

# 탄소나노튜브 첨가에 의한 치과용 글라스아이오노머 시멘트의 기계적 특성

김동애<sup>1</sup>, 김한샘<sup>2,3</sup>, 신원상<sup>2,3</sup>, 이해형<sup>1,3\*</sup>

단국대학교 치과대학 생체재료학교실<sup>1</sup>, 단국대학교 대학원 나노바이오의과학<sup>2</sup>, 단국대학교 조직재생공학연구소<sup>3</sup>

〈Abstract〉

## Effects of Carbon Nanotube Addition on the Mechanical Properties of Dental Glassionomer Cement

*Dong-Ae Kim<sup>1</sup>, Han-Sem Kim<sup>2,3</sup>, Ueon-Sang Shir<sup>2,3</sup>, Hae-Hyoung Lee<sup>1,3\*</sup>*

*Department of Biomaterial Science, College of Dentistry, Dankook University<sup>1</sup>*

*Department of Nanobiomedical Science & BK21 PLUS NBM Global Research Center for Regenerative Medicine, Dankook University<sup>2</sup>*

*Institute of Tissue regeneration Engineering(ITREN), Dankook University<sup>3</sup>*

The aim of this study was to investigate the effect of multiwall carbon nanotube functionalized with carboxyl group (MWCNT-COOH) on the mechanical properties of dental glassionomer cement (GIC). MWCNT-COOH was prepared by the acid oxidative method. The MWCNT-COOH was incorporated into a commercial GIC powder or liquid at 0.5 wt% or 1.0 wt%. The net setting time of the cements was measured in accordance with ISO 9917 (Dental water-based cement). Specimens for compressive strength (4 mm $\phi$  × 6 mm), diametral tensile strength (6 mm $\phi$  × 4 mm) and flexure strength with modulus (2 mm × 2 mm × 25 mm) were prepared by mixing with the cement liquid and kept in water bath of (37 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C. Mechanical tests were conducted in 1 d, 7 d, and 14 days at a cross-head speed of 1 mm/min. Compressive strength of GIC mixed with 0.5 wt% MWCNT-COOH increased significantly at 7 d. However, overall mechanical properties of GIC modified with MWCNT were not significantly increased with a delayed setting time, in comparison with control cement. Overall results indicated that the MWCNT/GIC composite cements showed a limited strengthening effect for dental glassionomer cement.

**Key words** : Compressive Strength, Diametral Tensile Strength, Flexural Strength, Glassionomer Cement, Multi-walled Carbon Nanotube (MWCNT), Net Setting Time.

## I. INTRODUCTION

최근 나노기술을 이용한 새로운 소재들이 등장하고 있다. 이러한 여러 나노 소재 중에서 탄소나노튜브(CNT; Carbon nanotube)

는 탄소의 동소체이며 우수한 전기적, 기계적, 물리적 성질을 지녀 복합재료의 새로운 강화제로 주목 받고 있다 (Grobert N, 2007). CNT는 1991년도에 전기 방전법에 의해 합성된 물질을 투과 전자현미경(Transmission electron microscopy; TEM)으로 분석하는 과정에서 처음으로 발견되었다 (Iijima S, 1991). 보통 직경이 수 nm에서 수십 nm정도를 이루고 있는 길고 가는 튜브형태로 탄소 원자가 3개의 다른 탄소와 결합하는 혼성결합 구조의 육각형 벌집무늬를 형성하고 있으며, 구성하는 외벽의 수에 따라서 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT; single-walled carbon

\* Correspondence: 이해형 (ORCID ID: 0000-0001-7224-5507)  
(31116) 충남 천안시 동남구 단대로 119 단국대학교 치과대학 생체재료학교실  
Tel: +82-41-550-1925, Fax: +82-41-559-7925  
E-mail: haelee@dku.edu

Received: Feb. 12, 2016; Revised: Mar. 11, 2016; Accepted: Mar. 11, 2016

\* 이 논문은 2009년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2009-0093829)

nanotube)와 여러 겹의 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT; multi-walled carbon nanotube)로 구분되어진다. 이들 CNT는 높은 종횡비(aspect ratio), 높은 강도와 강성(stiffness)을 지내며 축방향으로의 유연한 성질을 가지고 있어서 힘을 가하거나 구부리면 원래 형태로 회복되는 성질이 있다.

Yu 등(2000)은 CNT는 기계적 측면에서  $sp^2$  결합을 이루고 있어서 탄성계수와 굽힘 강도 값이 각각 1 TPa, 200 GPa에 이를 정도로 매우 뛰어난 기계적 특성을 나타낸다고 보고하였다. 그 밖에 화학적 안정성, 전기 및 열적특성 면에서 유용한 다기능적 특성을 가지고 있어 나노미터 크기의 충전재로 주목 받고 있다 (White 등, 2007). CNT의 이러한 높은 기계적 장점 때문에 기질을 강화하는 복합재료의 개발에 이용되어 왔다. 폴리머 소재에 CNT를 첨가하여 Polymer-CNT 복합체의 기계적 성질을 증가시켜 물성이나 생체활성을 개선하였으며 (Baughman 등, 2002; Lee 등, 2007; Pantano 등, 2008; Jin 등, 2011; Lee 등, 2011), MWCNT를 이용하여 시멘트나 세라믹 재료의 기계적 성질을 개선한 연구도 보고되었다 (Li 등, 2005; Cwirzen 등, 2008; Wei 등, 2008).

글라스아이오노머시멘트(GIC; glassionomer cement)는 치과에서 일반적으로 사용되고 있는 재료로서 분말 주성분은 calcium fluoro-aluminosilicate glass이며 액은 폴리아크릴릭산(polyacrylic acid)으로 구성되어 있다 (Wilson and Kent, 1972). GIC는 임상 치의학에서 비교적 생체친화성 재료 간주되고 있으며, 분말과 액을 혼합하면 산염기 경화반응에 의하여  $F^-$ 의 방출에 의한 치아우식 예방 뿐 아니라, 폴리아크릴릭산 액의 카복실기 이온(-COOH)은 치아의  $Ca^{2+}$ 과 화학적 결합을 하여 시멘트의 결합력을 증가시킨다 (Anusavice, 2003). 그러나 불소방출 효과와 치질과의 화학적 결합을 동시에 얻을 수 있는 재료임에도 불구하고 높은 취성과 낮은 강도의 단점으로 인해 사용 범위가 제한적이다. 이러한 취약점을 극복하기 위해 물성과 조성의 변화를 통한 연구들이 있어왔다 (Neve 등, 1992; Smith, 1998). 또한 GIC 분말에 은, 스테인레스 스틸, 티타늄 분말 또는 나노섬유 등 금속 또는 세라믹 입자를 첨가하여 분말을 변조시킴으로써 GIC의 강화 효과를 거두는 연구들이 많이 있어왔다 (Kerbey와 Bleiholder, 1991; Kerbey와 Knobloch, 1993; Moshaverinia 등, 2011; Kim 등, 2012). GIC의 생활성 등 기능성 개선을 위하여 수산화인회석, 생체유

리, 생체활성 성분 등을 첨가한 GIC의 개발연구도 이어지고 있다 (Gu 등, 2005; Pinheiro 등, 2005; Kim 등, 2014, Kim 등, 2015)

그간 CNT를 첨가하여 재료의 특성을 개선한 많은 선행연구들이 있어왔다. 그러나 치과용 재료에 있어서 CNT를 첨가한 복합 소재의 연구는 드문 편이다. 본 연구에서는 치과용 글라스아이오노머시멘트의 분말과 액에 탄소나노튜브(CNT)를 분산상으로 첨가시킬 때 경화시간의 변화와 기계적 성질에 미치는 효과를 알아보고자 하였다.

## II. MATERIALS AND METHODS

### 1. 실험재료

1) 카르복실화된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT-COOH)제조

실험에 사용된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)는 직경 15-20 nm, 길이 10-20  $\mu$ m의 EMP(95%, EM-Power Co., Korea)의 제품을 사용하였다. CNT 고른 분산은 성능을 좌우하는 중요한 요소이다. 본 연구에서는 분산도와 GIC 액과의 반응을 촉진시키기 위하여 CNT를 강산을 이용한 산화 과정으로 카르복실기(carboxyl group)를 갖는 기능화 처리를 하였다. 제조 방법은 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 0.5 g을 Duksan사의 제품 황산( $H_2SO_4$ )과 질산( $HNO_3$ ) 1:1 혼합용액 25 ml 에 넣은 후 교반기를 이용하여 80°C에서 2일 동안 환류하여 교반하였다. 그 후 증류수 100 ml에 희석하여 기공크기 0.4  $\mu$ m 폴리카보네이트 필터(polycarbonate filter)를 이용하여 여과하였다. 얻어진 분말은 pH가 7.0이 될 때까지 증류수로 여러 번 세척한 다음 50°C 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 카르복실화된 MWCNT-COOH를 얻었다.

2) MWCNT-COOH와 GIC 복합체 분말 (CNTP) 제조

200 mg MWCNT-COOH 분말을 50 ml 증류수에 넣은 후 초음파 발생기를 이용하여 분산 시킨다. 이 용액에 MWCNT-COOH 0.5 wt% (CNTP0.5) 또는 1.0 wt%(CNTP1.0)가 되도록 치과용 글라스아이오노머시멘트(HY-BOND GLASSIONOMER CX, Shofu, Japan; Lot number, Powder 051162, Liquid

041072) 분말을 혼합한 후 가열 교반기를 이용하여 증류수를 증발시켜 MWCNT-COOH/ GIC 복합분말을 제조하였다 (Table 1, Figure 1).

### 3) MWCNT-COOH와 GIC 복합체 용액(CNTL) 제조

MWCNT-COOH/GIC 복합체 용액 제조는 분산을 위하여 GIC 혼합액(15g)에 MWCNT-COOH 분말을 0.5 wt% (CNTL0,5) 또는 1.0 wt%(CNTL1,0)가 되도록 넣은 후 50°C 오븐에서 24시간 볼밀(ball mill)하여 균일한 MWCNT-COOH 액을 조성하였다(Table 1).

## 2. 경화시간 및 기계적 성질 특성 실험

경화시간은 몰드를 금속판에 올려놓고 시멘트의 분말과 액의 비율을 2:1로 혼합하여 일정한 높이까지 채운 후 시멘트 시편을 포함하는 금속판 전체를 37±1°C 최소 90% 상대습도를 유지하는 조건에 보관 후 ISO규격 9917에 따라 무게 400g±5g, 직경 1±0,1 mm, 침의 끝 부분은 직경 5 mm의 원통형 압침을 이용하여 30초 간격으로 압흔침을 수직으로 5초간 유지하면서 경화 시간을 측정하였다. 대략 경화시간 30초 전부터는 10초 간격으로 측정하였다. 측정은 압흔침이 완전한 원형을 형성하지 못할 때까지 측정하였으며 세 번 반복 실시하였다 (Kim 등, 2014).

시편의 기계적 특성은 여러 가지 측정법에 의하여 평가하였다 (Im 등, 2015). 압축강도( $\sigma_c$ )는 ISO규격 9917에 따라 직경 4 mm 높이 6 mm 실린더 형태의 금속몰드로 압축강도 시편을

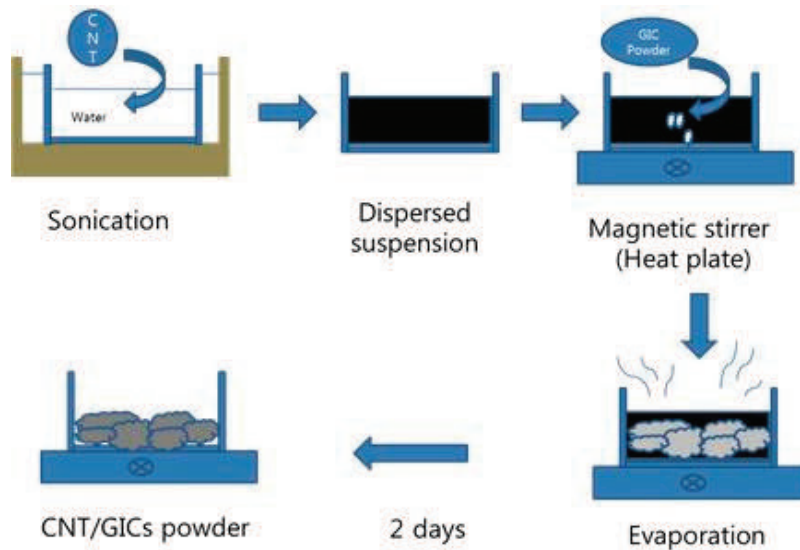


Figure 1. Preparation process of MWCNT-COOH/GIC powder composites samples (CNTP).

Table 1. Composition of MWCNT-COOH/GIC specimens

Code	GIC powder (g)	CNT (mg)	Liquid (g)	CNT (wt%)
Control	30	0	15	0
CNTL0,5	0	150	15	0,5
CNTL1,0	0	300	15	1,0
CNTP0,5	30	150	0	0,5
CNTP1,0	30	300	0	1,0

제작하고 아래 공식을 사용하여 아래와 같이 계산하였다.

$$\sigma_c = 4P/\pi d^2$$

여기서 P는 최대하중, d는 시편의 직경.

간접인장 강도( $\sigma_d$ )는 ISO 9917 규격의 직경 6 mm 높이 4 mm 테프론 몰드를 이용하여 시편을 제작하였으며 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\sigma_d = 2P/\pi dt$$

여기서 d는 시편의 직경, t는 높이.

굽힘강도( $\sigma_f$ ) 시편은 ISO 4049 규격에 따라 폭 2 mm, 높이 2 mm, 길이 25 mm 금속몰드를 이용하여 제작하였으며 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\sigma_f = 3PL/2bd^2$$

여기서 L은 상부 하중점간의 거리, d는 시편의 폭, b는 시편의 두께.

시편은 각 실험군당 10개씩 제작하였으며 시편제작 방법은 몰드에 균일하게 혼합한 시멘트를 채운 후 50 N의 압력을 가한 후 (37±1 )°C의 100% 상대습도 항온수조에 1시간 보관 후 몰드에서 시편을 제거하였다. 제거한 시편은 37°C 증류수에서 1, 7, 14일간 침적 후 재료시험기(Instron 8871, Instron 3344, USA)를 이용하여 1 mm/min의 속도로 강도 측정하였다.

### 3. 통계처리

각 실험군의 강도는 PASW Statistics 21.0 (SPSS, USA)을 사용하여 일원배치(one-way ANOVA)와 Tukey HSD 다중비교 분석을 P<0.05 유의수준에서 재료와 시간의 경과에 따른 각 군의 통계 비교분석을 실시하였다.

### 4. 주사전자현미경관찰

카르복실화 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT-COOH)와 GIC 분말은 FE-SEM(MIRA II, TESCAN, Czech)을 사용하여 관찰하였다.

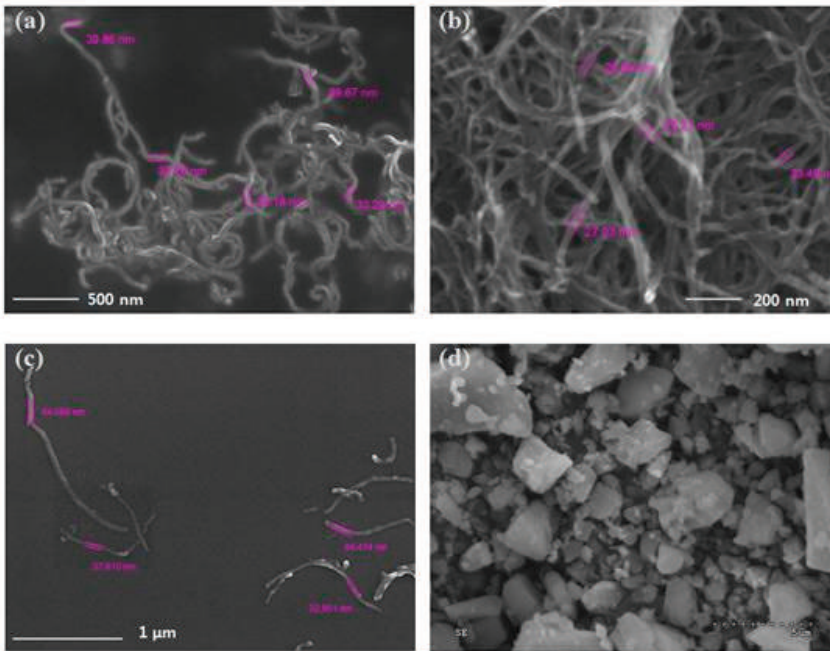
**Table 2.** Results of mechanical properties with statistical differences

	Compressive strength (MPa)			Diametral tensile strength (MPa)		
	1 day	7 days	14 days	1 day	7 days	14 days
Control	124.9(19.0) <sup>Ab</sup>	104.0(18.8) <sup>Aa</sup>	119.5(23.0) <sup>Aab</sup>	8.7(1.6) <sup>ABa</sup>	7.5(1.5) <sup>Aa</sup>	10.2(1.8) <sup>Bab</sup>
CNTL0.5	115.9(22.5) <sup>Aab</sup>	96.9(16.3) <sup>Aa</sup>	101.8(20.9) <sup>Aa</sup>	8.3(2.1) <sup>Aa</sup>	9.0(1.6) <sup>Aa</sup>	9.8(2.1) <sup>Aab</sup>
CNTL1.0	105.2(23.4) <sup>Aab</sup>	93.9(15.8) <sup>Aa</sup>	123.2(32.9) <sup>Aab</sup>	9.6(1.3) <sup>Aa</sup>	9.4(1.7) <sup>Aa</sup>	9.1(1.2) <sup>Aa</sup>
CNTP0.5	125.2(14.4) <sup>Ab</sup>	172.1(35.0) <sup>Bb</sup>	132.6(17.4) <sup>Aab</sup>	7.7(2.4) <sup>Aa</sup>	8.8(1.6) <sup>ABa</sup>	10.1(1.1) <sup>Bab</sup>
CNTP1.0	86.7(47.6) <sup>Aa</sup>	116.9(31.4) <sup>ABa</sup>	143.3(30.5) <sup>Bb</sup>	8.2(1.7) <sup>Aa</sup>	9.4(1.7) <sup>ABa</sup>	11.2(1.4) <sup>Bb</sup>

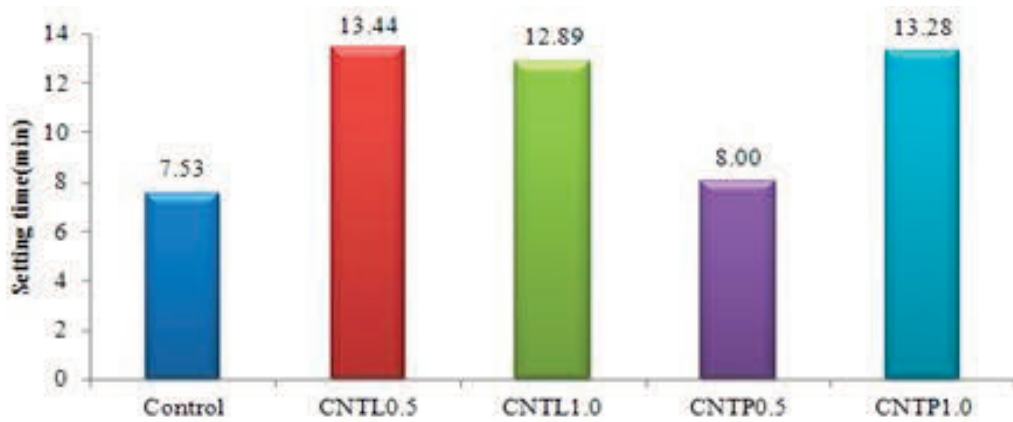
  

	Flexural strength (MPa)			Flexural modulus (GPa)		
	1 day	7 days	14 days	1 day	7 days	14 days
Control	6.5(0.8) <sup>Aab</sup>	7.6(1.6) <sup>Aab</sup>	11.8(1.2) <sup>Bc</sup>	11.1(1.5) <sup>Ab</sup>	16.8(4.7) <sup>Bb</sup>	19.5 (1.4) <sup>Bb</sup>
CNTL0.5	7.0(1.0) <sup>Ab</sup>	10.3(1.2) <sup>Bc</sup>	11.1(1.5) <sup>Bbc</sup>	12.7(2.2) <sup>Ab</sup>	17.1(3.2) <sup>Bb</sup>	19.3(3.0) <sup>Bb</sup>
CNTL1.0	7.4(1.0) <sup>Ab</sup>	8.7(1.2) <sup>Abc</sup>	12.7(2.1) <sup>Bc</sup>	12.4(1.5) <sup>Ab</sup>	15.3(2.2) <sup>Bb</sup>	21.4(3.6) <sup>Cb</sup>
CNTP0.5	6.4(0.7) <sup>Aab</sup>	8.7(1.1) <sup>Bbc</sup>	8.1(1.2) <sup>Ba</sup>	11.8(2.5) <sup>Ab</sup>	16.0(3.9) <sup>Bb</sup>	13.3(2.2) <sup>ABa</sup>
CNTP1.0	5.4(1.7) <sup>Aa</sup>	6.5(1.4) <sup>Aa</sup>	9.6(1.0) <sup>Bab</sup>	8.0(2.1) <sup>Aa</sup>	10.3(1.9) <sup>Ba</sup>	15.3(1.6) <sup>Ca</sup>

Mean values groups with the same characters mean statistically insignificance at p<0.05 level. The upper-case letters are for comparison between immersion times and the lower-case letters are for comparison between GICs.



**Figure 2.** Scanning electron micrographs of multiwalled carbon nanotubes functionalized with carboxyl group (MWCNT-COOH) at various magnifications (a-c), GIC powder (d).



**Figure 3.** Mean net setting time of the prepared glass-ionomer cements (n=3).

### III. RESULTS

산 처리 방법으로 제조한 카르복실화된 다중벽 탄소나노튜브 브(MWCNT-COOH)는 Figure 2(a)-(c)에서 직경이 20.0-44.0 nm 임을 보여주고 GIC 미세구조는 Figure 2(d)에 보여주고 있다. MWCNT-COOH를 첨가하여 글라스아이오노머시멘트의 경화시간을 측정한 결과 8.00-13.44 분으로 기존의 글라스아이오노머 시멘트 7.53 분 보다 높게 나타났다(Figure 3).

각 기계적 특성들의 결과 및 통계분석은 Table 2에 정리하였다. 각 실험군에서의 평균압축강도는 86.7-172.1 MPa, 간접인장강도는 7.5-11.2 MPa, 굽힘강도와 탄성계수는 각각 5.4-12.7 MPa과 8.0-21.4 MPa의 범위를 나타냈다. 압축강도는 MWCNT-COOH를 분말에 0.5 wt% (CNTP0.5)첨가한 실험군에서 7일 침전한 강도값이 172.1 MPa로 대조군 104.0 MPa 보다 월등히 높은 값을 보였으며, 또한 분말에 1.0 wt% 함유된 실험군(CNTP1.0)은 14일 경과 후 143.3 MPa 대조군

보다 높은 값을 보였다. 간접인장강도값의 경우 실험군간의 값의 변화는 있었으나 통계적 유의성은 보이지 않았다. 굽힘 강도와 탄성계수는 액에 첨가한 두 실험군에서 통계적 유의성을 보였으며 분말에 1 wt% 첨가한(CNTP1.0)에서 가장 낮은 값을 나타냈다. 이는 액에 첨가한 경우가 분말보다 강도 증가 효과가 있음을 보여주고 있다.

#### IV. DISCUSSION

글라스아이오노머 시멘트는 수복재 및 접착제로 널리 사용되고 있으나 높은 취성, 낮은 강도와 마모저항성 등의 단점으로 인하여 높은 교합력이 적용되는 부위에는 사용을 제한하고 있는 실정이다. 이에 많은 선행연구에서 더 나은 물성을 개선하기 위해 많은 연구가 이루어졌다. 초기에 Crisp 등 (1976)은 분말/용액 비율이 증가할수록 물성이 향상되는 분액비의 농도영향에 관한 연구를 보고하였으며, Wasson (1993)은 아말감 합금의 금속 분말을 첨가하는 방법으로 개발하였다. 그러나 최근 동향은 생체내에서의 물질 친화성 및 주변조직과의 화학적 결합 등 생체친화성(Biocompatibility)에 관한 연구가 증가하면서 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite), 지르코니아 (Zirconia), 산화알루미늄(Aluminum oxide), 생체유리(Bioglass)등 다양한 생체재료를 분산하여 글라스아이오노머 시멘트에 첨가하는 방법으로 기존의 GIC 물성을 강화시켰다. Lucas 등 (2003)은 0.3-50  $\mu\text{m}$ 의 HA 구형(spherical)입자를 GIC에 첨가하여 기계적 성질이 증가하였다고 보고하였다. Choi 등 (2008)은 sol-gel 합성한 생체유리분말을 GIC에 혼합하여 글라스아이오노머 시멘트의 기계적 특성과 세포활성도를 연구하였다. 앞에서 언급하였듯이 GIC의 물성을 강화하기 위하여 금속 및 생체세라믹 입자들이 첨가되어 왔으나 물리적 성질 개선에 한계가 있다. 이에 다른 후보물질들의 첨가에 의한 복합 GIC 연구가 활발히 이루어지고 있다.

탄소나노튜브는 우수한 기계적 물성으로 여러 분야에서 다양하게 응용되고 있는 재료이지만 단독으로는 원하는 물성을 얻는데 한계가 있다. 이에 탄소나노튜브는 금속, 세라믹 같은 나노복합재료 분야에서 이상적인 강화 충전재(filler)로 활용

하고 있다 (Yun 등, 2007). 탄소나노튜브는 시멘트의 물리적 성질을 개선하기 위한 첨가 입자로 충분하다고 여겨진다. 그러나 탄소나노튜브가 고분자 내에서 충전제로서의 충분한 장점이 발휘되기 위해서는 입자의 분산기술이 중요한 요소이다. Riggs 등 (2000)은 질산, 황산과 같은 산을 이용하여 탄소나노튜브 표면을 산화시킴으로써 카르복실기 그룹(Carboxyl group) 기능화(Functionalization)를 실시하여 -C=O, -COOH 기능을 형성함으로써 수용액상에 안전한 탄소나노튜브를 얻었다.

본 연구에서도 이와 같이 이중벽 복합 탄소나노튜브(MWCNT)를 카르복실화 제조하고 종래형 GIC에 첨가하여 경화특성과 강화효과를 조사하였다. 혼합시멘트의 경화시간은 GIC 분말에서 MWCNT의 함량이 1 wt%로 증가 시, 또한 시멘트 액에 혼합 시 GIC의 경화시간이 증가함을 보였다 (Figure 3). 이는 ISO규격 9917 2-8분 범위 보다 큰 값을 보여주었으나 CNTP0.5는 첨가하지 않은 GIC에 비하여 차이를 보이지 않았다.

기계적 특성의 결과에서 MWCNT-COOH를 분말에 0.5 wt% 첨가한 GIC(CNTP0.5)는 대조군에 비하여 7일 후 172.1 MPa의 월등히 높은 압축강도를 보였다 ( $P < 0.05$ ). 그러나 14일 후 결과에서는 전반적으로 대조군에 비하여 압축강도, 간접인장강도, 굽힘 특성들의 통계적으로 유의한 증가 효과는 나타나지 않았다. Qian 등 (2000)은 1 wt%의 탄소나노튜브를 폴리스티렌(polystyrene)에 첨가하여 탄성율과 인장강도가 향상되었다고 보고하였으며 Chaipanich 등 (2010)은 플라이애쉬 시멘트 (fly-ash cement)와 탄소나노튜브(CNT)를 복합체를 제조하여 압축강도를 실험한 결과 탄소나노튜브의 함량이 증가할수록 강도가 증가하였다고 보고하였다. 이들의 연구에서 MWCNT 함량이 1 wt% 경우가 가장 높은 강도 값을 보였으며 이는 본 연구에서의 결과와 전반적으로 일치한다고 볼 수 있다.

그간 MWCNT를 치과용 시멘트의 첨가재로 응용한 연구는 매우 드물다는 점에서 본 연구는 선구적이라고 할 수 있다. GIC에 대한 CNT분산 효과는 액에서보다 분말에서 크게 나타났다. 그러나 기계적 특성면에서 보다 향상된 결과를 얻기 위해서는 CNT의 보다 효율적인 분산 기술과 CNT 기능화 처

리에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

## V. REFERENCES

- Anusavice KJ. Phillip's science of dental materials (2003).
- Baughman RH, Zakhidov AA, De Heer WA (2002). Carbon nanotubes the route toward applications. *Science* 297(5582):787-792.
- Chaipanich A, Nochaiya T, Wongkeo W, Torkittikul P (2010). Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites. *Mater Sci Eng A* 527(4):1063-1067.
- Choi JY, Lee HH, Kim HW (2008). Bioactive sol-gel glass added ionomer cement for the regeneration of tooth structure. *J Mater Sci Mater Med* 19(10):3287-3294.
- Crisp S, Lewis BG, Wilson AD (1976). Characterization of glass ionomer cement:2 Effect of powder to liquid ratio on the physical properties. *J Dent* 4(6):287-290.
- Cwirzen A, Cwirzen K,H, Penttala V (2008). Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. *Adv Cement Res* 20(2) 65-73.
- Grobert N (2007). Carbon nanotubes becoming clean. *Mater today* 10(12):28-35.
- Gu YW, Yap AUJ, Cheang P, Khor KA (2005). Zirconia-glass inomer cement-a potential substitute for miracele mix. *Scripta Materialia* 52(2):113-116.
- Iijima, S (1991). Helical microtubules of graphitic cabon. *Nature* 354:56-58.
- Im YW, Jun SK , Kim SC, Kim DA, Kim GR, Kim NS, Lee HH (2015). Standardized test methods for mechanical properties of dental prosthetic/restorative materials and their applications. *J Korean Soc Dent Mater* 42(3):259-270.
- Jin GZ, Kim MJ, Shin US, Kim HW (2011). Neurite outgrowth of dorsal root ganglia neurons is enhanced on aligned nanofibrous biopolymer scaffold with carbon nanotube coating. *Neurosci Lett* 501(1):10-14.
- Kerby RE, Bleiholder RF (1991). Physical properties of stainless-steel and silver-reinforced glass-ionomer cements. *J Dent Res* 70(10):1358-1361.
- Kerby RE, Knobloch L (1993). Strength characteristics of titanium and silver-reinforced glass ionomer and silver-reinforced glass ionomer cements. *J Dent Res* 72:221(abst. # 938).
- Kim DA, Kim GR, Song CK, Yoon JW, Lee HH (2012). Strength of dental glass-ionomer cement by addition of titania nanofiber. *Kor J Dent Mater* 39(3):177-182.
- Kim DA, Abo-Mosallamc H, Lee HY, Kim GR, Kim HW, Lee HH (2014). Development of a novel aluminum-free glass ionomer cement based on magnesium/strontium-silicate glasses. *Mater Sci Eng C* 42(1):665-671.
- Kim DA, Abo-Mosallam H, Lee HY, Lee JH, Kim HW, Lee HH (2015). Biological and mechanical properties of an experimental glass-ionomer cement modified by partial replacement of CaO with MgO or ZnO. *J Appl Oral Sci* 23(4):369-375.
- Lee H, Mall S, He P, Shi D, Narasimhadevara S, Yun YH, Shanov V, Schulz MJ (2007). Characterization of carbon nanotube/nanofiber-reinforced polymer composites using an instrumented indentation technique. *Compos B* 38(1):58-65.
- Lee HH, Shin US, Jin GZ, Kim HW (2011). Highly Homogeneous carbon nanotube-polycaprolactone composites with various and controllable concentrations of ionically-modified-MWCNTs. *Bull Korean Chem Soc* 32(1):157-161.
- Li GY, Wang PM, Zhao X (2005). Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 43(12):1239-1245.
- Lucas ME, Arita K, Nishino M (2003). Toughness, bonding

- and fluoride-release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement. *Biomater* 24(21):3787-3794.
- Moshaverinia A, Roshpour N, Chee WWL, Schricker SR (2011). A review of powder modifications in conventional glass-ionomer dental cements. *J Mater Chem* 21(5):1319-1328.
- Neve AD, Piddock V, Combe EC (1992). Development of novel dental cements. I. formulation of aluminoborate glasses *Clinical Mater* 9(1):7-12.
- Pantano A, Modica G, Cappello F(2008). Multiwalled carbon nanotube reinforced polymer composites. *Mater Sci Eng A* 486(1-2):222-227.
- Pinheiro SL, Simionato MR, Imparato JC, Oda M (2005). Antibacterial activity of glass-ionomer cement containing antibiotics on caries lesion microorganisms. *Am J Dent* 18(4):261-6.
- Qian D, Dickey EC (2000). Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *App Phys Lett* 76(20):2868-2870.
- Riggs JE, Guo Z, Carroll DL, Sun YP (2000). Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes. *J Am Chem Soc* 122(24):5879-5880.
- Smith DC (1998). Development of glass-ionomer cement systems. *Biomaterials* 19(6):467-478.
- Wasson EA (1993). Reinforced glass ionomer cements-a review of properties and clinical use. *Clin Mater* 12(3): 181-190.
- Wei T, Fan Z, Luo G, Wei F (2008). A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness. *Mater Lett* 62(4-5):641-644.
- White AA, Best SM, Kinloch IA (2007). Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: A review. *Int J Appl Ceram Technol* 4(1):1-13.
- Wilson AD, Kent BE (1972). A new translucent cement for dentistry. The glass ionomer cement. *Br Dent J* 132(4): 133-135.
- Yu MF, Files BS, Arepalli S, Ruoff1 RS (2000). Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys Rev Lett* 84(24):5552-5555.
- Yun CH, Lee HS (2007). Carbon nanotube composite. *Polymer Sci and Technol* 18(1):4-7.