

# KORVATULPAT MAATUVISTA BIOMATERIAALEISTA

Tapio Lokki<sup>1</sup>, Geyandraprasath Karunakaran<sup>2</sup>, Aleksi Öyry<sup>1</sup> ja Jaana Vapaavuori<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Aalto-yliopiston sähkötekniikan korkeakoulu  
Akustiikan laboratorio, Informaatio ja tietoliikennetekniikan laitos  
Otakaari 5, 02150 Espoo  
tapio.lokki@aalto.fi

<sup>2</sup> Aalto-yliopiston kemian tekniikan korkeakoulu  
Kemian ja materiaalitieteen laitos  
Kemistintie 1, 02150 Espoo

## Tiivistelmä

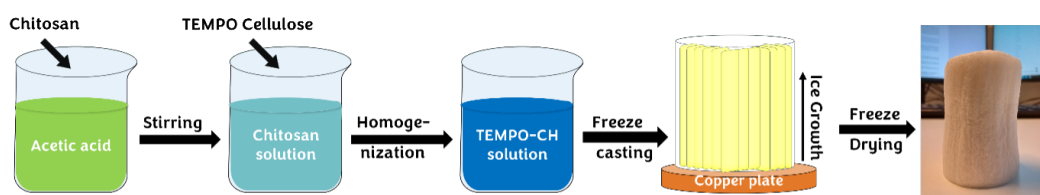
Kertakäyttöiset korvatulpat tehdään pääsääntöisesti vaahtomuovista, eli raaka-aineena on pohjimmiltaan öljy. Tässä artikkelissa esittelemme työtä, jossa pyrimme tekemään korvatulppia biomateriaaleista, jotka ovat uusiutuvia. Lisäksi tavoitteena on tehdä tulppia, jotka käytön jälkeen maatuksivat esim. kompostissa. Ratkaisumme on käyttää puukuituja, tarkemmin TEMPO-oksidoitua sellua, johon on sekoitettu kitosaania. TEMPO-oksidoinnilla saadaan sellukuituihin enemmän tartuntapintaa, jotta luonnonpolymeeri kitosaani (jota saadaan esim. äyriäisten kuorista) saadaan paremmin yhdistymään selluun. Seoksesta valmistettu kryogeeli valmistetaan pak-kaskuivaamalla siten, että jää kasvaa yhdestä suunnasta, esim. pohjalta ylöspäin. Näin materiaaliin muodostuu pitkiä huokoisia putkia ja saadaan joustava sekä puristuva huokoinen rakenne, joka muotoutuu korvakäytävän muotoon ja joka absorboi ääntä hyvin. Tässä artikkelissa esitetään materiaalin valmistusprosessi, ensimmäisiä absorptio- ja läpäisyvaimennusmittaustuloksia, sekä tutkimuksen tulevaisuuden suunnitelmia. Lisäksi esitämme miten laajensimme impedanssiputkeamme läpäisyvaimennusmittauksia varten 3D-tulostetuilla ja jyrskyillä muoviosilla.

## 1 JOHDANTO

Huokoisia ääntä absorboivia materiaaleja käytetään laajalti melun vaimentamiseen, koska ne toimivat laajalla taajuusalueella. Perinteiset vaihtoehdot, kuten lasikuituvillat ja synteettiset polymeerivaahdot, absorboivat ääntä hyvin, mutta eivät ole kovin ympäristöystävällisiä. Kaikille tuttuja sovelluskohteita ovat huoneiden ja esiintymistilojen vaimentaminen sekä korvatulpat. Klassiset EAR-korvatulpat tehdään polyuretaanivaahdosta, eli raaka-aineena on useimmiten öljy. Korvatulpat voisi tehdä myös biomateriaaleista, jos löydetään sopiva puristuva rakenne ja tässä työssä esittelemme ympäristöystävällisen vaihtoehdon.

---

Copyright ©2025 Tapio Lokki, Geyandraprasath Karunakaran, Aleksi Öyry ja Jaana Vapaavuori. Tämä on avoimesti julkaistu teos, joka noudattaa Creative Commons NIMEÄ 4.0 Kansainvälinen –lisenssiä (CC BY 4.0). Teosta saa kopioida, levittää, näyttää ja esittää julkisesti ja siitä saa luoda johdannaisteoksia, kunhan tekijän nimi ja lähde mainitaan asianmukaisesti.



Kuva 1: Korvatulppamateriaalien valmistusprosessi.



Kuva 2: Valokuvat mitatuista materiaaleista sekä näytepidikkeet.

Ratkaisumme perustuu kevyisiin ja huokoisiin kryogeeleihin, joiden raaka-aineena on selluloosa ja kitosaani; lisäksi valmistuksessa käytetään apuna etikkahappoa. Selluloosa lienee suomalaisille tuttu raaka-aine ja kitosaani on polysakkaridi, joka saadaan kitiinistä (esim. katkarapujen, rapujen ja muiden äyriäisten kuorista tai sienistä) poistamalla osa asetyyliiryhmistä eli deasetyloimalla kitiiniä. Me käsittelemme selluloosaa ns. TEMPO-oksidoimalla, jolloin kitosaani tarttuu paremmin sellun pintaan ja saamme valmistettua joustavaa kryogeeleä.

Tässä artikkelissa esitetään lyhyesti valmistusprosessi. Lisäksi esitämme ensimmäisiä äänen absorptio- ja läpäisyvaimennustuloksia impedanssiputkimittauksista. Korvatulppien tehtävä on ensisijaisesti estää ääntä pääsemästä korvakäytävään, joten suuri läpäisyvaimennus on tärkeää. Jos materiaali myös absorboi ääntä niin ei se ainakaan haitaksi ole.

## 2 KRYOGEE LIN VALMISTUSMENETELMÄ SEKÄ AKUSTISET MITTAUKSET

Kryogeeelit valmistettiin TEMPO-oksidoitusta selluloosasta (TOC) ja kitosaanista (CH). Kuvassa [1](#) on havainnollistettu valmistusprosessia. Ensin kitosaani liuotettiin etikkahappoliuokseen, ja kitosaanipitoisuudet olivat 2,0 % tai 3,0 % (v/v). Sen jälkeen liuokseen lisättiin TEMPO-oksidoitua sellua. Lehtipuuselluloosa oksidoitiin TEMPO-menetelmällä (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO)-mediated oxidation) [\[1\]](#). TOC- ja CH-liuokset sekoitettiin massasuhteissa 1:1, 2:1 ja 3:1, ja seokset homogenisoitiin homogenisaattorilla 20 s ajan tasalaatuisten seoksen (suspension) aikaansaamiseksi [\[2\]](#).

Homogeeninen seos muistuttaa geeliä ja jotta siitä saadaan huokoista materiaalia pitää vesi poistaa geelistä. Tähän on monia tekniikoita, esim. ylikriittinen kuivaus, jolloin geelistä tulee erittäin huokoista ja kovaa aerogeeleä [\[3\]](#). Toinen menetelmä on pakkaskuivaus. Siinä vesi jäädytetään nopeasti ja se sublimoituu suoraan höyryksi, jolloin saadaan kryogeeleä. Pakkaskuivaus voidaan tehdä nk. suunnatulla jäädytyksellä, jolloin jää kasvaa yhdestä suunnasta muodostaen pitkiä laminaarisia huokoisia kryogeeleihin [\[4\]](#) [\[5\]](#) [\[6\]](#).

Käytännössä suunnattu jäähdytys tehtiin siten, että TOC-CH seos kaadettiin Teflon muottiin, jossa oli hyvin lämpöä johtava kuparinen pohjalevy. Muotti sisältöineen siirrettiin  $-79^{\circ}\text{C}$ :n kuivajääkylpyyn jäätymään ja tämän jälkeen pakkaskuivattiin kuuden päivän ajan. Prosessin lopputuloksena saatiin TEMPO-selluloosa/kitosaani -kryogeelit (TOCH), joissa on kymmenistä satoihin mikrometrin kokoluokkaa olevia huokosia. Tämä on juuri optimaali alue tehokkaaseen äänen absorptioon [7]. Suunnatulla jäähdytyksellä saadaan myös rakenne, jossa huokokset ovat pääosin järjestyneet jään kasvusuuntaan, jolloin kryogeeliä voi puristaa kasaan sivuttaissuunnassa ja rakenne on joustava, eli se myös palautuu kohtuullisen hyvin alkuperäiseen muotoonsa kun puristus loppuu.

Tämän projektin aikana olemme valmistaneet TOCH-kryogeelinäytteitä eri seossuhteilla ja liuotinpitoisuuksilla. Toistaiseksi on havaittu, että etikkahapon pitoisuuden kasvataminen muutti materiaalia siten, että äänen absorptio lisääntyi ja saimme sitkeämpiä ja elastisempia kryogeellejä. Nämä ominaisuudet ovat tärkeitä, kun yritämme korvata perinteisiä polyuretaanivaahtokorvatulppia.

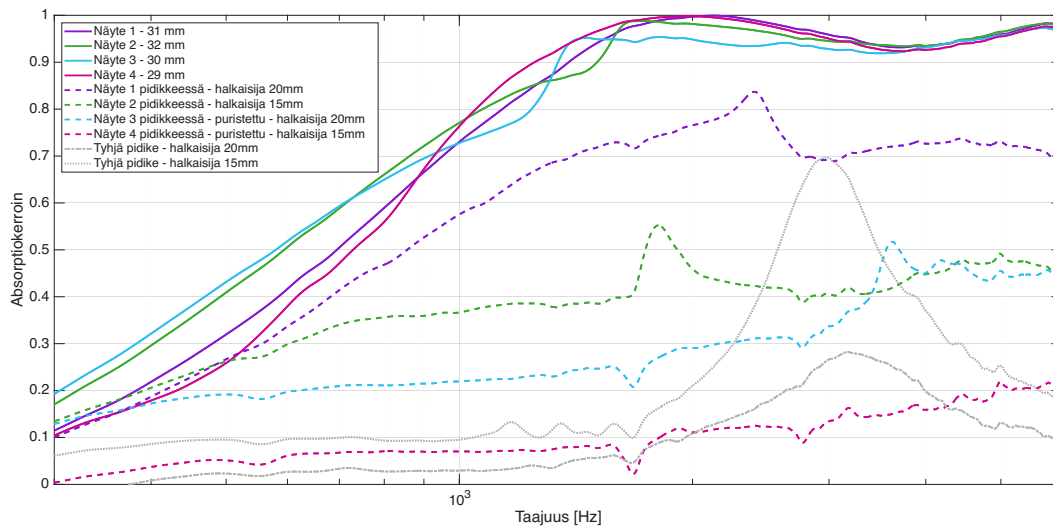
## 2.1 Akustiset mittaukset

Korvatulppien tehtävä on estää äänen pääsy tärkykalvolle mahdollisimman tehokkaasti sekä vaimentaa ääntä korvakäytävässä. Eli vaimentamistapoja on kaksi; korvaan tuleva ääni heijastetaan takaisin ja/tai absorboidaan mahdollisimman hyvin, eli minimoidaan tärkykalvolle pääsevä ääni. Näin ollen korvatulppia kehitellessä on mielenkiintoista mitata sekä absorptiokerroin että läpäisyvaimennus. Molempien mittaaminen onnistuu tuotekehitysvaiheessa impedanssiputkella, lopullisten tuotteiden mittaamiseen on olemassa useita standardeja (mm. SFS-EN 352-2, 4869-2 ja 13819-2). Tässä työssä esittelemme alustavia tuloksia impedanssiputkimittauksista.

Aallon akustiikan laboratoriossa on B&K 4206 impedanssiputki, jota olemme itse laajentaneet kattamaan myös läpäisyvaimennusmittaukset. Laajennus on toteutettu tilaamalla POM-muovista mittatilaustyönä tehty jatke, jossa on kaksi mikrofoniäidikkettä. Avoimen putken pään heijastus vaimennettiin vaahtomuovilla siten, että siitä leikattiin 29 mm kiekkoja, joissa on reikä keskellä ja reiän koko pienenee lähestyttäessä putken avointa päätä. Näin saadaan kaiuton pääty putkelle ja absorptio lisääntyy kohti putken avointa päätä.

Absorptiomittaukset tehtiin TubeCell-ohjelmistolla (Matelys, Ranska) kolmen mikrofonin tekniikalla. Tämä eroaa kahden mikrofonin siirtofunktiomenetelmästä (ISO 10534-2) siten, että myös materiaalinäytteen takana on yksi mikrofoni. Näin saadaan mitattua myös dynaaminen massatiheys  $\tilde{\rho}$  ja dynaaminen puristuskerroin  $\tilde{K}$ , joiden avulla voidaan mallintaa materiaalien akustisia parametrejä tarkemmin (esim. JCAL-parametrit). Tässä työssä tätä mallintamista ei ole toistaiseksi tehty. Läpäisyvaimennusmittaukset tehtiin laajennetulla putkella neljän mikrofonin menetelmällä (ASTM E2611-17).

Mitatut näytteet on esitetty kuvassa 2 ja ne ovat halkaisijaltaan 29 mm, jolloin impedanssiputkimittausten luotettava taajuusalue on 500-6400 Hz. Kuvassa on myös 3D-tulostettuja äidikkettä, joiden sisähalkaisija on 20, 15 ja 10 mm (viimeistä ei tässä työssä käytetty). Näiden äidikköiden avulla voidaan tutkia myös puristettuja näytteitä, mikä on korvatulppasovelluksen tapauksessa olennaista.



Kuva 3: Impedanssiputkella mitatut absorptiokertoimet.

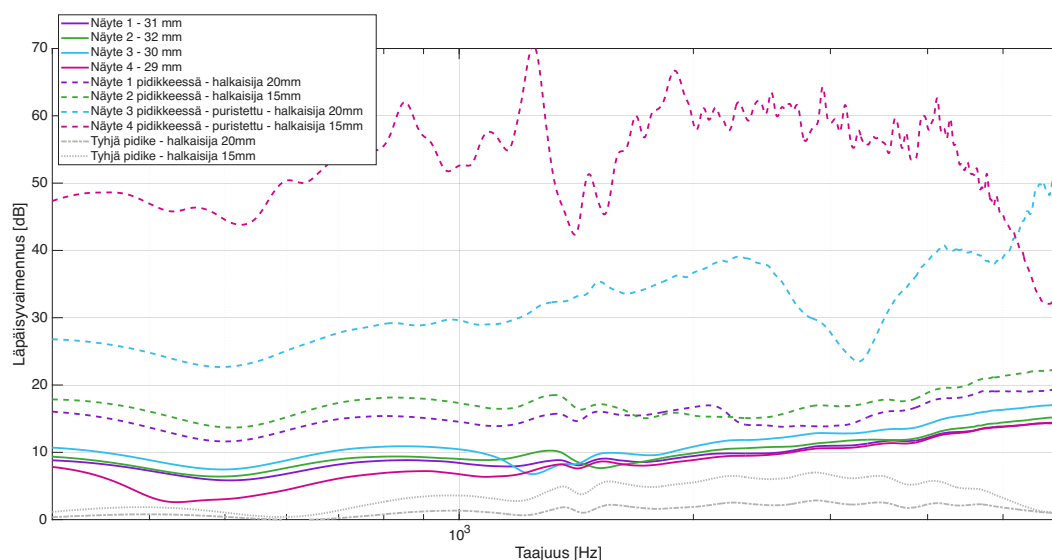
### 3 TULOKSET

Tätä artikkelia varten valitsimme neljä halkaisijaltaan 29 mm kryogeelinäytettä, jotka ovat:

- Näyte 1 – 2% etikkahappoa, sellu:kitosaani 1:1, pituus 31mm
- Näyte 2 – 2% etikkahappoa, sellu:kitosaani 2:1, pituus 32mm
- Näyte 3 – 2% etikkahappoa, sellu:kitosaani 3:1, pituus 30mm
- Näyte 4 – 3% etikkahappoa, sellu:kitosaani 2:1, pituus 29mm

Kuvasta [3](#) nähdään, että näiden näytteiden absorptiokerroin on lähellä yhtä yli 1,5 kHz taajuudella. Pienemmillä taajuuksilla näytteet 1 ja 4 absorboivat ääntä hieman vähemmän. Aiemmissa tutkimuksissa olemme huomanneet, että etikkahappopitoisuuden kasvattaminen kasvattaa absorptiota ja selluloosan suurempi suhteellinen osuus parantaa matalien taajuuksien absorptiota (näytteet 2 ja 3) sekä jäykistää kryogeelien rakennetta säilyttämien riittävän huokoisuuden. Näyte 4 oli hieman pienempi (kuva [2](#)), jolloin sovitussuhteiden impedanssiputkeen oli hieman löysä ja tuloksena on heikompi absorptio pienillä taajuuksilla. Aiemmissa mittauksissa olemme saaneet 3% etikkahappoliuksella korkeimmat ja tasaisimmat absorptiokäyrät.

Kuvassa [3](#) on myös mitattu 3D-tulostetut pidikkeet (sisähalkaisijat 15 ja 20 mm) tyhjänä. Kuvasta näkyy absorptio n. 3 kHz molemmiin puolin kuten pitääkin, koska 25 mm korkeiden pidikkeiden pitäisikin tuottaa vastakkaisvaiheessa oleva aalto reiän kohdalla runsaan 10 cm aallonpituudelle. Pidikkeet tehtiin, jotta voimme tutkia äänen absorptiota puristetuista näytteistä. Niinpä kuvassa on esitetty myös absorptiokäyrät näytteistä 1 ja 2 siten, että leikkasimme näistä näytteistä materiaalia pois, jotta ne mahtuivat pidikkeisiin ilman puristusta. Absorptio luonnollisesti pienenee, koska huokoista materiaalia on vähemmän ja pidike ei vaimenna ääntä ollenkaan. Näytteet 3 ja 4 taas puristimme alkuperäisestä koostaan pienemmiksi pidikkeiden sisään. Kuten absorptiokertoimista



Kuva 4: Impedanssiputkella mitatut läpäisyvaimennukset.

nähdään, puristettu materiaali absorboi ääntä selvästi huonommin, koska huokoskoko pienenee, kun materiaali puristuu ja puristettaessa osa huokoisista menee tukkoon.

Korvatulppien toiminnan kannalta absorptiota tärkeämpi on läpäisyvaimennus, eli miten paljon ääni vaimenee kulkiessa materiaalin läpi tärykalvolle. Kuvassa 4 on esitetty läpäisyvaimennusmittaukset vastaavasti kuin kuvassa 3 esitetyt absorptiokertoimet. Nähdään, että pelkkien materiaalinäytteiden läpäisyvaimennus on n. 10 dB alle 1000 Hz taajuuksilla ja hieman yli 10 dB korkeammilla taajuuksilla. Kun lisätään näytepidikkeet, joissa on osin kovaa muovia ja vähemmän vaimentavaa materiaalia, läpäisyvaimennus kasvaa runsaat 5 dB, jääden silti laajakaistaisesti alle 20 dB. Sen sijaan kun materiaali puristetaan pidikkeeseen, läpäisyvaimennus kasvaa merkittävästi. Kun 29 mm näyte puristetaan 15 mm reikään, niin läpäisyvaimennus on jopa 50-60 dB luokkaa.

#### 4 KESKUSTELUA

Sellusta ja kitosaanista valmistetut kryogeelit ovat huokoisia materiaaleja, jotka absorboivat ääntä hyvin. Suunnatulla jäähdytyksellä saavutetaan elastinen rakenne, joka puristuu hyvin kasaan ja palautuu jonkin verran takaisin. Puristettaessa huokoskoko pienenee luultavasti alle mikrometrin luokkaan, jolloin ääniaallot eivät pääse materiaalin sisään vaan heijastuvat takaisin. Näin saavutetaan tiivis materiaali ja korvatulppasovellus on yksi monista käyttökohteista tällaiselle materiaalille.

Tässä työssä on esitetty alustavia absorptio- ja läpäisyvaimennusmittauksia. Lisätutkimusta vaaditaan vielä reilusti, jotta ymmärrämme kuinka paljon materiaalia pitää puristaa, jotta huokoskoko muuttuu tarpeeksi pieneksi. Lisäksi materiaali on biohajoavaa, mutta kuinka nopeasti käytetyt korvatulpat maatuvat, ei vielä ole tiedossa. Tämä tutkimus kuitenkin osoittaa, että uusiutuvista luonnonmateriaaleista pystytään valmistamaan korvatulppia, mutta valmiiden tuotteiden tekemiseksi vaaditaan mm. standardin mukaisia vaimennusmittauksia keinopäällä ja ns. kuuloketukilla.

Esitetyt mittaukset on tehty korvatulppasovelluksen näkökulmasta. Tulokset näyttävät, että materiaali toimii hyvin vaimentavana akustiikkamateriaalina sekä kasaanpuristuessaan muuttuu ääntä heijastavaksi riippuen puristuksen voimakkuudesta. Tällaisella materiaalilla saattaisi olla myös muita käyttökohteita rakennusmateriaaleissa, joissa on tarve kontrolloida portaattomasti äänen absorptiota ja läpäisyvaimennusta.

## 5 YHTEENVETO

Tässä artikkelissa esitettiin selluloosasta ja kitosaanista tehdyn kryogeelin valmistusprosessia. Kryogeelillä on elastinen rakenne, joka mahdollistaa niiden muotoilun ja puristuvuuden, eli kryogeeliä voidaan puristaa ja asettaa korvaan, minkä jälkeen se palautuu muotoonsa, tiivistäen korvakäytävän, ja estäen tehokkaasti melun pääsyn tärykalvolle. Kaikki raaka-aineet ovat uusiutuvia biomateriaaleja ja kryogeelien pitäisi myös maata nopeasti, mikä olisi toivottava ominaisuus kertakäyttöisille korvatulpille, esim. rock-festivaaleilla. Impedanssimittausten avulla osoitimme, että ilman puristusta kryogeeli absorboi ääntä tehokkaasti, mutta läpäisyvaimennus ei ole kovin suuri. Kun materiaalia puristaa kasaan niin absorptio pienenee, mutta läpäisyvaimennus kasvaa merkittävästi. Emme ole vielä tehneet standardin mukaisia korvatulppamittauksia, mutta ne ovat ohjelmassa kun löydämme parhaat suhteet etikkahappoliuokselle, sellulle ja kitosaanille. Kryogeelit ovat myös erittäin kevyitä, joten niillä voisi olla myös käyttökohteita erilaisissa kerroksellisissa rakenteissa rakennusmateriaaleissa.

## VIITTEET

- [1] T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, and A. Isogai. Cellulose nanofibers prepared by tempo-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8(8):2485–2491, 2007.
- [2] L. Liu, L. Liu, L. Chen, G. Chen, Y. Wei, and F.F. Hong. Synthesis of hemostatic aerogel of tempo-oxidized cellulose nanofibers/collagen/chitosan and in vivo/vitro evaluation. *Materials Today Bio*, 28: 101204, 2024.
- [3] T. Budtova, T. Lokki, S. Malakooti, A. Rege, H. Lu, B. Milow, J. Vapaavuori, and S.L. Vivod. Acoustic properties of aerogels: Current status and prospects. *Advanced Engineering Materials*, 25(6):article 2201137, 2023.
- [4] Y. Liu, K. Yuan, Y. Lin, Y. Yang, W. Kong, J. Shan, H. Niu, W. Kong, F. Li, X. Yue, Y. Du, Y. Liang, H. Chang, Z. Yu, J. Wang, G. Yang, L. Cao, K. Huang, S. Yang, and T. Tang. Directional freeze-casting cryogel loaded with quaternized chitosan modified gallium metal–organic frameworks to capture and eradicate the resistant bacteria for guided regeneration in infected bone defects. *Advanced Materials*, 37(9):2414437, 2025.
- [5] F. Zou, J. Cucharero, Y. Dong, P. Kangas, Y. Zhu, J. Kaskirinne, G.C. Tewari, T. Hänninen, T. Lokki, H. Li, and J. Vapaavuori. Maximizing sound absorption, thermal insulation, and mechanical strength of anisotropic pectin cryogels. *Chemical Engineering Journal*, 462:142236, 2023.
- [6] R. Dai, L. Meng, Q. Fu, S. Hao, and J. Yang. Fabrication of anisotropic silk fibroin-cellulose nanocrystals cryogels with tunable mechanical properties, rapid swelling, and structural recoverability via a directional-freezing strategy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(36):12274–12285, 2021.
- [7] M.A. Kuczmarski and J.C. Johnston. Acoustic Absorption in Porous Materials. Technical report, NASA/ Technical Memorandum, 2011.