



저/고분자량 키토산에 의한 종래형 치과용 글라스아이오노머 시멘트의 강화

김동애^{1,2}, 김규리³, 전수경^{2,4}, 이정환⁵, 이해형^{2,5*}

경운대학교 치위생과¹, 단국대학교 치과대학 생체재료학교실², 김천대학교 치기공학과³,
 경동대학교 치위생과⁴, 단국대학교 조직재생공학연구소⁵

〈Abstract〉

Strengthening of conventional dental glass ionomer cement by addition of chitosan powders with low or high molecular weight

Dong-Ae Kim^{1,2}, Gyu-Ri Kim³, Soo-Kyung Jur^{2,4}, Jung-Hwan Lee⁵, Hae-Hyoung Lee^{2,5}*

¹Department of Dental Hygiene, Kyungwoon University

²Department of Biomaterial, College of Dentistry, Dankook University

³Department of Dental Technology, Gimcheon University

⁴Department of Dental Hygiene, Kyungdong University

⁵Institute of Tissue Regeneration Engineering, Dankook University

The aim of this study was to investigate the effects of chitosan powder addition on the strengthening of conventional glass ionomer cement. Two types of chitosan powders with different molecular weight were mixed with conventional glass ionomer cement (GIC): low-molecular weight chitosan (CL; 50~190 kDa), high-molecular weight chitosan (CH; 310~375 kDa). The chitosan powders (CL and CH) were separately added into the GIC liquid (0.25-0.5 wt%) under magnetic stirring, or mixed with the GIC powder by ball-milling for 24 h using zirconia balls. The mixing ratio of prepared cement was 2:1 for powder to liquid. Net setting time of cements was measured by ISO 9917-1. The specimens for the compressive strength (CS; 4 x 6 mm), diametral tensile strength (DTS; 6 x 4 mm), three-point flexure (FS; 2 x 2 x 25 mm) with flexure modulus (FM) were obtained from cements at 1, 7, and 14 days after storing in distilled water at (37±1)°C. All mechanical strength tests were conducted with a cross-head speed of 1 mm/min. Data were statistically analyzed by one-way ANOVA and Tukey HSD post-hoc test. The mechanical properties of conventional glass ionomer cement was significantly enhanced by addition of 0.5 wt% CL to cement liquid (CS, DTS), or by addition of 10 wt% CH (FS) to cement powder. The CL particles incorporated into the set cement were firmly bonded to the GIC matrix (SEM). Within the limitation of this study, the results indicated that chitosan powders can be successfully added to enhance the mechanical properties of conventional GIC.

Key words: Chitosan, Compressive strength, Diametral tensile strength, Flexure strength, Glass ionomer cement

1. 서론

치과용 글라스아이오노머 시멘트(Glassionomer cement; GIC)는 실리케이트 베이스의 글라스 분말과 고분자 전해질 용액인 폴리아크릴릭산(Polyacrylic acid) 수용액의 산 염기 반응에 의하여 경화하는 시멘트 재료이다 (Wilson and Kent, 1972; Anusavice et al., 2013). 이러한 GIC는 치질과 화학적 결합이 이루어지고, 시멘트로부터 방출되는 불소 이온에 의한

* Correspondence: 이해형 (ORCID ID: 0000-0001-7224-5507)
 (31116) 충남 천안시 동남구 단대로 119 단국대학교 치과대학 생체재료학교실
 Tel: +82-41-550-1928, Fax: +82-41-559-7925
 E-mail: haelee@dku.edu

Received: Feb. 8, 2017; Revised: Mar. 25, 2017; Accepted: Mar. 25, 2017

* 이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2015R1A2A2A01007567).

항우식 효과 및 생체친화성이 우수하여 널리 사용되고 있다 (Smith, 1998; Simmons et al., 2016). 그러나 이러한 종래형의 GIC는 상대적으로 낮은 기계적 특성으로 구강내에서 그 사용 범위가 제한되어 왔다 (Lohbauer, 2010; Sidhu, 2011). 그러므로 그간 GIC의 특성을 향상시키기 위해 GIC의 조성 변화와 무, 유기물질을 첨가하여 시멘트의 특성을 강화시키는 다양한 연구가 있어왔다.

GIC의 물성/기계적 특성을 개선하기 위해 초기에는 폴리아크릴릭산(polyacrylic acid) 및 주석산의 농도변화 등 주로 시멘트 액의 성분을 변화시키는 선행 연구들이 이루어졌다 (Neve et al., 1992). 그러나 이후에는 GIC 분말에 다양한 금속, 세라믹, 유리섬유 등 다양한 무기물질을 첨가하여 많은 연구가 진행되었다 (Moshaverinia et al., 2011). Kerby와 Bleiholder는 스테인레스강 및 은 입자를 첨가하여 압축강도와 인장강도를 증가시켰다 (Kerby and Bleiholder, 1991). 또한 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite)와 같은 바이오세라믹 (Gu et al., 2005b; Moshaverinia et al., 2008; Arita et al., 2011; Barandehfard et al., 2016), 또는 각종 합성 생체유리 분말들을 GIC에 첨가하여 낮은 용해도와 더불어 기계적 특성의 저하없이 생체활성을 갖는 GIC를 제조하였다 (Choi et al., 2008; Bertolini et al., 2009). GIC 성분과 유사한 단유리 섬유(short glass fiber) 생체재료를 제조하고 첨가하여 개선된 연구가 보고되고 있다(Kobayashi et al., 2000; Hammouda, 2009). 또한 지르코니아(ZrO_2)를 GIC분말에 첨가하거나 글라스 성분에 첨가하여 기계적 특성을 증가시켰다 (Gu et al., 2005a; Abo-Mosallam et al., 2016). 이 밖에 새로운 시도로 titania(TiO_2)입자(Elsaka et al., 2011)나 titania 나노섬유(Kim et al., 2012) 및 carbon nanotube(Kim et al., 2016)를 치과용 GIC에 첨가하여 압축강도, 간접인장 강도 등 기계적 특성을 증가시킬 수 있음을 입증하였다.

한편 키토산(chitosan)과 같은 유기소재도 항균성이 있고 생체적합성이 우수한 것으로 알려져 생체의료용 재료에 폭넓게 응용되고 있다 (Kas, 1997; Petri et al., 2007). 키토산은 갑각류나 곤충의 겹껍질의 주성분의 키틴을 탈아세틸화(deacetylation)하여 얻어지며, 분자 구조 내에 한 개의 1차 아민기를 갖고 있어 화학적 반응이 용이한 천연에 존재하는 다당 계열의 biopolymer 물질의 고분자이다. 또한 키토산은 pH<6.5에서 강한 양전하를 형성하여 산성용액에서 쉽게 용해되어 음전하를 형성하는 분자들과 이온결합이 용이하므로 식품, 의약품 재료에서 많은 연구가 활발히 진행되고 있다 (Son and Lee 2004). Ko 등은 키토산을 치과용 콤포짓트 레진에 첨가하여 항균성과 기계적 특성의 변화를 보고 하였다 (Ko et al., 2002).

본 연구에서는 키토산을 치과용 시멘트에 응용하고자, 종래형 GIC의 액과 분말에 각각 저/고분자 키토산을 첨가하여 시멘트의 경화시간 및 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

글라스아이오노머 시멘트는 GC(GC Fuji 1, GC, Japan)와 저/고분자 키토산은 Sigma Aldrich 사로부터 구입하였다 (Table 1).

저분자량의 키토산(LC)과 고분자량 키토산(HC) 분말은 글라스아이오노머 시멘트(GC Fuji 1)분말에 각각 10 wt% 혼합한 후 24시간 지르코니아 볼과 함께 볼밀(ball mill)하여 균일하게 혼합하였다. 시멘트액에 대한 혼합은 각 키토산을 0.25 wt% - 0.5 wt% 혼합 후 24시간동안 자석 교반기를 이용

Table 1. Glassionomer cement and chitosan powders used in the study

Brand Name	Batch Number	Manufacturer
GC Fuji 1	11003301	GC Co., Japan
Chitosan, low molecular weight	50~190 kDa, 75~85% deacetylation	MKBD0020
Chitosan, high molecular weight (Coarse ground flakes and powder)	310~375 kDa, 75% deacetylated	12913CJ
		Sigma-Aldrich, USA

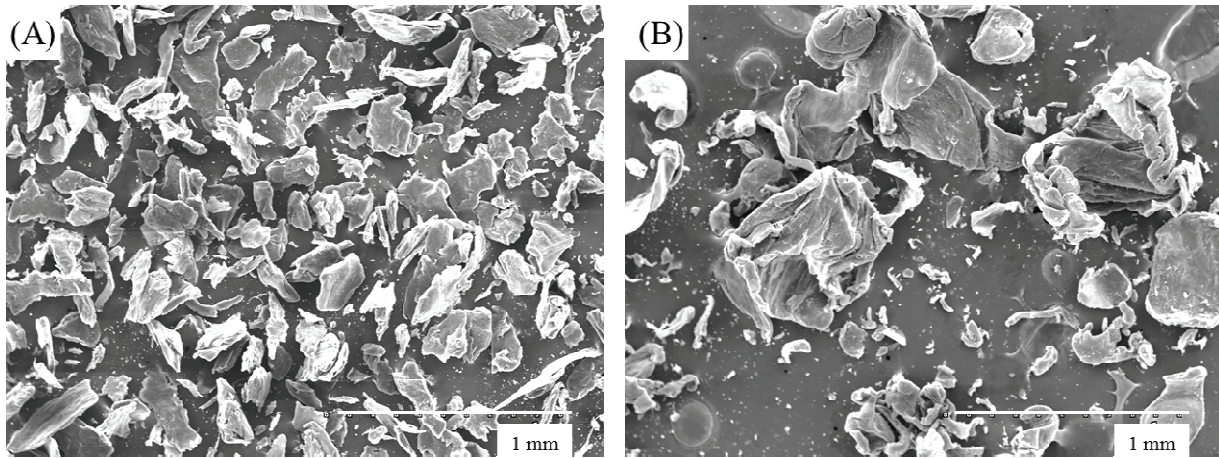


Figure 1. SEM of chitosan particles. (A) low molecular weight, (B) high molecular weight

하여 혼합하였다. Table 2는 실험군과 대조군의 각 혼합비와 기호를 나타낸다. Fig. 1은 실험에 사용한 저/고분자 키토산 입자들의 형태이다.

Table 2. The composition of mechanical strength GIC containing chitosan

Materials Code	GIC (wt%)	Compositions		Liquid (wt%)
		Low Chitosan, LC (wt%)	High Chitosan, HC (wt%)	
Control	100	0.0	0.0	50.0
CLL0,25	100	0.25	0.0	49.75
CHL0,25	100	0.0	0.25	49.75
CLL0,5	100	0.5	0.0	49.5
CHL0,5	100	0.0	0.5	49.5
CLP10	90	10.0	0.0	50.0
CHP10	90	0.0	10.0	50.0

* CL- Chitosan low molecular weight, CH- Chitosan high molecular weight

2. 실험방법

1) 순경화시간 (net setting time)

모든 시멘트의 혼합비는 대조군 제조사의 지시에 따라 2(분말):1(액)의 무게비로 혼합하였다. 혼합한 시멘트의 순 경화시간은 ISO 9917-1:2007에 따라 몰드에 넣은 후 (37±1)°C, 상대습도 90%를 유지할 수 있는 항온수조(BS-31, Jeio-Tech)에서 보관하면서 무게 (400±5) g, 침 직경 (1±0.1) mm를 갖는 압

자(indentor)를 이용하여 순경화시간을 측정하였다. 각 실험군당 세 번을 측정하여 평균을 구하였다.

2) 기계적 성질

분말과 액을 2:1 비율로 혼합한 후 시편제작 후 각각의 분리형 몰드에 주입하였다. 몰드를 온도 (37±1)°C 100% 상대습도 조건에 1시간 유지 후 시편을 제거하였다. 제거한 시편들은 다시 37°C 증류수에 1일, 7일, 14일 각각 침적 보관한 후 각 시험법에 의하여 시험하였다 (Im et al., 2015). 각 특성들은 강도시험기(Instron 8871, USA)를 이용하여 1 mm/min의 속도로 실시하여 평균과 표준편차를 구하였다 (n=10).

압축강도(σ_{cs})는 직경 4 mm, 높이 6 mm의 실린더 금속주형(ISO규격 9917-1)을 용하여 제작하였으며 다음 식에 의하여 산출하였다.

$$\sigma_{cs} = 4P/\pi D^2$$

간접인장강도(σ_{DTS})는 직경 6 mm, 높이 4 mm의 테프론제 몰드를 이용하여 제작 후 산출 공식은 다음과 같이 산출하였다.

$$\sigma_{DTS} = 2P/\pi DT$$

굽힘강도와 탄성 계수의 시편은 폭 2 mm, 높이 2 mm, 길이 25 mm의 금속몰드 (ISO규격 4049)를 이용하였으며 산출 공식은 다음과 같이 산출하였다

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

여기서 P는 파절시의 하중, D는 시편의 직경, b: 시편의 폭, d : 시편의 두께를 나타내며, L은 굽힘시험의 지점간 거리이다.

3. 통계처리

측정된 측정값의 통계처리는 PASW 18(SPSS, USA)을 이용하였고 각 군의 실험결과는 재료와 시간의 경과에 따른 강도 평균 비교는 일원배치 분산분석 ANOVA 및 Tukey HSD 다중 비교 분석을 유의수준 $p < 0.05$ 에서 실시하였다.

4. SEM관찰

간접인장강도 측정 후 파절 된 시편 단면을 백금 코팅 처리하여 Scanning Electron Microscope (SEM, MIRA 3 LMH, Tescan, Czech)을 이용하여 시멘트와 키토산 입자 결합 양상을 관찰 하였다.

III. 결 과

1. 순경화시간

GIC들의 평균 순경화시간의 결과는 2.60-3.53 분으로 Fig. 2에 표시하였다. 저분자 키토산(CL)을 분말을 함유한 시멘트의 경화시간은 CH 시멘트의 그것에 비하여 다소 증가하였으나, 치과용 합착용 또는 베이스/수복용 시멘트의 국제규격(ISO 9917-1)에서 허용하는 범위내(1.5 - 8.0 분)에 유지되었다.

2. 기계적 성질

키토산을 혼합한 GIC들의 각 기계적 특성시험 결과는 Fig. 3A에 표시하였다. 대조군인 종래형 GIC (control) 압축강도는 118-133 MPa 값을 보였다. 키토산을 액에 첨가한 실험군에서

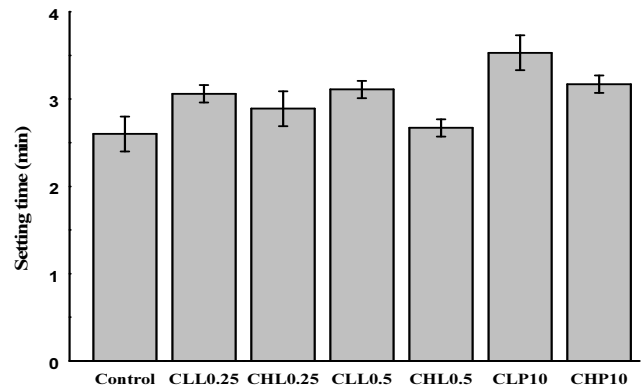


Figure 2. Net setting time of glass ionomer cements containing chitosan powders.

는 124.6-166.7 MPa로 모든 실험군에서 종래형 시멘트보다 높은 강도 값을 보였다. 특히 저분자량 키토산을 시멘트 액에 혼합한 실험군들은 대조군에 비하여 유의하게 높은 평균 압축 강도를 나타냈으며, CLL0.5 실험군은 166.7 MPa의 매우 높은 강도 값을 보였다 ($P < 0.05$). 그러나 시멘트 분말에 혼합한 실험군(CLP, CHP)은 타군에 비하여 유의하게 낮은 압축강도 (48.3-122.8 MPa)를 나타냈으며 특히 CHP10 실험군은 48.3-52.9 MPa로 매우 낮은 강도 값을 보였다.

간접인장강도 (Fig. 3B)의 경우 대조군은 7.3-9.2 MPa이었으며 실험군은 7.5-12.1 MPa를 보였으나 대부분의 실험군에서 유의한 차이는 나타나지 않았다. 굽힘강도 및 탄성계수의 실험결과(Fig. 3C, 3D)에서는 압축강도와 반대로 분말에 키토산을 첨가한 CLP10과 CHP10 두 실험군에서 11.8-19.7 MPa로 대조군보다 유의하게 높았다. 그에 반해 액에 첨가한 모든 실험군은 6.9-11.8 MPa로 통계적 유의한 차이는 보이지 않았다. 그러나 굽힘탄성계수에서는 대체로 큰 차이가 나타나지 않았으며 특히 14일 수중에서 보관 시 대조군에 비하여 통계적 차이를 만들지 못하였다. 특히 CHP10은 유의하게 낮은 탄성계수 값(6.4-7.3 GPa)을 보였다.

키토산을 함유한 파절된 시편의 미세구조는 Fig. 4에 제시하였다. 시멘트 액에 키토산 분말을 첨가한 CLL0.5와 CHL0.5에서는 키토산 입자가 GIC 기질과 연속적이며 단단한 결합양상이 관찰되었다. 그러나 GIC 분말에 혼합한 CLP10과 CHP10의 경우 키토산과 시멘트 기질의 단단한 결합양상은 관찰되지 않았다.

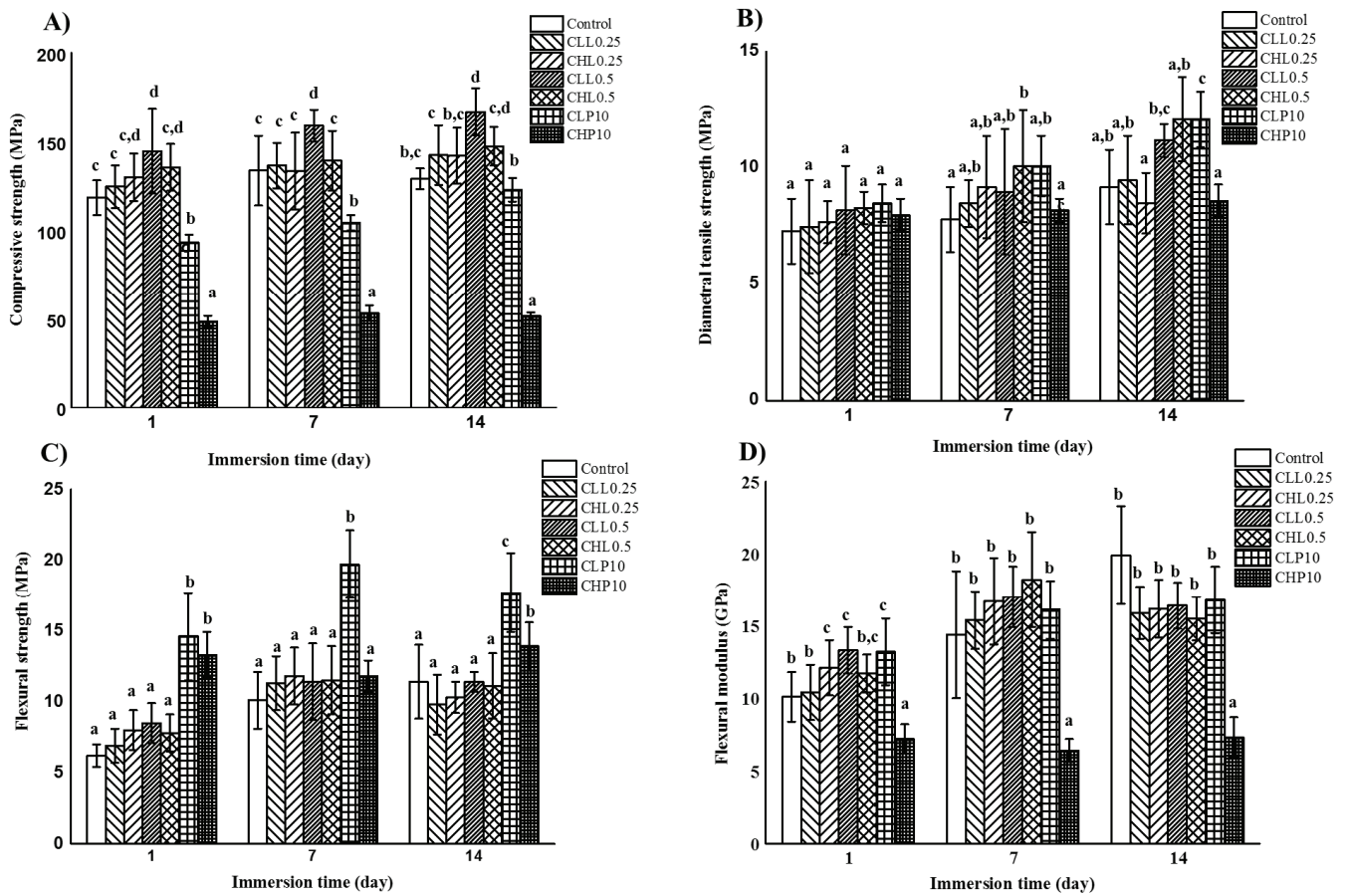


Figure 3. Compressive strength (A), diametral tensile strength (B), flexural strength (C), and flexural modulus (D) of the prepared glass ionomer cements. Same lower case letters indicate no significance between the different glass ionomer cements at each immersion time.

IV. 고찰

키토산은 고유의 항균성과 생체적합성을 가져 그간 많은 생체재료로 응용되어 왔으나(Muzzarelli et al., 1990; Tarsi et al., 1998), 치과용 시멘트에서의 작용은 드물게 보고 되고 있다. Ibrahim 등(2015)은 키토산을 첨가하여 치아와의 접착력을 손상시키지 않은 범위내에서 GIC의 항균성을 증진시킬 수 있음을 보였다. Petri 등은 키토산을 초산에 용해시키고 동결 건조시켜 GIC의 굽힘강도가 향상됨을 보고 하였다 (Petri et al., 2007). 그러나 그간의 연구에서 키토산 첨가가 GIC의 다양한 기계적 특성에 미치는 영향은 아직 명확하게 밝혀지지 않았다.

본 연구에서는 생체재료인 저/고분자 키토산을 기존의 GIC

액과 분말에 첨가한 액 (0.25-0.5 wt%)과 분말 (10 wt%)이 기계적 성질에 미치는 효과를 연구하였다. 키토산의 첨가는 혼합 GIC의 경화시간을 약간 증가시켰으나 전체적으로 치과용 시멘트 경화시간의 허용범위내에 존재하였다 (Fig. 2). 키토산 GIC의 압축강도 증가효과는 저분자량 키토산을 시멘트 액에 0.5 wt% 첨가한 CLL0.5군이 167 MPa로 ISO 9917-1에서 규정하는 수복용 GIC의 압축강도 요구조건(100 MPa)을 상회하는 가장 현저한 결과를 나타냈다. 이는 CL이 CH보다 시멘트 액의 성분(PAA; polyacrylic acid)에 대한 상대적 용해도가 높아 시멘트 기질과 강하게 결합하였기 때문으로 보인다. 키토산의 함량은 0.25 wt%인 CL(H)L0.25 군에서는 유의한 차이를 보이지 못하였다. 한편 분말을 키토산을 첨가한 실험군에서는 낮은 강도 값을 보여 주었다. 이는 분말내의 키토산이

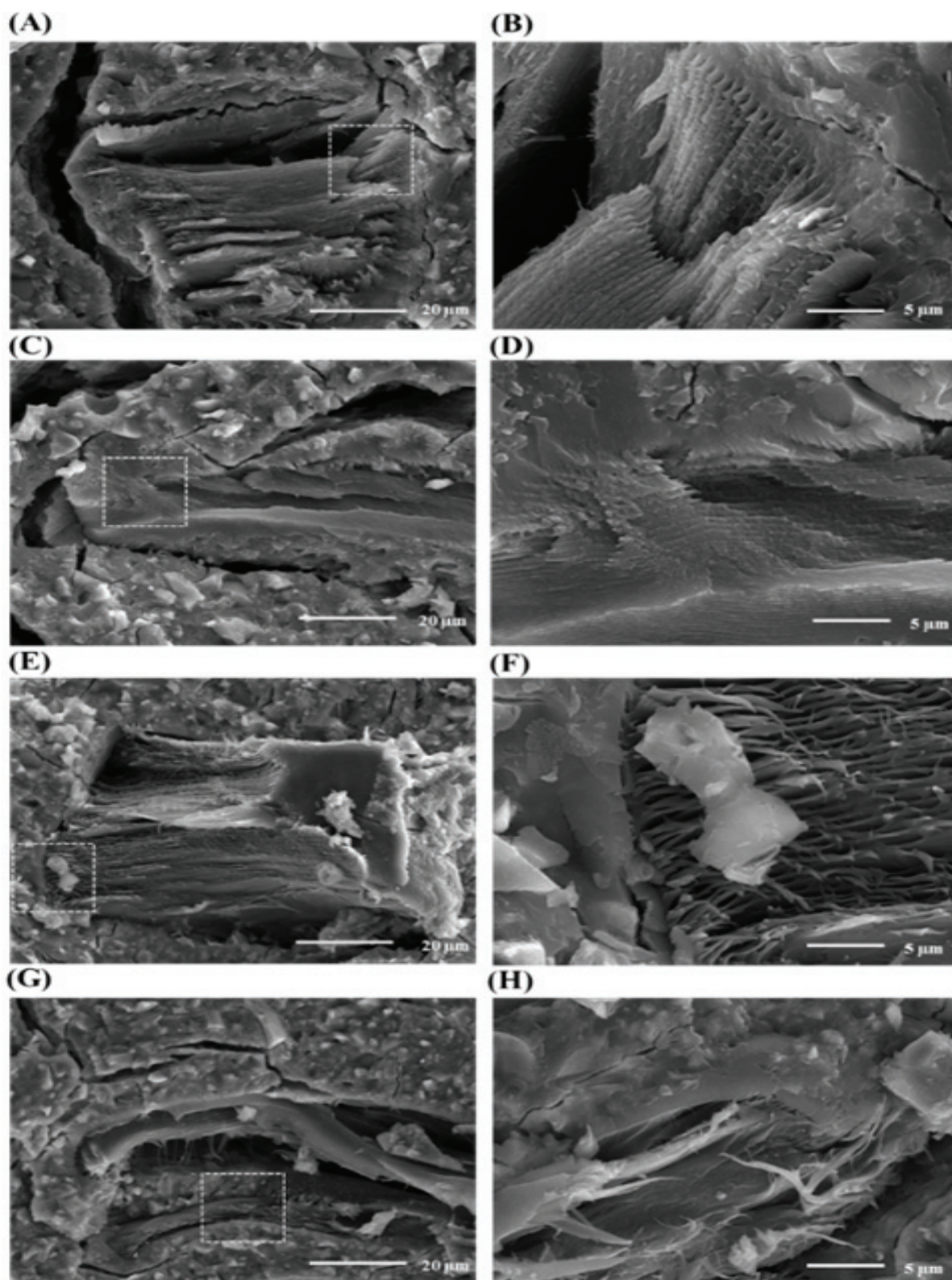


Figure 4. SEM micrographs of the fractured surfaces of glass ionomer cements after soaking in distilled water at 37°C for 7 days. (A, B) CLL0.5, (C, D) CHL0.5, (E, F) CLP10 and (G, H) CHP10, respectively.

시멘트 액인 PAA와 접촉시간이 액에 혼합시킨 군보다 작았기 때문일 것이다. 이와 같은 양상은 경화된 GIC의 미세구조에서 CL과 CH가 시멘트 기질과의 결합상태에서 관찰할 수 있다 (Fig. 4).

간접인장강도의 경우는 대체로 압축강도의 경향과 유사하였으나 저분자량 키토산을 분말 10 wt% 첨가한 CLP10에서도 대조군에 비하여 유의하게 높은 값을 보였다 (Fig. 3). 굽힘강도는 압축강도 및 간접인장강도와 다르게 키토산을 분말에 혼합한 두 실험군에서 높은 강도값을 보였다. 특히 CLP10 실험군은 14.6-19.7 MPa값을 보여 대조군 GIC 8.5-19.7 MPa보다 높은 강도값을 보였으며 탄성계수는 분말에 키토산을 혼합한 CLP10과 CHP10군에서 낮은 값을 보였다. 이와 같이 혼합 GIC의 강도가 각 기계적 특성에 따라 효과가 다르게 나타나는 이유는 각 시험법에 따라 다른 응력의 방향이 시편에 작용하기 때문일 것이다 (Im et al., 2015). 즉 액에 첨가한 키토산과 시멘트 기질의 결합력은 압축력의 저항에 유리하나, 분말에 혼합 시 기질과 강하게 결합되어 있지 않은 키토산 입자가 압축 응력에는 저항력이 떨어지나 분산강화 효과의 발휘로 인장강도의 증가에 도움이 될 것으로 추측된다.

Nam은 키토산에 존재하는 양이온기인 아민기와 폴리아크릴릭산(PAA)을 혼합하여 고분자 착체를 제조하였다 (Nam, 2003). 이는 PAA에 존재하는 음이온기인 카르복실기(COOH-)의 정전기적 인력에 의해 결합한 것으로 고분자 사슬에 의한 가교효과가 발생한다. Petri 등은 0.0044 wt% 소량의 키토산을 아세트산에 용해한 후 동결 건조하여 글라스아이오노머 용액에 첨가하여 굽힘 강도가 증가되었다고 하였으며, GIC 무기 필러 입자 주위에 키토산이 시멘트 사이의 계면 접착력을 향상하여 증가한 원인이라고 보고하였다 (Petri et al., 2007). 본 연구결과에서도 폴리아크릴릭산(PAA)액의 카르복실기(COOH-) 음이온과 키토산 아민기의 양이온 결합에 의한 가교효과로 강도가 증가된 것으로 여겨진다. 따라서 GIC 재료의 기계적 특성 강화를 위해서 고분자량 키토산보다 상대적 용해도가 높은 저분자량 키토산이 유리할 것으로 판단된다. 향후 GIC의 효과적 강화를 위하여 시멘트 액의 산도와 성분 또한 첨가하는 키토산의 형태, 입자크기 등에 대한 영향 등 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

V. 결론

본연구의 사용재료와 방법의 한계내에서 다음의 결론을 얻었다.

1. 치과용 글라스아이오노머 시멘트에 저분자량 키토산 (0.5 wt%)을 시멘트액(PAA)에 첨가시 압축강도의 증가가 나타났다.
2. 치과용 글라스아이오노머 시멘트의 분말에 고분자량 키토산(10 wt%)을 첨가시 굽힘강도를 증가시켰다.

VI. 참고문헌

- Abo-Mosallam HA, Kim DA, Kim HW, Lee HH (2016). Influence of ZrO₂ oxide on the properties and crystallization of calcium fluoro-alumino-silicate glasses. *Ceram Int*, 42(4):5107-5112.
- Anusavice KJ, Shen C, Rawal R (2013). Dental cements. In: Phillip's science of dental materials pp. 307-339.
- Arita K, Yamamoto A, Shinonaga Y, Harada K, Abe Y, Nakagawa K *et al.* (2011). Hydroxyapatite particle characteristics influence the enhancement of the mechanical and chemical properties of conventional restorative glass ionomer cement. *Dent Mater J*, 30(5):672-683.
- Barandehfard F, Rad MK, Hosseinnia A, Khoshroo K, Tahiri M, Jazayeri H *et al.* (2016). The addition of synthesized hydroxyapatite and fluorapatite nanoparticles to a glass-ionomer cement for dental restoration and its effects on mechanical properties. *Ceram Int*, 42(15): 17866-17875.
- Bertolini MJ, Zaghete MA, Gimenes R, Padovani GC, Cruz CA (2009). Preparation and evaluation of an experimental luting glass ionomer cement to be used in dentistry. *J Mater Sci Mater Med*, 20(9):1781-1785.
- 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.
- Elsaka SE, Hamouda IM, Swain MV (2011). Titanium dioxide nanoparticles addition to a conventional glass-ionomer restorative: influence on physical and antibacterial properties. *J Dent*, 39(9):589-598.
- Gu Y, Yap A, Cheang P, Khor K (2005a). Zirconia-glass ionomer cement—a potential substitute for Miracle Mix. *Scr mater*, 52(2):113-116.
- Gu Y, Yap A, Cheang P, Khor K (2005b). Effects of incorporation of HA/ZrO₂ into glass ionomer cement (GIC). *Biomater*, 26(7):713-720.
- Gu YW, Yap AU, Cheang P, Khor KA (2005c). Effects of incorporation of HA/ZrO₂ into glass ionomer cement (GIC). *Biomater*, 26(7):713-720.
- Hammouda IM (2009). Reinforcement of conventional glass-ionomer restorative material with short glass fibers. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2(1):73-81.
- Im YW, Jun SK, Kim SC, Kim DE, Kim GR, Kim NS *et al*. (2015). Standardized test methods for mechanical properties of dental prosthetic/restorative materials and their applications. *Kor J Dent Mater*, 42(3):259-270.
- ISO 9917-1:2007 Dentistry — Water-based cements —Part 1: Powder/liquid acid-base cements
- Kas HS (1997). Chitosan: properties, preparations and application to microparticulate systems. *J Microencaps*, 14(6):689-711.
- Kerby R, Bleiholder R (1991). Physical properties of stainless-steel and silver-reinforced glass-ionomer cements. *J Dent Res*, 70(10):1358-1361.
- Kim DA, Kim GR, Song CK, Yoon JW, Lee HH (2012). Strengthening of Dental Glass-Ionomer Cement by Addition of Titania Nanofiber. *Kor J Dent Mater*, 39(3):177-182.
- Kim DA, Kim HS, Shin US, Lee HH (2016). Effects of Carbon Nanotube Addition on the Mechanical Properties of Dental Glassionomer Cement. *Kor J Dent Mater*, 43(1):43-50.
- Ko YM, Kook JK, Bae TS, Yoo SY, Kim MK, Oh SH *et al* (2002). Mechanical and anti-microbial properties of chitosan incorporated resin composite. *Kor J Dent Mater*, 29(4):389-396.
- Kobayashi M, Kon M, Miyai K, Asaoka K (2000). Strengthening of glass-ionomer cement by compounding short fibres with CaO-P₂O₅-SiO₂-Al₂O₃ glass. *Biomater*, 21(20):2051-2058.
- Lohbauer U (2010). Dental glass ionomer cements as permanent filling materials? - Properties, limitations and future trends. *Mater*, 3(1):79-96.
- Moshaverinia A, Ansari S, Moshaverinia M, Roohpour N, Darr JA, Rehman I (2008). Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluoroapatite nanobioceramics into conventional glass ionomer cements (GIC). *Acta Biomater*, 4(2):432-440.
- Moshaverinia A, Roohpour N, Chee WW, Schricker S (2011). A review of powder modifications in conventional glass-ionomer dental cements. *J Mater Chem*, 21(5):1319-1328.
- Muzzarelli R, Tarsi R, Filippini O, Giovanetti E, Biagini G, Varaldo P (1990). Antimicrobial properties of N-carboxybutyl chitosan. *Antimicrob Agents Chemo*, 34(10):2019-2023.
- Nam SY (2003). Characteristics of pH Sensitive Polyelectrolyte Complex from Chitosan. *J Chitin Chitosan*, 8(1):1-5.
- Neve AD, Pidcock V, Combe EC (1992). Development of novel dental cements. I. Formulation of aluminoborate glasses. *Clin Mater*, 9(1):7-12.
- Petri DFS, Donega J, Benassi AM, Bocangel JAJS (2007). Preliminary study on chitosan modified glass ionomer restoratives. *Dent Mater*, 23(8):1004-1010.
- Sidhu SK (2011). Glass-ionomer cement restorative materials: a sticky subject? *Aust Dent J* 56 (Suppl 1): 23-30.
- Simmons JO, Meyers EJ, Lien W, Banfield RL, Roberts HW, Vandewalle KS (2016). Effect of surface treatments on

- the mechanical properties and antimicrobial activity of desiccated glass ionomers. *Dent Mater*, 32(11):1343-1351.
- Smith DC (1998). Development of glass-ionomer cement systems. *Biomater*, 19(6):467-478.
- Son TW, Lee GS (2003). [Review] Chitosan-electrolyte complex. *Polym Sci Technol*, 15(3):334-341.
- Tarsi R, Corbin B, Pruzzo C, Muzzarelli R (1998). Effect of low-molecular-weight chitosans on the adhesive properties of oral streptococci. *Oral Microbiol Immunol*, 13(4):217-224.
- Wilson AD, Kent BE (1972). A new translucent cement for dentistry. The glass ionomer cement. *Br Dent J*, 132(4):133-135.