高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

研究论文 / Research Article DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26386

负载纳米氧化镁的抗菌双网络可注射水凝胶的制备与性能

黄嘉懿 潘夏燨* 徐志朗 葛黎明 李德富 穆畅道*

(四川大学化学工程学院 制药与生物工程系 成都 610065)

摘 要 可注射水凝胶因其能原位凝胶化以适配不规则组织缺损而具有良好的临床适配性，然而单一的二硫键网络力学强度和稳定性不足。本研究首先通过化学改性得到甲基丙烯酰明胶(GelMA)和巯基化海藻酸钠(SA-SH)，然后利用纳米氧化镁(nMgO)提供碱性环境快速激发二硫键交联网络制备可注射水凝胶，随后通过紫外光辐照进一步固化水凝胶三维网络结构。研究表明水凝胶具有快速成胶能力、优良的可注射性能、增强的机械性能和降解稳定性，以及良好的生物相容性。此外，水凝胶对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的抑菌率高达99.9%，展现出优异的广谱抗菌活性。综上所述，本研究构建的抗菌双网络可注射水凝胶在抗菌生物医药材料领域具有潜在的应用价值。

关键词 可注射水凝胶；甲基丙烯酰明胶；巯基化海藻酸钠；二硫键动态交联；抗菌生物材料

Development of Antibacterial Double-network Injectable Hydrogels Incorporated with Nano-magnesium Oxide

Jia-yi Huang, Xia-xi Pan*, Zhi-lang Xu, Li-ming Ge, De-fu Li, Chang-dao Mu*

(*Department of Pharmaceutical and Biological Engineering, School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract Injectable hydrogels possess favorable clinical suitability as they undergo *in situ* gelation to conform to irregular tissue defects; however, those crosslinked solely by disulfide bonds have insufficient mechanical strength and stability. In this study, gelatin methacryloyl (GelMA) and thiolated sodium alginate (SA-SH) were synthesized *via* chemical modification. Subsequently, nano-magnesium oxide (nMgO) was employed to create an alkaline microenvironment, which rapidly triggered the formation of disulfide bond crosslinked networks for the fabrication of injectable hydrogels. Finally, ultraviolet (UV) irradiation was applied to further solidify the three-dimensional (3D) network structure of the hydrogels. The results indicated that hydrogels possessed rapid gelation capability, excellent injectability, enhanced mechanical properties and degradation stability, as well as favorable biocompatibility. Notably, the hydrogels achieved inhibition rates as high as 99.9% against both *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, demonstrating outstanding broad-spectrum antibacterial activity and the capacity to effectively address common clinical risks of microbial infection. Overall, the antibacterial double-network injectable hydrogel developed in this study shows potential for application in the field of antibacterial biomaterials.

Keywords Injectable hydrogel; Gelatin methacryloyl; Thiolated sodium alginate; Dynamic disulfide bond crosslinking; Antibacterial biomaterial

引用: 黄嘉懿, 潘夏燨, 徐志朗, 葛黎明, 李德富, 穆畅道. 负载纳米氧化镁的抗菌双网络可注射水凝胶的制备与性能. 高分子通报, doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26386

2026-08-23 收稿, 2026-10-29 录用

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22578288, 22505169)

* 通信联系人: 潘夏燨, E-mail: xiaxi_pan@163.com; 穆畅道, E-mail: cdmu@scu.edu.cn

Citation: Huang, J. Y.; Pan, X. X.; Xu, Z. L.; Ge, L. M.; Li, D. F.; Mu, C. D. Development of antibacterial double-network injectable hydrogels incorporated with nano-magnesium oxide. *Polymer Bulletin* (in Chinese), doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26386

水凝胶是一种具有三维网络结构、理化性质可调控的柔性材料[1]。它含有大量亲水官能团，可与水形成氢键，拥有优异的吸水保水能力。同时，由于具备与细胞外基质(ECM)高度相似的仿生结构，水凝胶可有效模拟细胞生理微环境[2,3]，在生物医学领域，如组织工程、创伤敷料、药物缓释等方向有广阔的应用前景。

可注射水凝胶能以前驱体形态通过注射器递送至靶位点，随后在原位凝胶化，展现出良好的临床适配性，在外用和微创手术中展现了巨大应用潜力[4]。二硫键是一种动态共价键，对氧化还原环境具有可逆响应性。基于二硫键交联的水凝胶可在温和条件下实现溶液-凝胶的转变，展现出良好的可注射性，在伤口愈合、细胞递送等方面表现出独特优势[5,6]。然而单一的二硫键网络交联密度低，对氧化还原、pH敏感，难以满足机械性能与长期稳定应用需求[6]。引入第二个交联网络构成双网络水凝胶可在保持可注射性的同时调节水凝胶的机械性能和热稳定性，有效弥补单一动态网络的缺陷[7]。

光交联水凝胶具有在紫外光诱导下的快速凝胶化能力和按需交联特性，在生物医学领域具有显著应用优势[8]。明胶(gelatin)是天然胶原蛋白的降解产物，具有细胞黏附性和低免疫原性，目前已被广泛用作组织工程材料[9,10]。使用甲基丙烯酸酐对Gelatin进行化学改性可以实现紫外光下的原位光交联[11]。Wang等[12]利用紫外光固化与Ca^{2+}交联构建了可注射的甲基丙烯酰果胶/甲基丙烯酰明胶(GelMA)互穿网络水凝胶；光交联使其在伤口原位快速成型并形成多孔网络，与Ca^{2+}、GelMA的氨基残基协同作用实现快速血液吸收并促进凝血。此外，海藻酸钠(SA)是一种产量丰富、价格低廉的天然线性阴离子多糖，具有良好的保水性、生物相容性、易塑性和可降解性，被广泛用于伤口愈合、组织工程等领域[13,14]。SA富含的羧基基团可在EDAC/NHS催化下经*L*-半胱氨酸(*L*-cys)巯基化改性[15]。Zhang等[16]用*S*-硝基谷胱甘肽和巯基化海藻酸钠(SA-SH)制备原位伤口敷料，利用二硫键和Ca^{2+}形成稳定结构，并负载NO供体以实现抗菌和促血管生成的时序功能。

纳米氧化镁(nMgO)具有可生物降解性和生物活性，被美国食品药品监督管理局(FDA)和欧洲药品管理局(EMA)批准为药物成分。nMgO通过活性氧介导的氧化应激与静电吸附引起的细胞膜机械损伤展现出广谱抗菌特性[17,18]。同时，nMgO自降解时缓释的Mg^{2+}可对抗炎症、促进免疫调控和血管生成[19]。

基于此，本研究提出一种两步交联的可注射抗菌水凝胶策略。首先对SA和Gelatin进行化学改性，分别制得SA-SH和GelMA。在二硫键和紫外光作用下，SA-SH和GelMA形成稳定的双网络水凝胶。此外，nMgO的添加赋予该水凝胶抗菌性能。本研究对水凝胶的微观形貌、可注射性、稳定性和力学性能等进行表征，评价其生物相容性及抗菌性能。

1 实验部分

1.1 主要材料

明胶(Type A, 300 g Bloom)，购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司；纳米氧化镁(≥99% metals basis, 50~100 nm)、海藻酸钠(SA)、*N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS)、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDAC)、5,5'-二硫代双(2-硝基苯甲酸)(DTNB)、苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酸锂盐(LAP)、甘氨酸、甲基丙烯酸酐、*L*-半胱氨酸盐酸盐一水合物(*L*-cys)，均购自上海阿拉丁科技股份有限公司；金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)、大肠杆菌(*E. coli*)购自中国工业微生物菌种保藏管理中心；优级胎牛血清(南美乌拉圭来源)，购自苏州依科赛生物科技股份有限公司；高糖培养基购自美国大岛生物公司；CCK-8试剂、4%多聚甲醛固定液、DiO染料，购自上海碧云天生物技术有限公司；小鼠表皮成纤维细胞购自上海名劲生物科技有限公司。

1.2 仪器设备

傅里叶变化红外光谱仪(型号Nicolet iS5)，美国Thermo Fisher Scientific公司；核磁共振波谱仪(型号Bruker 500M)，瑞士Bruker Switzerland AG公司；场发射扫描电镜型号(Apreo 2C)，美国Thermo Fisher Scientific公司；电子万能试验机(型号CMT6202)，美特斯工业系统(中国)有限公司；紫外–可见分光光度计(型号Alpha-1860)，上海谱元仪器有限公司；倒置荧光显微镜(CKX53)，日本Olympus公司；酶标仪(型号ELX 800)，美国BioTek公司。

1.3 GelMA的制备与表征

1.3.1 GelMA的制备

将明胶溶于100 mL pH=7.4的PBS缓冲液中，得到0.1 g/mL的Gelatin溶液。随后向Gelatin溶液中滴加6 mL甲基丙烯酸酐，并置于50 °C剧烈搅拌反应2 h。反应结束后，使用截留分子量为8~14 kDa的透析袋在40 °C透析4天。最后冷冻干燥制得GelMA。

1.3.2 GelMA的傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱表征

使用KBr压片法测定Gelatin和GelMA的傅里叶变换红外光谱(FTIR)，检测波长范围为500~4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}。用重水分别配制0.01 g/mL Gelatin和GelMA溶液，并测定其核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)。

1.3.3 GelMA的氨基含量测定

采用TNBS法测定游离氨基含量[20~22]。分别称量一定量的Gelatin和GelMA溶于0.1 mol/L $NaHCO_3$溶液(pH=8.5)制得样品溶液。向1 mL样品溶液中加入1 mL浓度为0.001 g/mL TNBS溶液，混合均匀后置于37 °C、70 r/min的台式恒温振荡器中孵育2 h。随后加入1 mL浓度为0.1 g/mL SDS溶液和0.5 mL 1 mol/L HCl溶液停止反应。对上述溶液采用紫外分光光度计进行200~500 nm波长扫描，测试其在410 nm的吸光度。精确称量甘氨酸溶于0.1 mol/L $NaHCO_3$溶液(pH=8.5)中，采用同样方法测定不同浓度的甘氨酸溶液的吸光度值，以浓度(c)对吸光度值(A)进行线性回归以绘制标准曲线，计算氨基含量和GelMA的甲基丙烯酰基取代度。

1.4 SA-SH的制备与表征

1.4.1 SA-SH的制备

通过L-cys和SA的酰胺化反应制备SA-SH[23]。将SA溶于100 mL去离子水中，得到0.01 g/mL SA溶液。向SA溶液中依次加入0.60 g NHS和0.94 g EDAC，搅拌均匀后再加入2.0 g L-cys，用2.0 mol/L NaOH溶液调节pH至4.5~5.0，避光搅拌反应24 h。反应结束后，使用截留分子量为8~14 kDa的透析袋依次以0.1 mmol/L HCl溶液、含0.01 g/mL的NaCl的0.1 mmol/L的HCl溶液、0.1 mmol/L的HCl溶液为透析介质各透析2天，避光冷冻干燥制得SA-SH。

1.4.2 SA-SH的FTIR和^{1}H-NMR表征

使用KBr压片法测定SA和SA-SH的FTIR谱图，检测波长范围为500~4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}。用重水分别配制0.01 g/mL SA和SA-SH溶液，并测定其^{1}H-NMR谱图。

1.4.3 SA-SH的巯基含量测定

采用Ellman试剂法测定SA-SH的巯基含量[24]。配制pH=8.0 PBS缓冲液(1 mmol/L EDTA)。用pH=8.0 PBS缓冲液(1 mmol/L EDTA)溶解40.0 mg DTNB并定容至10 mL得到Ellman试剂。称量一定量新鲜制备的SA-SH溶于pH=8.0 PBS缓冲液(1 mmol/L EDTA)中制得样品溶液。取250 μL样品溶液，加入50 μL Ellman试剂、2500 μL pH=8.0 PBS缓冲液(1 mmol/L EDTA)，混合均匀后于室温避光反应15 min，测量其在412 nm处的吸光度。精确称量L-cys溶于pH=8.0 PBS缓冲液(1 mmol/L EDTA)中，采用同样方法测定不同浓度的L-cys标准溶液的吸光度值。以浓度(c)对吸光度值(A)进行线性回归以绘制标准曲线，根据标准曲线计算样品的巯基含量。

1.5 水凝胶的制备

将0.3 g/mL的GelMA与0.02 g/mL的SA-SH以体积比3:7混合，分别加入0.005、0.010、0.020 g/mL的nMgO，再加入LAP使其终浓度为0.0015 g/mL，制得GMSS@$MgO_{0.5}$、GMSS@MgO_1、GMSS@MgO_2水凝胶，经405 nm光照1 min制得UV-GMSS、UV-GMSS@$MgO_{0.5}$、UV-GMSS@MgO_1、UV-GMSS@MgO_2水凝胶，其中UV-GMSS水凝胶不添加MgO。

1.6 水凝胶的结构与性能表征

1.6.1 水凝胶的微观形貌表征

将水凝胶冷冻干燥后进行切片和喷金处理，在10 kV的加速电压下使用扫描电子显微镜(SEM)观察水凝胶的微观形貌。

1.6.2 水凝胶的稳定性测试

将水凝胶置于去离子水中，依次在37、47、57 °C加热处理1 h，观察并记录水凝胶的形貌变化。

1.6.3 水凝胶的机械性能测试

使用电子万能试验机对直径为1 cm、高度为4 mm的水凝胶样品进行压缩测试。压缩形变量为水凝胶实际高度的80%，压缩速度为10 mm/min。

1.6.4 水凝胶的流变性能测试

将直径为25 mm，高度为2 mm的水凝胶放置在上下2个平行夹具之间，在25 °C下平衡10 min，随后使用旋转流变仪检测水凝胶的流变性能。

频率扫描：在1%恒定应变下，振荡频率为0.1~100 rad/s的范围内对水凝胶的储能模量(G')和损耗模量(G'')进行测量。应变扫描：在1 rad/s的恒定频率下，应变为0.1%~200%的幅值范围内对水凝胶的G'和G''进行测量。

1.6.5 水凝胶的溶胀性能和降解性能测试

将质量为500 mg的水凝胶样品浸泡在生理盐水中，以37 °C恒温孵育，间隔一定时间擦干水凝胶表面

水分并称重，直至水凝胶达到溶胀平衡。水凝胶的溶胀率(swelling ratio, R_s)可由式(1)计算得到：

$$R_s(\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

将达到溶胀平衡的水凝胶样品浸泡在生理盐水中，以37 °C恒温孵育，间隔一定时间擦干水凝胶表面水分并称重。水凝胶的剩余质量百分比(mass remaining ratio, m_r)可由式(2)计算得到：

$$m_r(\%) = \frac{W_t'}{W_0'} \times 100 \quad (2)$$

式中，W_t和W_t'分别为溶胀和降解后t时刻的水凝胶样品质量，g；W_0和W_0'为溶胀和降解前水凝胶的初始质量，g；每组样品重复测定3次。

1.6.6 水凝胶的Mg^{2+}释放动力学测试

将质量为500 mg的水凝胶浸泡在10 mL生理盐水中，以37 °C恒温孵育，间隔一定时间吸取2 mL释放介质并补充相同体积的生理盐水。对释放介质进行酸解后，使用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)检测释放介质中Mg^{2+}浓度。

1.6.7 水凝胶的抗菌性能测试

使用共培养的方法对UV-GMSS、UV-GMSS@$MgO_{0.5}$、UV-GMSS@MgO_1、UV-GMSS@MgO_2水凝胶样品的进行抗菌性能测试。以0.43 g牛肉膏、1.58 g蛋白胨、0.79 g NaCl、5.51 g琼脂粉每150 mL配制LB固体培养基；以不加琼脂粉的配方配制LB液体培养基；以13.50 g 7.5 wt% NaCl肉汤培养基、5.51 g琼脂粉每150 mL配制7.5 wt% NaCl肉汤固体培养基；以不加琼脂粉的配方配制7.5 wt% NaCl肉汤液体培养基。将培养基在103 kPa、121 °C灭菌30 min。取直径10 mm、高度为4 mm的水凝胶进行紫外照射灭菌1 h。将灭菌后的样品放入孔板中，分别向各孔加入50 μL 10^6 CFU/mL的*E. coli*悬液和*S. aureus*悬液。将孔板置于37 °C、70 r/min的台式恒温振荡器培养24 h。

取100 μL梯度稀释的共培养液涂布平板，将培养皿置于37 ºC、70 r/min的台式恒温振荡器培养，待长出明显菌落后，拍照记录、观察各组菌落生长情况并计数。水凝胶的抑菌率(antibacterial ratio, $R_{antibacterial}$)可由式(3)计算得到：

$$R_{antibacterial}(\%) = \frac{N_c - N_i}{N_c} \times 100 \quad (3)$$

式中，N_i、N_c分别为实验组、对照组的菌落数，每组重复测定3次。

取直径为10 mm、高度为4 mm的水凝胶紫外照射灭菌1 h。向灭菌后水凝胶表面滴加50 μL 10^6 CFU/mL的*E. coli*悬液和*S. aureus*悬液。将水凝胶置于37 ºC、70 r/min的台式恒温振荡器培养24 h。随即使用pH=7.4 PBS缓冲液漂洗样品表面，转入体积分数2.5%的戊二醛水溶液中，于4 ºC固定2 h。使用体积分数30%、50%、70%、80%、90%、100%的乙醇溶液对固定后样品依次进行30 min脱水处理。最后，对喷金处理的样品以10 kV的加速电压使用SEM观察样品表面微生物的微观形貌。

1.6.8 水凝胶的血液相容性评价

根据文献方法进行溶血实验[25]。首先使用生理盐水对ACD抗凝血以体积比1:1进行稀释，以1000 r/min离心5 min洗去血液中破碎的血细胞。将紫外照射灭菌后的UV-GMSS、UV-GMSS@$MgO_{0.5}$、UV-GMSS@MgO_1、UV-GMSS@MgO_2水凝胶样品转入含有37 °C的10 mL生理盐水中，缓慢加入200 μL ACD抗凝血。分别向10 mL去离子水和10 mL生理盐水中加入200 μL ACD抗凝血作为阳性对照和阴性对照，于37 °C孵育1 h。以2000 r/min离心5 min，小心吸取上清液，测量其在545 nm处的吸光度。水凝胶的溶血率(hemolysis ratio, $R_{hemolysis}$)可由式(4)计算得到：

$$R_{hemolysis}(\%) = \frac{A_i - A_n}{A_p - A_n} \times 100 \quad (4)$$

式中，A_i、A_n、A_p分别为实验组、阴性和阳性对照的吸光度，每组重复测定3次。

1.6.9 水凝胶的细胞相容性评价

选用小鼠成纤维(L929)细胞评价水凝胶的细胞相容性。以体积比100:10:1混合高糖培养基、胎牛血清和青霉素–链霉素双抗配制完全培养基。称取质量为1 g水凝胶样品，经过24 h紫外杀菌后，置于10 mL完全培养基中浸泡24 h。随后使用0.22 μm无菌滤头过滤得到水凝胶浸提液，于4 °C保存。将L929细胞接种至孔板中，分别用完全培养基和水凝胶浸提液共培养24和72 h。以完全培养基配制体积分数10% CCK-8溶液并加入至孔板中。以体积分数10% CCK-8溶液为空白组，完全培养基培养的L929细胞为对照组，水凝胶浸提液培养的L929细胞为实验组，于37 °C避光反应1.5 h后，使用酶标仪在450 nm处测定其吸光度。细胞存活率(cell viability)和细胞增殖率(cell proliferation)可由式(5)和(6)分别计算得到：

$$\text{Cell viability}(\%) = \frac{A_i - A_b}{A_c - A_b} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Cell proliferation}(\%) = \frac{A_{72h} - A_b}{A_{24h} - A_b} \times 100 \quad (6)$$

式中，A_i、A_c和A_b分别为实验组、对照组和空白组的吸光度，A_{24h}和A_{72h}分别为细胞培养24和72 h后的吸光度，每组重复测定3次。培养后的各组细胞经4%多

聚甲醛溶液固定和DiO染色后，于倒置荧光显微镜下观察形态。

2 结果与讨论

2.1 GelMA的制备与表征

GelMA的制备反应方程式如图1(a)所示。图1(b)为Gelatin和GelMA的FTIR谱图，从中可见2925和2871 cm^{-1}对应C－H的伸缩振动峰，1628和1530 cm^{-1}分别对应酰胺Ⅰ带和酰胺Ⅱ带的特征峰。GelMA是Gelatin的氨基位点接枝甲基丙烯酰基团得到的改性产物，二者均保留Gelatin固有的酰胺特征吸收带。由于甲基丙烯酰基团的C＝C特征峰与酰胺Ⅰ带特征峰重叠，GelMA与Gelatin的FTIR谱图相似[26]，需使用^{1}H-NMR进一步表征。图1(c)为Gelatin和GelMA的^{1}H-NMR谱图。GelMA的^{1}H-NMR在δ=5.67及5.43处出现了2个新的峰，对应甲基丙烯酸酐中乙烯基共轭质子产生的质子化学位移[26]，说明甲基丙烯酸酐已成功接枝。此外，根据TNBS法得到氨基含量的标准曲线为y=1.6027x+0.8677，R^2=0.99992。测得Gelatin和GelMA的氨基含量分别为0.260和0.013 mmol/g。因此，GelMA的甲基丙烯酰取代度为95.00%。

2.2 SA-SH的制备与表征

SA-SH的制备过程程如图1(d)所示。图1(e)为SA和SA-SH的FTIR谱图，与SA相比，SA-SH的FTIR谱图在2531、1734及1261 cm^{-1}处出现了新的吸收峰，分别对应S－H的伸缩振动峰[27,28]、C＝O的伸缩振动峰和酰胺键的特征峰。位于2932 cm^{-1}处的亚甲基C－H伸缩振动峰略有增强[29]。图1(f)为SA、SA-SH

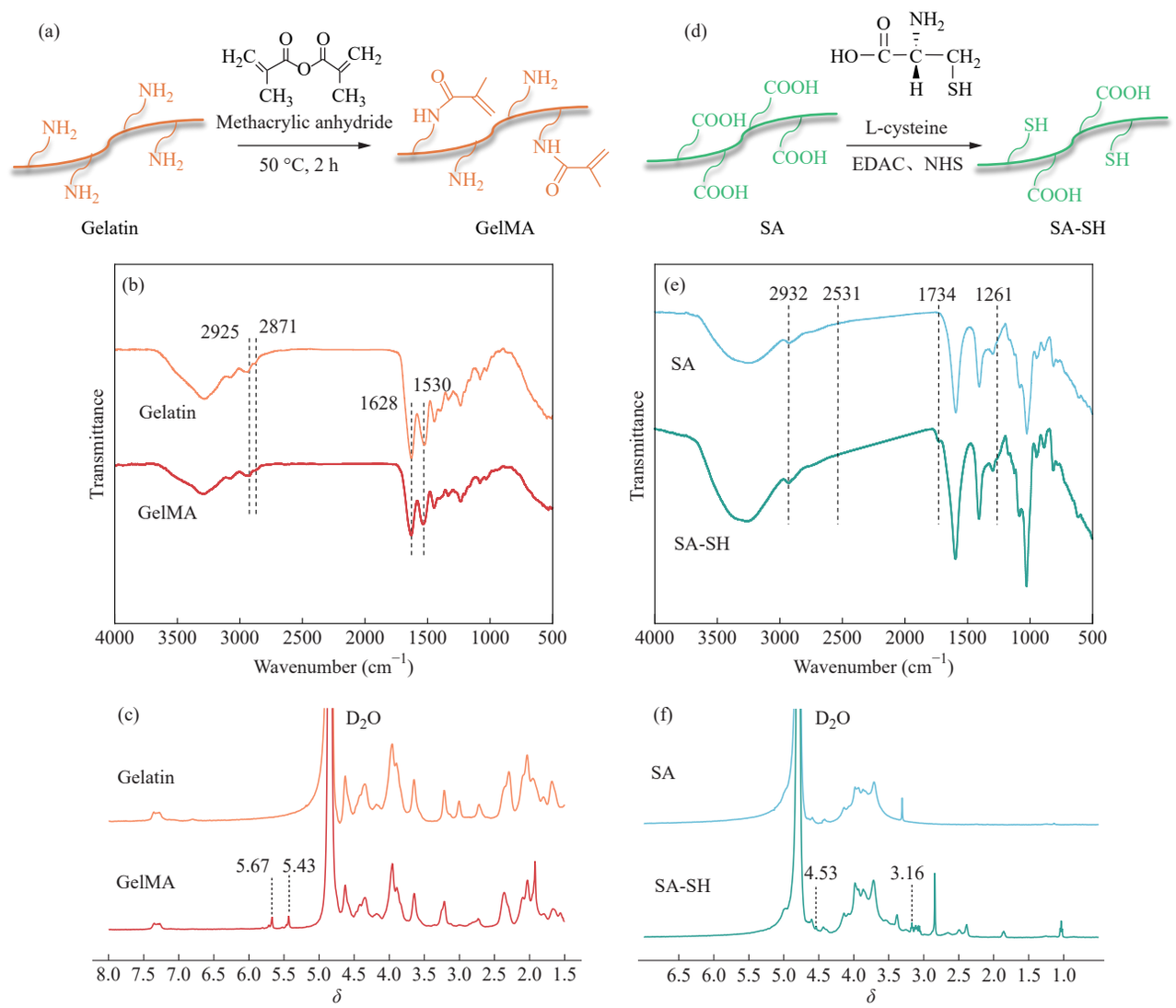


图 1 (a) GelMA的合成路线；Gelatin和GelMA的(b) FTIR谱图和(c) ^{1}H-NMR谱图；(d) SA-SH的合成路线；SA和SA-SH的(e) FTIR谱图和(f) ^{1}H-NMR谱图

Fig. 1 (a) Synthesis route of GelMA; (b) FTIR and (c) ^{1}H-NMR spectra of Gelatin and GelMA; (d) Synthesis route of SA-SH; (e) FTIR and (f) ^{1}H-NMR spectra of SA and SA-SH

的^{1}H-NMR。SA-SH的^{1}H-NMR在δ=3.16和4.53附近出现了由于电子云密度较高导致向低场移动的*L*-cys的—CH质子吸收峰[30]。结果表明*L*-cys通过酰胺键成功接枝于SA分子链上。在低于δ=3.00处发现了几组新的质子峰，归属为残余的EDAC的特征峰[30~32]。由Ellman试剂法测得SA-SH的巯基含量为0.141 mmol/g。

2.3 水凝胶的成胶行为和微观形貌表征

如图2(a)和2(b)所示，GMSS@$MgO_{0.5}$、GMSS@MgO_1、GMSS@MgO_2水凝胶均能在15 s内快速成胶，而GMSS、GMSS+$MgCl_2$、GMSA+MgO溶液不能成胶。这是由于nMgO提供碱性环境以迅速激发巯基向二硫键转变[33]。由图2(c)可知，经紫外光照后，3组水凝胶均可形成稳定的凝胶状态。随后，以GMSS@MgO_1和UV-GMSS@MgO_1水凝胶为例展示水凝胶的可注射性测试与稳定性。图2(d)显示GMSS@MgO_1水凝胶表现出良好的可注射性能。如图2(e)所示，GMSS@MgO_1水凝胶注射至模具后，经紫外光照1 min后能维持形状的稳定，说明该水凝胶能被塑造成任何特定的形状而适应受损区域的形态，在组织工程中具有应用优势。图2(f)显示GMSS@MgO_1水凝胶依次在37、47 °C处理1 h后形态完整，57 °C处理1 h后结构被破坏；而光交联后的UV-GMSS@MgO_1水凝胶在加热处理过程中均能保持结构形貌稳定，说明光交联增强了水凝胶的稳定性。

图3(a)和3(b)为水凝胶的SEM图像和孔径分布图。UV-GMSS、UV-GMSS@$MgO_{0.5}$、UV-GMSS@MgO_1、UV-GMSS@MgO_2水凝胶的平均孔径分别为44.36、40.59、38.76、61.13 μm。结果表明，添加少量nMgO，水凝胶孔径变化不大，但过量添加nMgO可能阻碍光交联聚合物网络的形成，导致水凝胶孔径变大。

2.4 水凝胶的机械性能研究

图4(a)和4(b)分别为光交联前后水凝胶的应力–应变曲线，图4(c)和4(d)分别为水凝胶的最大抗压模量和杨氏模量柱状图。光交联后水凝胶形成双网络提高了交联密度进而提升了最大抗压模量和杨氏

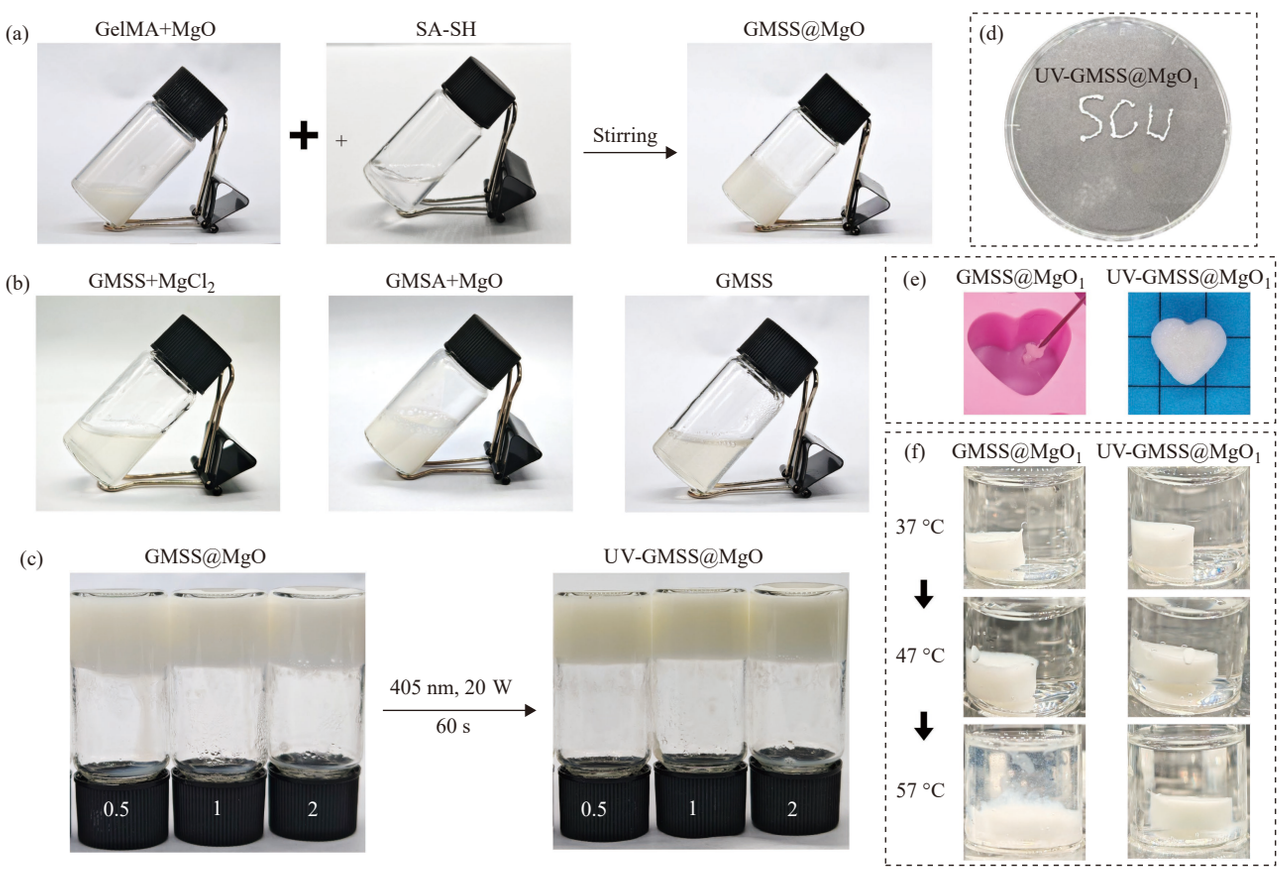


图 2 (a)未经紫外照射的水凝胶制备过程图；(b) GMSS+$MgCl_2$、GMSA+MgO和GMSS的实物图；(c)经紫外照射的水凝胶制备过程图；(d) GMSS@MgO_1水凝胶的可注射性测试；(e) GMSS@MgO_1经注射器注入心型模具及从模具中取出UV-GMSS@MgO_1水凝胶的实物图；(f)水凝胶的稳定性测试

Fig. 2 (a) Preparation of hydrogels without UV irradiation; (b) Photographs of GMSS+$MgCl_2$, GMSA+MgO, and GMSS; (c) Preparation of hydrogels with UV irradiation; (d) Injectability test of GMSS@MgO_1 hydrogel; (e) Photographs of GMSS@MgO_1 injection and removal of heart-shaped UV-GMSS@MgO_1 hydrogel from the mold; (f) Stability test of hydrogels

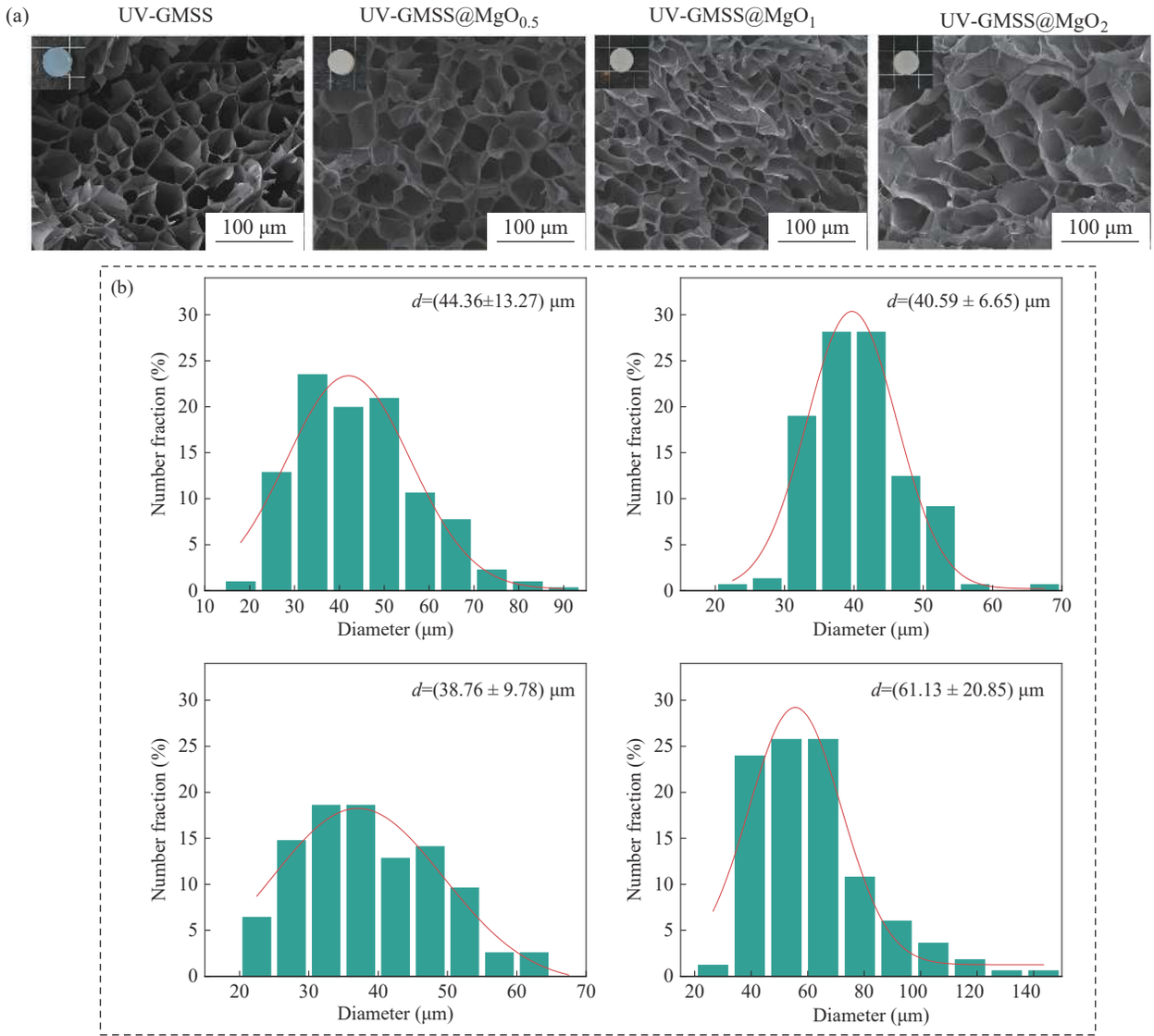


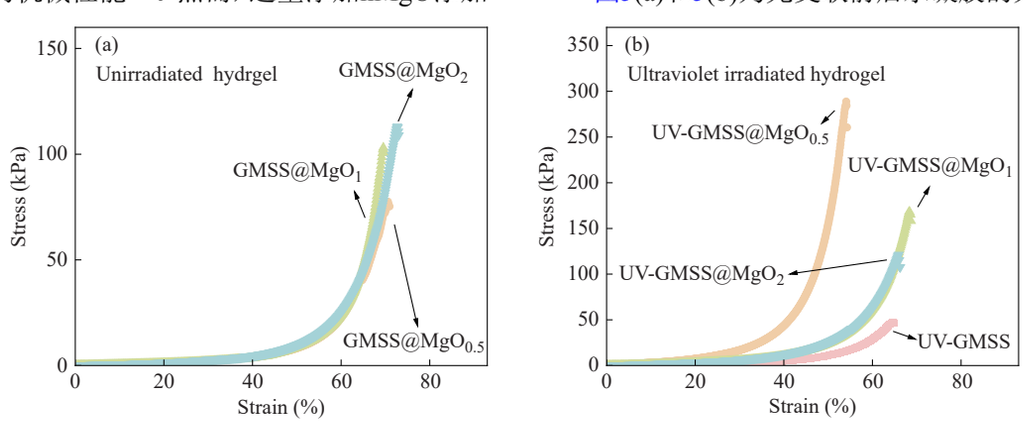
图 3 UV-GMSS, UV-GMSS@$MgO_{0.5}$, UV-GMSS@MgO_1和UV-GMSS@MgO_2水凝胶的(a) SEM图像和(b)孔径分布图

Fig. 3 (a) SEM images and (b) pore size distribution of UV-GMSS, UV-GMSS@$MgO_{0.5}$, UV-GMSS@MgO_1 and UV-GMSS@MgO_2 hydrogels

模量。随着nMgO的添加量增加，光交联后水凝胶的最大抗压模量和杨氏模量最高，分别可达288.34和21.35 kPa，推测nMgO充当纳米填料和物理交联剂增强水凝胶的机械性能[34]。然而，过量添加nMgO添加可能阻碍光交联过程中聚合物网络的形成，导致水凝胶的机械性能下降[35,36]。

2.5 水凝胶的流变性能研究

图5(a)和5(b)为光交联前后水凝胶的频率扫描图



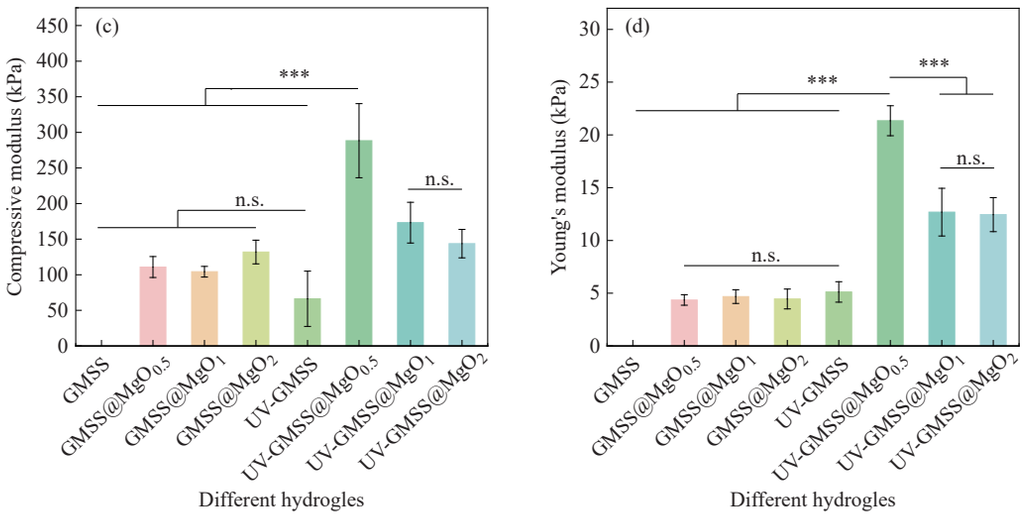


图 4 (a)未经紫外照射和(b)经紫外照射水凝胶的压缩应力–应变曲线；水凝胶的(c)最大抗压模量和(d)杨氏模量(n.s. = 无显著性差异, ***p<0.001)

Fig. 4 Compressive stress-strain curves of hydrogels (a) without and (b) with UV irradiation; (c) Compressive modulus and (d) Young's modulus of hydrogels (n.s. = not significant, ***p<0.001)

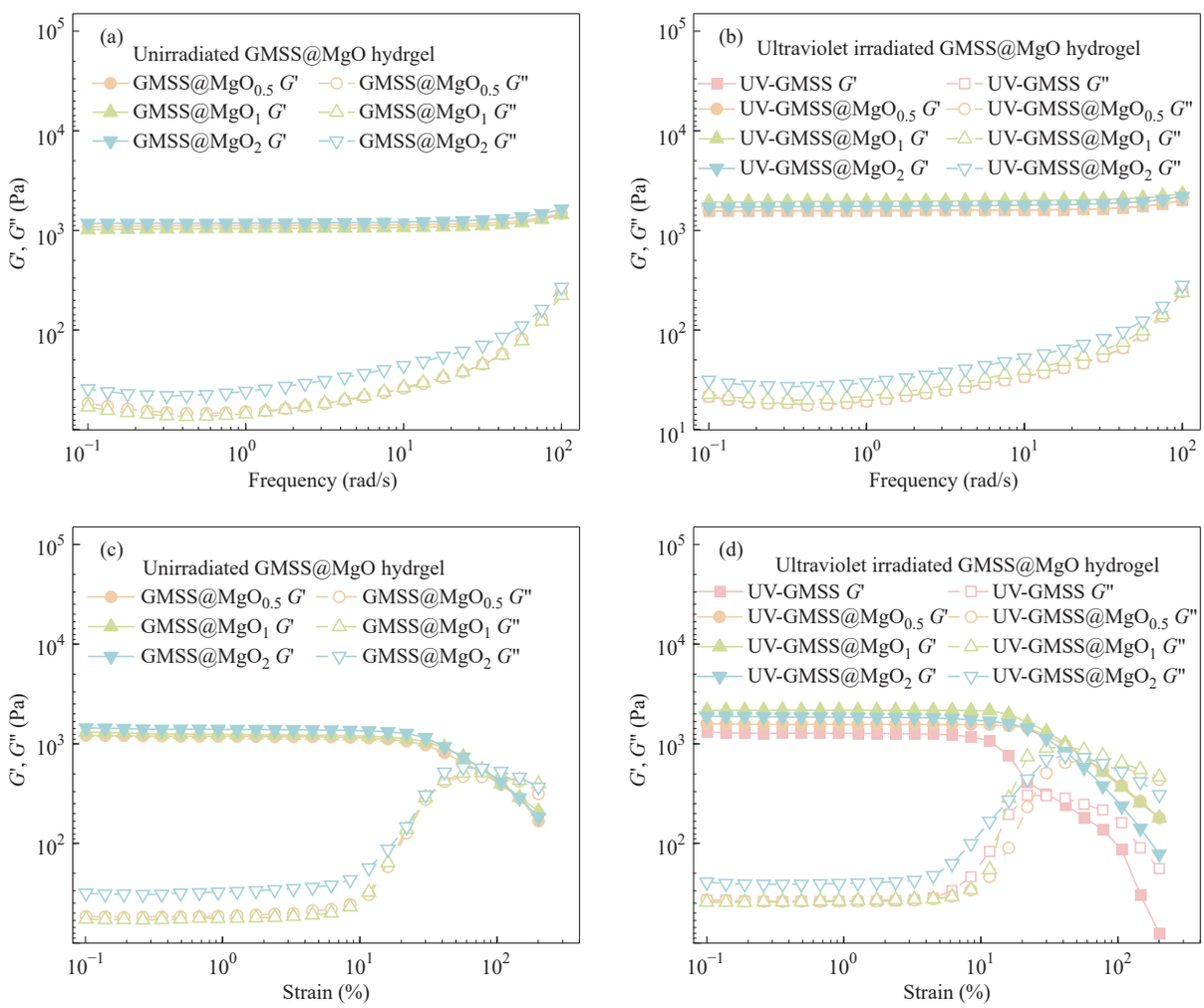


图 5 (a)未经紫外照射和(b)经紫外照射水凝胶的频率扫描图像；(c)未经紫外照射和(d)经紫外照射水凝胶的应变扫描图像

Fig. 5 Frequency sweep of hydrogels (a) without and (b) with UV irradiation; Strain sweep of hydrogels (c) without and (d) with UV irradiation

像。在1%恒定应变下，0.1~100 rad/s的频率扫描中，所有水凝胶的G'始终大于G''，这证明了水凝胶内部形成了稳定的弹性网络结构。图5(c)和5(d)为光交联前后水凝胶的应变扫描图像。在1 rad/s的恒定扫描下，适量添加nMgO可改善水凝胶的韧性，使应变交叉点后移，这归因于nMgO与羧基形成的配位键可作为牺牲键优先断裂以耗散应变能量，从而延缓共价网络的破坏[37]；而过量的nMgO可能阻碍了光交联，影响水凝胶的结构稳定性，导致应变交叉点前移，该趋势与机械性能测试结果一致。有研究指出G'值低于100 Pa的水凝胶不能用于组织工程[38]，除UV-GMSS和UV-GMSS@MgO_2水凝胶外，所有水凝胶的G'在0.1%~200%形变范围内始终高于100 Pa，其中UV-GMSS@MgO_2仅在200%形变处略低于100 Pa。整体而言，光固化和nMgO在一定范围内提升了水凝胶的力学强度。

2.6 水凝胶的体外溶胀性能和降解性能研究

图6(a)为水凝胶在生理盐水中的溶胀曲线。UV-GMSS、UV-GMSS@$MgO_{0.5}$、UV-GMSS@MgO_1、UV-GMSS@MgO_2水凝胶的溶胀率分别为106.08%、137.44%、159.59%、177.92%。随着nMgO的添加量的增大，水凝胶的溶胀率逐步增大，溶胀时间逐渐延长。这可能是Mg^{2+}提高了水凝胶内部的离子强度，增强了水凝胶的吸水性能。3组水凝胶在溶胀过程中未发生剧烈变形，均能保持结构相对稳定。图6(b)为水凝胶在生理盐水中的降解曲线。UV-GMSS@$MgO_{0.5}$、UV-GMSS@MgO_1水凝胶分别在366、478 h降解完毕，UV-GMSS@MgO_2、UV-GMSS水凝胶在600 h内降解速率缓慢。Zhao等[39]发现nMgO可通过上调pH加快水凝胶的降解速率。同时，nMgO水解产生的Mg^{2+}可与羧基螯合，进一步稳定水凝胶的网络结构[40]。因此随着nMgO添加量增大，水凝胶的降解时间反而延长。

UV-GMSS@$MgO_{0.5}$和UV-GMSS@MgO_1的降解时间超过300 h，这与皮肤再生的周期相匹配，因此在创伤敷料领域中展现出一定的应用潜力。而UV-GMSS@MgO_2则表现出超600 h的长期结构稳定性，使其在骨缺损修复等硬组织工程领域具有应用可行性，有望为骨组织的长期再生过程提供持久的力学支撑与空间维持。综上，UV-GMSS@MgO水凝胶可通过调节nMgO组分实现对降解动力学的有效调控，拓展了其从软组织敷料至硬组织修复等不同生物医学领域的应用。

2.7 水凝胶的Mg^{2+}释放动力学研究

图7(a)为水凝胶的Mg^{2+}累积释放曲线。UV-GMSS@$MgO_{0.5}$、UV-GMSS@MgO_1、UV-GMSS@MgO_2水凝胶的Mg^{2+}累计释放量分别达到97.35、199.10、296.90 mg/L。Mg^{2+}第一天的快速释放可能归因于样品表面的Mg^{2+}的迅速溶出[36]。从第2天到第7天，3组水凝胶出现了不同程度的释放平台期，与nMgO的添加量呈正相关，可能是水凝胶内部的Mg^{2+}与羧基的螯合减缓了释放过程[41]。随着的水凝胶降解，二者的交联被破坏，Mg^{2+}的释放速率加快。这一过程与水凝胶的降解过程基本对应。

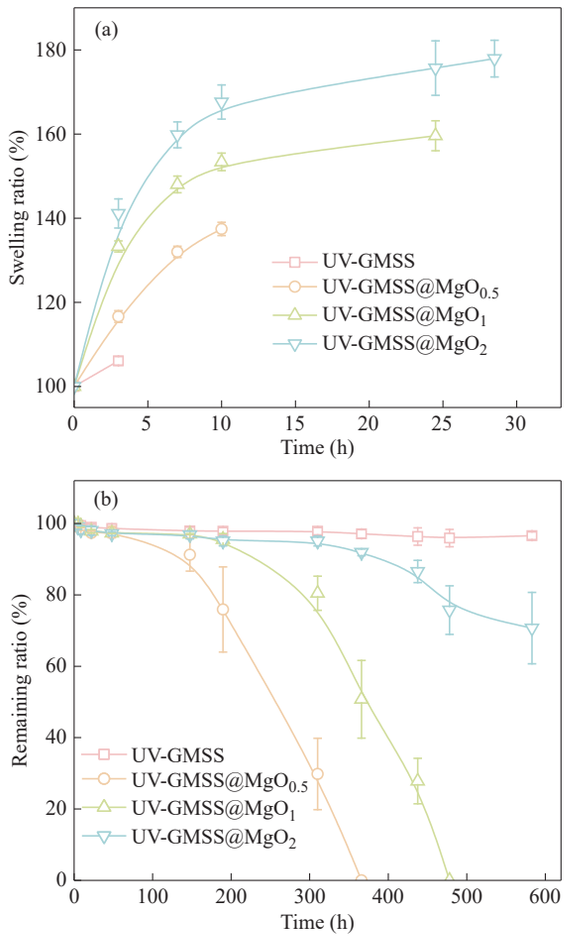


图 6 水凝胶的(a)溶胀动力学和(b)降解动力学曲线

Fig. 6 (a) Swelling kinetics and (b) degradation kinetics curves of hydrogels

2.8 水凝胶的抗菌活性研究

图7(b)和7(c)分别是水凝胶的抑菌率和共培养稀释后的菌落图，直观反应了水凝胶的抗菌活性。UV-GMSS@$MgO_{0.5}$、UV-GMSS@MgO_1、UV-GMSS@MgO_2水凝胶与*E. coli*、*S. aureus*菌液在37 °C共培养24 h后，抑菌率可达99.9%，而UV-GMSS水凝胶无抑菌作用，GelMA富含的氨基酸和多肽为细菌生长提供了充足的营养物质，反而促进了细菌增殖。图7(d)为与水凝胶共培养后*E. coli*和*S. aureus*的SEM图像。与UV-GMSS水凝胶共培养后，细菌的形貌与对照

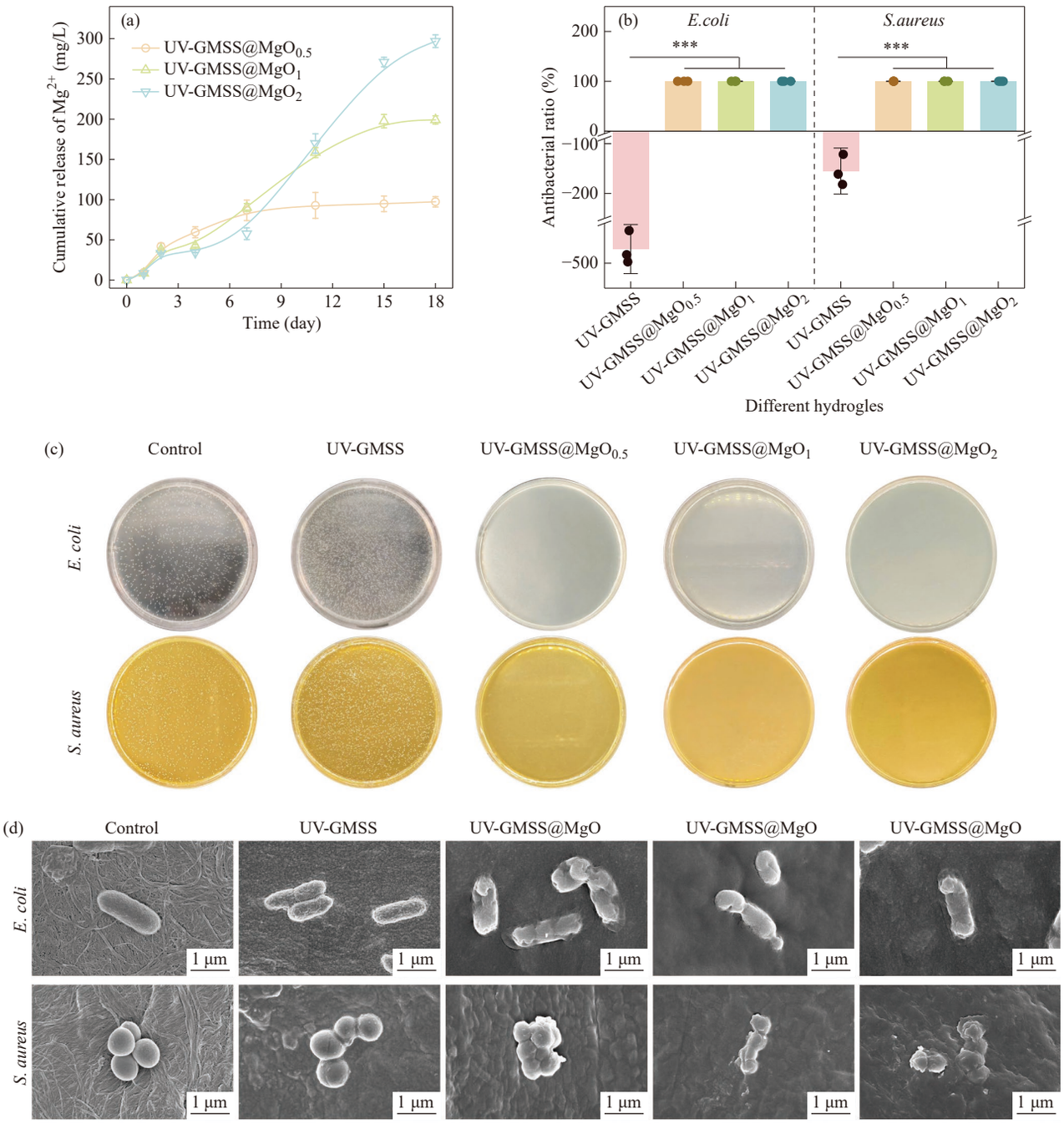


图 7 (a)水凝胶中Mg^{2+}的释放动力学曲线。(b)水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率(***p<0.001)。经水凝胶共培养后*E. coli*和*S. aureus*的(c)菌落图和(d) SEM图

Fig. 7 (a) Release kinetics curves of Mg^{2+}. (b) Antibacterial ratio of hydrogels against *E. coli* and *S. aureus* (***p<0.001). (c) Photographs of bacterial colonies and (d) SEM images of *E. coli* and *S. aureus* after incubation with hydrogels

组的相比未发生明显变化。而与UV-GMSS@$MgO_{0.5}$、UV-GMSS@MgO_1、UV-GMSS@MgO_2水凝胶共培养后的细菌呈现出明显的粗糙、褶皱、凹陷甚至完全受损的病理形状。研究结果表明nMgO可通过范德华相互作用、静电相互作用等作用力与细菌表面结合，导致细胞膜损伤并起到抗菌作用[42]。此外，活性氧的积累在nMgO抗菌效果中起关键作用，nMgO表面发生氧化反应产生大量的活性氧，导致细胞氧化应激的激增，引发DNA、蛋白质和细胞损伤，最终导致细胞坏死[43,44]。因此，负载nMgO的水凝胶展现出对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的优异广谱抗菌活性。

2.9 水凝胶的生物相容性研究

图8(a)为水凝胶的溶血率测定结果。随着nMgO的添加量增多，水凝胶的溶血率略增，但4组水凝胶的溶血率均远低于ISO 10993-4《医疗器械生物学评价》规定的材料或医疗器械与血液接触时的生物安全阈

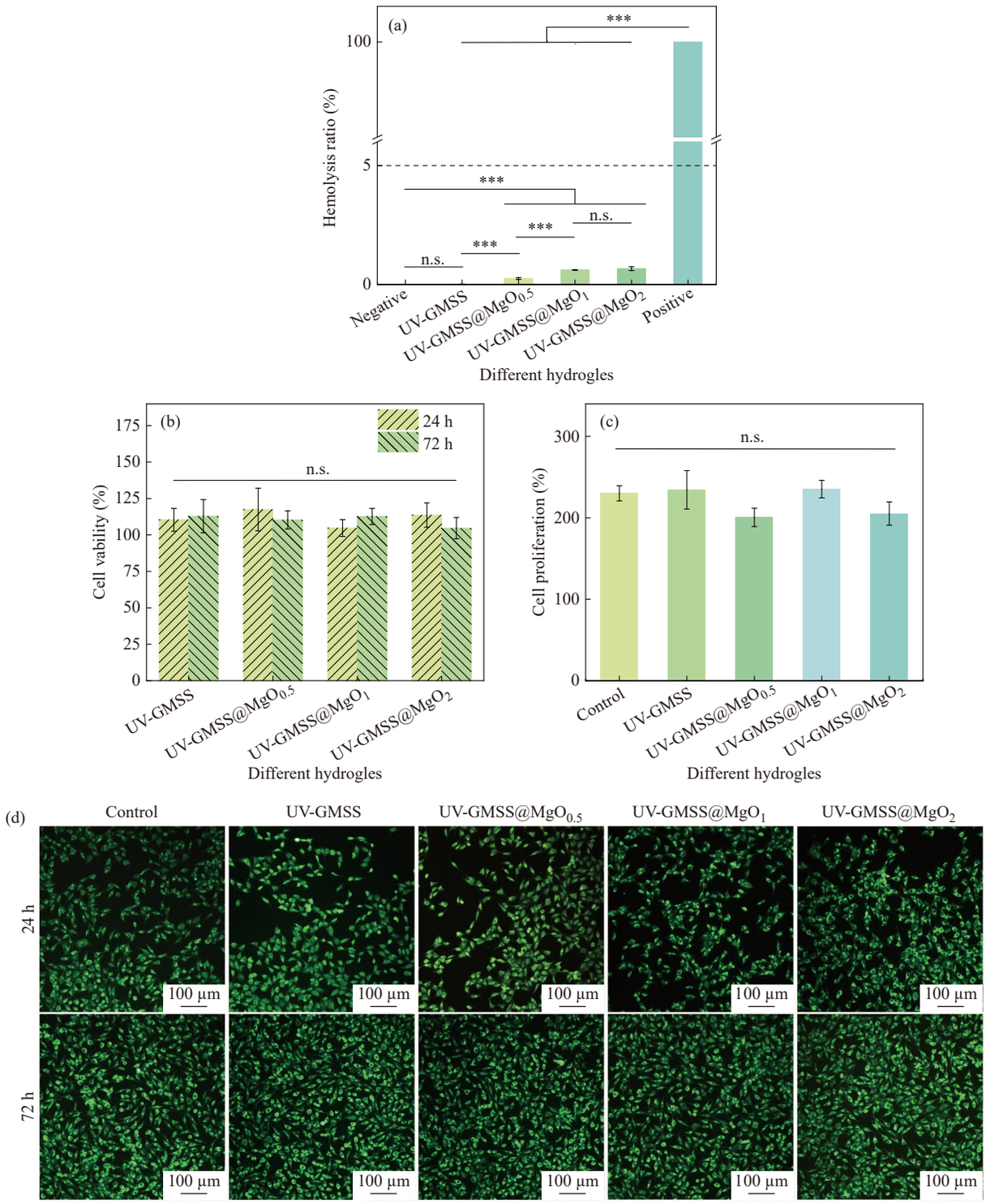


图 8 (a)水凝胶的溶血率；L929细胞与水凝胶浸提液共培养后的(b)存活率，(c)增殖率和(d)荧光显微镜图(n.s. = 无显著性差异，***p<0.001)

Fig. 8 (a) Hemolysis ratio of hydrogels; (b) Cell viability, (c) cell proliferation and (d) fluorescence microscope images of L929 cells after incubation with hydrogel extracts (n.s. = not significant, ***p<0.001)

值5%。结果表明，该水凝胶具有良好的血液相容性。

图8(b)为L929细胞在水凝胶浸提液中孵育24和72 h的细胞存活率。4组水凝胶的细胞存活率均超过80%，可划分为0级细胞毒性[45]。图8(c)为L929细胞在水凝胶浸提液中孵育24和72 h的细胞增殖率。4组水凝胶的细胞增殖率均超过200%，数据无明显差异，说明水凝胶浸提液几乎不影响细胞增殖。图8(d)为L929细胞在水凝胶浸提液中孵育24和72 h的荧光显微镜图像，实验组的L929细胞维持与对照组相同的正常梭形形貌。因此，UV-GMSS@MgO水凝胶具

有良好的细胞相容性。

3 结论

利用SA-SH、GelMA和nMgO构建了一种抗菌双网络可注射水凝胶。该策略弥补了单一二硫键网络水凝胶机械性能和稳定性差的局限，同时拓展了Gelatin和SA这2种实用生物医药材料的应用。结果表明，该双网络水凝胶材料具有良好的成胶能力、机械性能、降解稳定性和生物相容性。有意义的是，负载nMgO的水凝胶对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均表现出优异的抗菌活性，其在抗菌生物医用支架、创面敷料等领域有广阔应用前景。

参 考 文 献

1 Yang, H. P.; Zeng, T. T.; Jiang, T.; Wei, Q.; Taherzade, S. D.; Peng, X. L.; Zhu, J. P.; Zhou, Z. Y. Recent progress on functional hydrogels as biomaterial for biomedicine. *Results Chem.*, **2025**, 16, 102464.

2 Shi, S. S.; Qiu, J. Q.; Fu, Z. X.; Qu, X. Dynamic hydrogels with independently tunable stress relaxation for stem cell fate regulation and regenerative engineering. *Sci. China Mater.*, **2026**, 69(6), 3130−3143.

3 Bei, Z. W.; Ye, L.; Tong, Q.; Yang, T. Y.; He, X. L.; Chu, B. Y.; Qian, Z. Y. Tannic acid as a bioactive polyphenol for hydrogel engineering in wound healing. *Collagen Leather*, **2026**, 8(1), 4.

4 Dodda, J. M.; Tsai, S. W.; Ashammakhi, N. Injectable smart hydrogels: Introduction, preparation, and applications. In: *Injectable Smart Hydrogels for Biomedical Applications*. London: Royal Society of Chemistry, **2024**, 1-27.

5 Degirmenci, A.; Erden, C.; Sanyal, R.; Sanyal, A. Dual-functionalizable hydrogel coatings: enabling redox-responsive targeted therapeutic delivery to cells at interfaces. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(24), 16926−16938.

6 Huang, Y. W.; Li, Z. H.; Ranaweera, C. D.; Jayathilaka, P. B.; Islam, M. S.; Ajam, A.; Silberstein, M. N.; Kilian, K. A.; Kruzic, J. J. Stretch activated molecule immobilization in disulfide linked double network hydrogels. *Acta Biomater.*, **2025**, 198, 174−187.

7 Han, C. G.; Zhang, H.; Wu, Y. D.; He, X. C.; Chen, X. W. Dual-crosslinked hyaluronan hydrogels with rapid gelation and high injectability for stem cell protection. *Sci. Rep.*, **2020**, 10, 14997.

8 Alves, P.; Cernadas, T.; Ferreira, P. Photopolymerization strategies for macromolecular network engineering in biomaterials. *Macromol. Biosci.*, **2026**, 26(6), e70207.

9 Schöbel, L.; Özdemir, U.; Boccaccini, A. R. Investigation of oxidized alginate-gelatin-based hydrogels enriched with magnesium for cartilage tissue engineering. *Mater. Today Chem.*, **2025**, 49, 103030.

10 Jin, H. Y.; Huang, K.; Zhou, R.; Chen, P. W.; Zhang, M.; Jin, Y. Recent progress of collagen-based hydrogels for wound healing: a review. *Collagen Leather*, **2026**, 8(1), 1.

11 Liu, S. Y.; Chen, G. B.; Chen, Z. M.; Wang, F. P.; Lv, Y. G. Research progress on stiffness controllable scaffolds based on gelatin methacryloyl hydrogels for tissue repair and reconstruction. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 321, 146485.

12 Wang, J. H.; Tsai, C. W.; Tsai, N. Y.; Chiang, C. Y.; Lin, R. S.; Pereira, R. F.; Li, Y. E. An injectable, dual crosslinkable hybrid pectin methacrylate (PECMA)/gelatin methacryloyl (GelMA) hydrogel for skin hemostasis applications. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**, 185, 441−450.

13 Rezakhani, L.; Gharibshahian, M.; Salehi, M.; Zamani, S.; Abpeikar, Z.; Ghaderzadeh, O.; Alizadeh, M.; Masoudi, A.; Rezaei, N.; Cheraghali, D. Recent advances in hydrogels applications for tissue engineering and clinical trials. *Regen. Ther.*, **2024**, 26, 635−645.

14 谭魏葳, 雷苏苏, 龙涛, 徐志朗, 李德富, 穆畅道, 葛黎明. 具有葡萄糖响应性释药的多糖基可注射自愈合水凝胶. 高分子学报, **2023**, 54(8), 1155−1165.

15 Meng, Y.; Li, W.; Zhang, L. J.; Berrettoni, M.; Zhang, H. Z.; Zhang, X. J. Development of pH-responsive SA/PEGDA/AS-POSS hydrogels *via* Michael addition for controlled drug release and enhanced mechanical properties. *Chem.Eur. J.*, **2025**, 31(12), e202404538.

16 Zhang, Y. F.; Tan, J. F.; Tu, X. L.; Tan, D. F.; Yu, L. Q.; Xie, Y. J.; Li, N.; Zhang, S. Y.; Li, L. H.; Zhou, C. R. Rapid formulation alginate dressing with sustained nitric oxide release: a dual-action approach for antimicrobial and angiogenic benefits. *Biomater. Adv.*, **2025**, 176, 214350.

17 Yu, C. J.; Yin, Z. Y.; Sun, D.; Li, S.; Yang, L. J.; Liu, Z. L.; Wang, Y. H.; Ma, C. L. MgO nanoparticles based on plant extract-assisted green synthesis: structural modulation and antibacterial mechanism studies. *Nano*, **2026**, 21(12), 2650024.

18 Liu, J. T.; Ouyang, B. X.; Dun, W.; Chen, P.; Zhang, T. Z.; Dong, H. R.; Qing, Y. W.; Liu, W. F.; He, Y. J.; Wang, H. Y. Revealing the oxidative stress mechanism induced by defect engineering of magnesium oxide nanoparticles under dark conditions. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2025**, 13(6), 119192.

19 Chen, Y.; Zhang, S. M.; Bai, J. X.; Yang, Y.; Wang, Y. J.; Zhou, Y. L.; Jiang, W.; Wang, J. J.; Zhu, J. C.; Zhu, C.; Zhang, X. Z. Magnesium-based biomaterials for coordinated tissue repair: a comprehensive overview of design strategies, advantages, and challenges. *J. Magnes. Alloys*, **2024**, 12(8), 3025−3061.

20 Habeeb, A. F. S. A. Determination of free amino groups in proteins by trinitrobenzenesulfonic acid. *Anal. Biochem.*, **1966**, 14(3), 328−336.

21 褚千千, 韩秋煜, 陈必文, 包斌. 一种蛋白质游离氨基含量测定方法:三硝基苯磺酸法的探究. 食品与发酵工业, **2020**, 46(6), 275−279.

22 褚夫环, 魏秋江, 强琳辉, 许士奇. GelMA的制备及性能研究. 广州化工, **2026**, 54(8), 46−48.

23 Mackaya-Navarro, L.; Campos-Requena, V. H. Mucoadhesive alginate synthesis: a multivariate calibration approach. *New J. Chem.*, **2020**, 44(46), 20267−20274.

24 Cheewatanakornkool, K.; Niratisai, S.; Manchun, S.; Dass, C. R.; Sriamornsak, P. Thiolated pectin-doxorubicin conjugates: synthesis, characterization and anticancer activity studies. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 174, 493−506.

25 周廖敏, 郑好, 葛黎明, 李德富, 徐志朗, 穆畅道. 基于电纺膜骨架的压电抗菌壳聚糖水凝胶薄膜的研究. 高分子学报, **2026**, 57(2), 490−501.

26 Aldana, A. A.; Rial-Hermida, M. I.; Abraham, G. A.; Concheiro, A.; Alvarez-Lorenzo, C. Temperature-sensitive biocompatible IPN hydrogels based on poly(NIPA-PEGdma) and photocrosslinkable gelatin methacrylate. *Soft Mater.*, **2017**, 15(4), 341−349.

27 Kassem, A. A.; Farid, R. M.; Issa, D. A. E.; Khalil, D. S.; Abd-El-Razzak, M. Y.; Saudi, H. I.; Eltokhey, H. M.; El-zamarany, E. A. Development of mucoadhesive microbeads using thiolated sodium alginate for intrapocket delivery of resveratrol. *Int. J. Pharm.*, **2015**, 487(1-2), 305−313.

28 Sharma, R.; Ahuja, M. Thiolated pectin: synthesis, characterization and evaluation as a mucoadhesive polymer. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 85(3), 658−663.

29 Lei, J. F.; Li, X. Y.; Wang, S.; Yuan, L.; Ge, L. M.; Li, D. F.; Mu, C. D. Facile fabrication of biocompatible gelatin-based self-healing hydrogels. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2019**, 1(6), 1350−1358.

30 Davidovich-Pinhas, M.; Harari, O.; Bianco-Peled, H. Evaluating the mucoadhesive properties of drug delivery systems based on hydrated thiolated alginate. *J. Control. Release*, **2009**, 136(1), 38−44.

31 Mao, X. Y.; Li, X. Y.; Zhang, W. J.; Yuan, L.; Deng, L.; Ge, L. M.; Mu, C. D.; Li, D. F. Development of microspheres based on thiol-modified sodium alginate for intestinal-targeted drug delivery. *ACS Appl. Bio Mater.*, **2019**, 2(12), 5810−5818.

32 Sun, X. X.; Liu, C.; Omer, A. M.; Yang, L. Y.; Ouyang, X. K. Dual-layered pH-sensitive alginate/chitosan/kappa-carrageenan microbeads for colon-targeted release of 5-fluorouracil. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2019**, 132, 487−494.

33 Cao, F. Y.; Ma, G. Q.; Mei, L.; Zhu, G. X.; Song, M.; Qin, Q.; Jiao, M. L. Development of disulfide bond crosslinked antimicrobial peptide hydrogel. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2021**, 626, 127026.

34 Liu, X. X.; Chang, M. M.; Zhang, H.; Ren, J. L. Reinforcement effects of inorganic nanoparticles for PAM-*g*-carboxymethyl xylan nanocomposite hydrogels. *Macromol. Mater. Eng.*, **2022**, 307(10), 2200251.

35 Yuan, Y. H.; Zeng, L. Y.; Yuan, L.; Cheng, Q. S.; Chen, Y. B.; Li, P. Y.; Ge, L. M.; Mu, Y. D.; Mu, C. D.; Xu, Z. L.; Li, D. F. Injectable double-cross-linked hydrogel enhanced by Mg/Mn-based nanozymes for photothermal therapy and immunomodulation in periodontal bone resorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2026**, 18(17), 24224−24244.

36 Tang, Y. M.; Lin, S. H.; Yin, S.; Jiang, F.; Zhou, M. L.; Yang, G. Z.; Sun, N. J.; Zhang, W. J.; Jiang, X. Q. *In situ* gas foaming based on magnesium particle degradation: a novel approach to fabricate injectable macroporous hydrogels. *Biomaterials*, **2020**, 232, 119727.

37 Pan, Z.; Lv, Y. K.; Chen, Y. L.; Qian, X. Enhanced strength and self-healing properties of CA-Mg2/PVA IPN hydrogel used for shot-membrane waterproofing materials. *J. Polym. Res.*, **2020**, 27(5), 114.

38 Munoz-Pinto, D. J.; Jimenez-Vergara, A. C.; Gharat, T. P.; Hahn, M. S. Characterization of sequential collagen-poly(ethylene glycol) diacrylate interpenetrating networks and initial assessment of their potential for vascular tissue engineering. *Biomaterials*, **2015**, 40, 32−42.

39 Zhao, Y.; Liu, B.; Bi, H. W.; Yang, J. J.; Li, W.; Liang, H.; Liang, Y.; Jia, Z. B.; Shi, S. X.; Chen, M. F. The degradation properties of MgO whiskers/PLLA composite *in vitro*. *Int. J. Mol. Sci*., **2018**, 19(9), 2740.

40 Ručigaj, A.; Golobič, J.; Kopač, T. The role of multivalent cations in determining the cross-linking affinity of alginate hydrogels: a combined experimental and modeling study. *Chem. Eng. J. Adv.*, **2024**, 20, 100678.

41 Chen, R.; Chen, H. B.; Xue, P. P.; Yang, W. G.; Luo, L. Z.; Tong, M. Q.; Zhong, B.; Xu, H. L.; Zhao, Y. Z.; Yuan, J. D. HA/MgO nanocrystal-based hybrid hydrogel with high mechanical strength and osteoinductive potential for bone reconstruction in diabetic rats. *J. Mater. Chem. B*, **2021**, 9(4), 1107−1122.

42 Leung, Y. H.; Ng, A. M. C.; Xu, X. Y.; Shen, Z. Y.; Gethings, L. A.; Wong, M. T.; Chan, C. M. N.; Guo, M. Y.; Ng, Y. H.;

Djurišić, A. B.; Lee, P. K. H.; Chan, W. K.; Yu, L. H.; Phillips, D. L.; Ma, A. P. Y.; Leung, F. C. C. Mechanisms of antibacterial activity of MgO: non-ROS mediated toxicity of MgO nanoparticles towards. *Escherichia coli. Small*, **2014**, 10(6), 1171−1183.

43 Nie, K.; Xia, Q. L.; Yuan, K.; Geng, Z. Z.; Zhou, D.; Cai, L. Size dependent antibacterial mechanism of magnesium oxide nanoparticles against Ralstonia solanacearum. *Discov. Nano*, **2026**, 21(1), 321.

44 Rao, Y. Y.; Wang, W.; Tan, F. T.; Cai, Y. C.; Lu, J. W.; Qiao, X. L. Sol–gel preparation and antibacterial properties of Li-doped MgO nanoplates. *Ceram. Int.*, **2014**, 40(9), 14397−14403.

45 Li, Y. W.; Leong, J. C. Y.; Lu, W. W.; Luk, K. D. K.; Cheung, K. M. C.; Chiu, K. Y.; Chow, S. P. A novel injectable bioactive bone cement for spinal surgery: a developmental and preclinical study. *J. Biomed. Mater. Res.*, **2000**, 52(1), 164−170.