小流路を用いた実験装置を用いた。シリンジポンプを用いて流路上端より CNF

Fig. 11 Picture of fabricated cellulose single fiber.
(a) Straight fiber and (b) ribbon-like twisted fiber.

一水分散媒を2.1で述べた条件と等しい流量で供給し、シース流量比を1.0, 2.0 および 3.0 とした。なお、CNF一水分散媒はTEMPO酸化CNF（第一工業製薬製、レオクリスタ® I-2SX）を濃度0.3 wt%となるように純水で希釈したものであり、超音波ホモジナイザー（ヤマト科学製、LUH300）で8分間攪拌処理を行った。また、第一シース流では純水を、第二シース流では濃度1 mol/Lの塩酸水溶液を供給した。この際、流路出口はFig. 1で示すように水槽中に沈められており、ゲル化したCNFが連続的に創製される。単繊維は、創製後24時間以上室温で乾燥させる。その後繊維長を25 mmとして試験台紙に貼り付け、小型卓上試験機（島津製作所製、EZ-SX）を用いて引張速度を1 mm/minとして単繊維引張試験を行った。なお、無作為に抽出した10本の創製繊維に対し、デジタルマイクロスコープ（KEYENCE製、VW-9000）による撮影画像から各単繊維の繊維径を計測し、平均値を各条件における代表繊維径とした。

3.2 実験結果

Fig. 10に創製したセルロース単繊維をマイクロスコープで撮影した画像を示す。単繊維は大別して2種類の形状が見られた。一方はFig. 11(a)に示すように、約15 μmの均一な繊維径を有するねじれない直線状繊維であり、もう一方はFig. 11(b)に示すように、繊維径が一定ではなく、楕円状断面を有するねじれのある扁平状繊維である。なお、扁平状繊維は合流角90°の流路で流量比 Q_{S2}/Q_{S1} を3.0としたときにのみ発現し、そのほかの条件ではすべて直線状繊維となった。今回用いた単繊維創製プロセスでは、CNF一水分散媒のゾルゲル転移が行われる第二シース流合流部において、合流角45°の流路に比べて90°の流路の場合、同じ流量比であってもCNF一水分散媒に作用する運動量の中心軸方向成

Fig. 12 Stress-strain diagram of fabricated cellulose single fiber at $Q_{S2}/Q_{S1} = 2.0$ for different flow focusing angle.

分が大きくなる。さらに Q_{S2}/Q_{S1} を大きくすることにより第二シース流の運動量がより大きくなり、CNF一水分散媒に対する横からの圧縮力がより顕著に作用するため、扁平形状を有する繊維が得られたと考えられる。

Fig. 12に合流角が90°と45°の流路をそれぞれ用いて創製したセルロース単繊維の応力-ひずみ線図を示す。なお、図には流量比が2.0のときの代表的な結果を示している。本試験においては、0.01 Nの荷重が作用した際に測定を開始しており、計測以前の値は弾性域であると仮定し、点線で示している。また天然繊維を材料とする単繊維は、同じ創製条件においても材料特性にばらつきが生じる。図には代表的な引張試験結果として各条件において三例ずつ示している。合流角が90°のときに比べると、45°では破断ひずみが大きくなり、最大引張強度も大きくなる。一方で、弾性変形域の傾きである弾性率においては流路形状による顕著な違いは見られない。

Fig. 13に最大引張強度と弾性率の平均値を示す。なお、各条件において40本以上の単繊維に対して引張試験を実施し、得られた結果に対して次元分散分析を行った。その結果、引張強度に有意差が見られた($p < 0.01$)。いずれの流量比 Q_{S2}/Q_{S1} においても、合流角が90°のときに比べると、45°の場合の最大引張強度は大きくなる。合流角45°のセルロース単繊維は流量比 Q_{S2}/Q_{S1} を大きくすることによっても、最大引張強度が増大する。一方で、合流角90°においては、流量比 Q_{S2}/Q_{S1} を3.0としたときに、最大引張強度が大きく低下した。これはFig. 9で述べたように、扁平した単繊維が多く創製されるためであり、繊維径が細く、脆弱な部分が存在することが原因として考えられる。なお、弾性率においては、

Fig. 13 Effect of flow focusing angle on ultimate tensile strength and elastic modulus of fabricated cellulose single fiber at different sheath flow rate ratio.

Fig. 14 Effect of flow focusing angle on toughness of fabricated cellulose single fiber at different sheath flow rate ratio.

合流角および流量比にする依存性は見られない。

Fig. 14 に繊維の応力-ひずみ線図から得られた靱性の平均値を各条件に対して示す。流量比 Q_{s2}/Q_{s1} が 1.0 および 2.0 においてはいずれの流路に対しても靱性に大きな差異が見られない。流量比が 3.0 のときにおいては、いずれの流路においても靱性の向上が見られ、特に合流角が 45°の流路において靱性が大きく向上する。これは Fig. 11 で述べたように、破断ひずみが増大したことによる。

本実験により、合流角が 45°の場合には、90°の場合よりも引張強度および靱性が向上することが示された。さらに、45°の場合においては、流量比を 1.0 から 3.0 とすることにより、引張強度および靱性がそれぞれ 11 % および 59 % 増加するという顕著な向上効果が得られた。本結果は、先に述べた数値シミュレーションの結果を裏付けるものであり、流路合流角を 45°とし、第一シース流に対する第二シース

流量比を増加させることにより、CNF 配向が促進することに起因する。

4. 結 言

伸長流動場を用いたセルロース単繊維創製プロセスを対象とし、伸長流動場を形成するための合流角の違いが繊維配向および単繊維の高強度・高靱性化に与える効果を数値シミュレーションおよび実験の両面から統合的に明らかにした。本研究により得られた結果を以下にまとめる。

- (1) シース流のせん断効果による繊維配向は、セルロースナノファイバー (CNF) - 水界面付近において顕著であり、流路合流角はせん断効果に対して支配的因子となる。また、上流側シース流に対する下流側シース流の流量比を高くすることで、下流側シース流の合流部における伸長効果がより増大し、合流部下流における CNF の配向度が向上する。
- (2) 流路合流角を 90°から 45°に変化させることにより、下流側シース流近傍でより広範囲において高い速度勾配が得られるため、CNF 配向がより促進される。
- (3) セルロース単繊維を創製し、引張試験を行った結果、合流角が 45°の場合には、90°の場合よりも引張強度および靱性がともに向上する。
- (4) 合流角が 45°の流路において、第一シース流量に対する第二シース流量の比を 1.0 から 3.0 とすることにより、引張強度および靱性がそれぞれ 11 % および 59 % 増加する。

謝 辞

本研究は、JSPS 科研費 19K04187 および東北大学流体科学研究所における公募共同研究の助成を受けて行われたものである。また、本研究において東北大学流体科学研究所の中嶋智樹 技術職員に実験に対してご支援をいただいた。ここに記して深く謝意を表する。

Nomenclature

D_r	: rotational diffusion coefficient	[rad ² /s]
v	: velocity of CNF dispersion	[m/s]
r_p	: aspect ratio of CNF	[-]
x_p	: position of CNF	[-]

Greek letters

Ψ	: orientation distribution-function	[-]
--------	-------------------------------------	-----

ϕ : angle to the x -axis [rad]
 $\dot{\phi}$: angle velocity [rad/s]

参考文献

- [1] Eichhorn, S., Baillie, C., Zafeiropoulos, N., Mwaikambo, L., Ansell, M., Dufresne, A., Entwistle, K., Herrera-Franco, P., Escamilla, G., Groom, L., Hughes, M., Hill, C., Rials, T. and Wild, P., Review: Current International Research into Cellulosic Fibres and Composites, *J. Mater. Sci.*, Vol. 36, 2104-2131 (2001).
- [2] Håkansson, K., Fall, A., Lundell, A., Yu, S., Krywka, C., Roth, S., Santoro, G., Kvik, M., Wittberg, L., Prahl-Wägberg, L. and Söderberg, D., Hydrodynamic Alignment and Assembly of Nanofibrils Resulting in Strong Cellulose Filaments, *Nat. Commun.*, Vol. 5, 4018 (2014).
- [3] Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B., Kaith, B., Avérous, L., Njuguna, J. and Nassiopoulou, E., Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review, *Int. J. Polym. Sci.*, Vol. 2011, 837875 (2011).
- [4] Isogai, A., Composite Materials of TEMPO-Oxidized Cellulose Single Nanofiber, *J. the Society of Rubber Science and Technology, Japan*, Vol. 85 (12), 26-31 (2012).
- [5] Eichhorn, S., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N., Capadona, J., Rowan, S., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A., Bismarck, A., Berglund L. and Peijs, T., Review: Current International Research into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, Vol. 45, 1-33 (2010).
- [6] Takana, H. and Guo, M., Numerical Simulation on Electrostatic Alignment Control of Cellulose Nanofibrils in Flow, *Nanotechnology*, Vol. 31, 205602 (2020).
- [7] Wise, H., Takana, H., Ohuchi, F. and Dichiara, A., Field-Assisted Alignment of Cellulose Nanofibrils in a Continuous Flow Focusing System, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 12 (25), 28568-28575 (2020).
- [8] Sakurada, I., Nukushina, Y. and Ito, T., Experimental Determination of the Elastic Modulus of Crystalline Regions in Oriented Polymers, *J. Polym. Sci.*, Vol. 57 (165), 651-660 (1962).
- [9] Saito, T., Kuramae, R., Wohler, J., Berglund, L. and Isogai, A., An Ultrastrong Nanofibrillar Biomaterial: The Strength of Single Cellulose Nanofibrils Revealed via Sonication-Induced Fragmentation, *Biomacromolecules*, Vol. 14 (1), 248-253 (2013).
- [10] Håkansson, K., Online Determination of Anisotropy during Cellulose Nanofibril Assembly in a Flow Focusing Device, *RSC Adv.*, Vol. 5 (24), 18601-18608 (2015).
- [11] Håkansson, K., Lundell, F., Prahl-Wittberg, L. and Söderberg, D., Nanofibril Alignment in Flow Focusing: Measurements and Calculations, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 120 (27), 6674-6686 (2016).
- [12] Isogai, A., Saito, T. and Fukuzumi, H., TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers, *Nanoscale*, Vol. 3, 71-85 (2011).
- [13] Habibi, Y., Heim, T. and Douillard, R., AC Electric Field-Assisted Assembly and Alignment of Cellulose Nanocrystals, *J. Polym. Sci. B*, Vol. 46 (14), 1430-1436 (2008).
- [14] Kadimi, A., Benhamou, K., Ounaies, Z., Magnin, A., Dufresne, A., Kaddami, H. and Raihane, M., Electric Field Alignment of Nanofibrillated Cellulose (NFC) in Silicone Oil: Impact on Electrical Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 6 (12), 9418-9425 (2014).
- [15] Sanandiya, N., Vasudevan, J., Das, R., Lim, C.T. and Fernandez, J., Stimuli-Responsive Injectable Cellulose Thixogel for Cell Encapsulation, *Int. J. Biol. Macromol.*, Vol. 130, 1009-1017 (2019).