

纳米二氧化硅改性原位聚合水泥基材料的性能及强化机理

于桢琪, 刘 新, 邵丽静, 谢 辉, 张 艺, 王浩川, 冯 攀

(东南大学材料科学与工程学院, 重大基础设施工程材料全国重点实验室, 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189)

摘 要: 原位聚合改性水泥基复合材料(iPMCM)具有流动性好、韧性高、界面粘结性优等优势, 在修补工程、3D 打印等领域具有广泛应用前景。而聚合物对水泥水化的延缓作用导致其早期强度发展缓慢, 限制了其进一步应用。采用纳米二氧化硅(NS)改性 iPMCM, 利用正交实验优选 iPMCM 的单体质量掺量、引发剂掺量及 NS 掺量, 并探明 NS 对原位聚合改性水泥基材料水化动力学和微结构的影响规律, 揭示 NS 的增强机理。研究发现, 单体和 NS 分别为水泥质量分数的 4.0%和 0.3%、引发剂质量分数为单体的 4% 时, iPMCM 的 6 h 抗压强度最优, 比对照组提高了 284%, 且略微提高抗折强度。NS 的成核效应促进水泥水化, 优化孔结构, 密实水泥微结构; 同时, NS 通过氢键与聚合物发生相互作用, 可能作为交联点强化聚合物网络; 单体聚合放热进一步促进了水泥的水化反应。两方面的协同作用优化了 iPMCM 的有机-无机网络结构, 显著提升了 iPMCM 的早期力学性能, 研究结果为拓展 iPMCM 的应用提供了参考。

关键词: 水泥基材料; 纳米二氧化硅; 原位聚合; 早期力学性能; 微结构; 增强机理

中图分类号: TQ172.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)08-2340-11

网络出版时间: 2025-05-29



水泥基材料长期面临脆性易裂等难题, 显著影响其耐久性和使用寿命, 从而增加了维护和修复的成本。聚合物改性是提升水泥基材料韧性最为有效的方法之一^[1-2]。传统的聚合改性水泥基复合材料(PMCC)是将聚合物与水泥直接混合, 通过“微纤维”和“桥梁”作用, 改善材料的韧性和耐久性^[3-4]。然而聚合物链的相互缠结可能导致与其水泥基体的相互作用力减弱, 成为受到外力时的薄弱区域, 降低材料的抗压强度^[5]。

原位聚合技术在改善材料性能方面显示出巨大潜力, 在陶瓷、高分子材料等领域已经得到广泛研究和应用。近年来, 原位聚合技术被引入水泥基材料中, 促进了原位聚合改性水泥基复合材料(iPMCM)的发展。相较于 PMCC, iPMCM 中的单体能够在水泥浆体中原位聚合, 有效改善聚合物缠绕, 提高聚合物的均匀性^[6]。单体聚合形成的聚合物网络与水泥水化产物形成三维互穿网络结构, 抑

制受到外部载荷时裂纹的萌生和扩展, 显著提高水泥基材料的抗折强度^[3, 7]。iPMCM 在新拌浆体工作性、界面粘结性以及韧性等方面的优势, 使其在修补工程中具有巨大应用前景。

而现有研究显示, iPMCM 仍然未能有效解决聚合物降低水泥基材料抗压强度的劣势, 限制了 iPMCM 在更广泛场景中的应用^[3]。有研究表明掺入硅酸盐水泥质量 5% 的丙烯酰胺(AM)进行原位聚合, iPMCM 的 28 d 抗折强度提升了 153%, 而抗压强度下降了 32.2%^[5]; 掺入水泥质量 5% 的丙烯酸(AA)和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPS)单体时, 标准养护下 iPMCM 的 28 d 抗折强度提升了 2.1%, 而抗压强度下降了 33.5%^[8]。聚合物对水泥水化的延缓作用导致强度发展缓慢, 尤其是早期强度, 限制了其在修补工程上的应用。

纳米材料具有独特的尺寸效应、成核效应以及填充效应等, 能够改善水泥基材料的微观结构、

收稿日期: 2024-12-21。 修订日期: 2025-03-20。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3711403); 国家自然科学基金(52478238, 52408240); 江苏省科技创新资助项目(BK20222004); 博士后创新人才支持计划(BX20240066)。

第一作者: 于桢琪(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 冯 攀(1988—), 女, 博士, 教授;

刘 新(1995—), 男, 博士。

Received date: 2024-12-21. Revised date: 2025-03-20.

First author: YU Zhenqi (2001—), male, Master Candidate.

E-mail: 220232583@seu.edu.cn

Correspondent author: FENG Pan (1988—), female, Ph.D., Professor.

LIU Xin (1995—), male, Ph.D.

E-mail: pan.feng@seu.edu.cn; xinliu@seu.edu.cn

力学性能和耐久性^[9]。纳米二氧化硅(NS)作为一种价格低廉、来源广泛的纳米材料,除了具有上述特征之外,其独特的火山灰特性有助于进一步改善水泥基材料的机械性能^[10]。此外,在化学领域,NS 对聚合物的增强作用已被广泛报道。例如,NS 和聚丙烯酰胺(PAM)之间的非共价相互作用可以增加聚合物网络中交联点的数量,从而增加材料的弹性模量^[11];采用 NS 改性 PAM/醋酸铬制备纳米复合水凝胶,其弹性模量和黏性模量较对照组提高了 100 倍^[12]。以上研究结果表明,NS 不仅能改善水泥基材料的微纳观结构,还能增强聚合物的机械性能,具有增强 iPMCM 早期力学性能的潜力,而其在 iPMCM 中的作用尚未见报道。

利用 NS 增强原位聚合水泥基材料,基于正交实验明晰单体掺量、单体/引发剂的质量比、NS 掺量等参数对 iPMCM 性能的影响规律,探究 NS 对 iPMCM 的力学性能、水化动力学以及微观结构的影

响,揭示 NS 对 iPMCM 有机-无机双网络的增强机制,为促进 iPMCM 在修补工程、3D 打印等领域的应用提供理论依据。

1 实验

1.1 原材料

基准水泥(P.I 42.5 级)来源于抚顺澳赛尔科技有限责任公司,其密度为 3.16 g/cm^3 ,化学组成和物理性能分别列于表 1 和表 2。NS 购于上海盈承新材料有限公司,其粒径为 15 nm(化学分子式为 SiO_2 ,纯度为 99.9%)。有机单体 AM(化学分子式为 $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$)和引发剂过硫酸钾(化学分子式为 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,KPS)源于上海迈瑞尔生化科技有限公司,交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(化学分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$,MBA)来源于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。试剂均为分析纯,实验用水为自来水。

表 1 基准水泥的化学组成

Table 1 Chemical compositions (mass fraction w) of P.I 42.5 cement							$w/\%$
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ Oeq	Others
64.08	20.76	4.63	3.75	3.72	2.34	0.66	0.06

表 2 基准水泥的物理性能

Table 2 Physical properties of P.I 42.5 cement									
Specific surface area/(m ² ·kg ⁻¹)	Consistency of standard paste/%	Setting time/min		Flexural strength/MPa			Compressive strength/MPa		
		Initial	Final	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
352	26.0	122	185	5.4	6.7	8.6	27.8	36.9	50.8

1.2 纳米二氧化硅改性 iPMCM 配合比设计

采用正交实验法设计 iPMCM 水泥净浆的配合比,固定水灰质量比值为 0.4。单体掺量设置为水泥质量的 1%~5%,过高的单体掺量会显著延缓水泥水化,过低的单体掺量不足以形成三维聚合物网络,提供早期强度^[13]。KPS 作为单体自由基聚合常用的引发剂,掺量设置为单体质量的 1%~5%^[14-15]。为提高 NS 的分散性且降低成本,降低流动性损失给实际工程带来的挑战,NS 的掺量选择为水泥质量的 0~0.4%^[16-18]。交联剂 MBA 用量固定为单体质量的 3%。考察 AM 单体掺量、引发剂 KPS 掺量、NS 3 个独立因素对水泥净浆早期 6 h 抗压强度的影响,每种因素设置 5 种水平。因此,采取 3 因素 5 水平的正交实验 $L_{25}(5^3)$ 进行实验,正交实验因素与水平设计如表 3。具体配合比方案示于表 4。样品分别编号为 m

$M-n K-j N$,其中 m 、 n 和 j 分别表示 AM 单体掺量为水泥质量的百分比、引发剂 KPS 掺量为单体 AM 质量的百分比和 NS 掺量为水泥质量的百分比,组 Con 为对照组。

表 3 纳米二氧化硅改性 iPMCM 正交实验因素与水平表
Table 3 Factors and levels of NS modified iPMCM orthogonal tests

Numbers	Factors			$w/\%$
	AM	KPS	NS	
1	1	1	0	
2	2	2	0.1	
3	3	3	0.2	
4	4	4	0.3	
5	5	5	0.4	

AM is acrylamide. KPS is $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. NS is SiO_2 .

表4 纳米二氧化硅改性 iPMCM 正交实验配合比方案
Table 4 Orthogonal experimental design of mix proportion scheme for NS modified iPMCM

Samples	Cement	Water	AM	KPS	MBA	NS
Con	1000	400				
1 M-1 K-0 N	1000	400	10	0.1	0.3	
1 M-2 K-0.2 N	998	400	10	0.2	0.3	2
1 M-3 K-0.4 N	996	400	10	0.3	0.3	4
1 M-4 K-0.1 N	999	400	10	0.4	0.3	1
1 M-5 K-0.3 N	997	400	10	0.5	0.3	3
2 M-1 K-0.4 N	996	400	20	0.2	0.6	4
2 M-2 K-0.1 N	999	400	20	0.4	0.6	1
2 M-3 K-0.3 N	997	400	20	0.6	0.6	3
2 M-4 K-0 N	1000	400	20	0.8	0.6	
2 M-5 K-0.2 N	998	400	20	1.0	0.6	2
3 M-1 K-0.3 N	997	400	30	0.3	0.9	3
3 M-2 K-0 N	1000	400	30	0.6	0.9	
3 M-3 K-0.2 N	998	400	30	0.9	0.9	2
3 M-4 K-0.4 N	996	400	30	1.2	0.9	4
3 M-5 K-0.1 N	999	400	30	1.5	0.9	1
4 M-1 K-0.2 N	998	400	40	0.4	1.2	2
4 M-2 K-0.4 N	996	400	40	0.8	1.2	4
4 M-3 K-0.1 N	999	400	40	1.2	1.2	1
4 M-4 K-0.3 N	997	400	40	1.6	1.2	3
4 M-5 K-0 N	1000	400	40	2.0	1.2	
5 M-1 K-0.1 N	999	400	50	0.5	1.5	1
5 M-2 K-0.3 N	997	400	50	1.0	1.5	3
5 M-3 K-0 N	1000	400	50	1.5	1.5	
5 M-4 K-0.2 N	998	400	50	2.0	1.5	2
5 M-5 K-0.4 N	996	400	50	2.5	1.5	4

MBA is $C_7H_{10}N_2O_2$.

1.3 样品制备

首先将 NS 在 60 °C 干燥箱中烘干 24 h 并研磨备用。将 NS 与实验所需的一半水混合并用玻璃棒搅拌, 随后超声处理 10 min, 使其分散均匀。剩余的一半水充分溶解 AM、MBA 和 KPS, 将 2 种溶液同时加入水泥中, 慢速搅拌 90 s, 随后快速搅拌 120 s。将新拌浆体分别置于尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm 和 40 mm×40 mm×160 mm 的模具中, 在相对湿度 95% 和温度 (20±2) °C 的标准养护室中养护 6 h 后脱模。继续标准养护至特定龄期后测试材料的抗压强度和抗折强度。将破碎后的样品用异丙醇浸泡终止水化 48 h 后放入 45 °C 真空干燥箱中干燥 7 d, 随后置于真空干燥皿中保存待测。

1.4 测试与表征

根据 GB/T 8077—2012 测试新拌浆体的流动性。使用维卡仪测试水泥浆的初凝时间和终凝时间^[13]。当指针下降到距离底部 (4±1) mm 的深度时, 为水泥达

到初凝状态。后将样品倒置, 当环形附件开始不能在试体上留下痕迹时, 为水泥达到终凝状态。根据 GB/T 17671—2021 《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》, 采用 UTM 5105 型 100 kN 微机控制电子万能试验机, 测试试样的抗折强度及抗压强度。采用德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行水化产物的物相分析。测试范围 (2 θ) 为 5°~60°, 扫描速率为 5 (°)/min, 步长为 0.02°。工作电压和电流分别设定为 40 kV 和 40 mA。使用 TAM Air 型八通道水化微量热仪监测水泥水化放热过程, 测试温度设置为 20 °C。采用美国 FEI 公司生产的 Quanta 3D FEG 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察硬化水泥浆体的微结构, 加速电压为 20 kV。采用 AutoPore IV 9500 压汞孔隙度测定法 (MIP) 对样品的孔结构进行分析, 所施加的最大压力为 227.53 MPa, 测试孔径范围为 5 nm~360 μ m, 压汞体积精度小于 0.1 μ L。采用德国 Netzsch 公司生产的 TG-209F3 热重分析仪测试样品中水化产物的组成, 测试样品质量为 (10.0 ± 0.5) mg, 测试条件为 30~800 °C, N₂ 气氛, 升温速率为 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果分析

NS 改性 iPMCM 的早期 (6 h) 抗压强度与抗折强度的正交实验结果示于表 5。正交实验极差分析结果见表 6。极差分析可知, 因素中 AM 的极差 3.95>NS 的极差 1.03>KPS 的极差 0.58, 说明单体对材料的 6 h 抗压强度影响最大, 其次是 NS 掺量, 引发剂 KPS 用量对早期抗压强度影响最小。

图 1 为 AM、KPS 和 NS 用量对水泥基材料 6 h 抗压强度的影响。由图 1 可见, NS 改性 iPMCM 的 6 h 抗压强度随 AM 掺量的增加先增加后减少, 在 AM 掺量为 4% 时达到最大值。当单体含量低于最佳浓度时, 单体颗粒主要起到润滑作用, 分散的聚合物链段难以形成稳健的聚合物网络承担载荷, 对 6 h 强度的提高不显著^[14]。而当单体含量过高时, 聚合物膜包裹未水化的水泥颗粒, 从而大幅延缓水泥的水化, 导致材料抗压强度降低^[19]。

引发剂 KPS 对 6 h 抗压强度的影响较弱, 在 4% 时达到最佳值。KPS 通过分解产生初级自由基引发 AM 聚合, 掺量影响着水泥浆体中聚合物的聚合度。高的引发剂浓度解离较多的自由基加速单体聚合, 但降低聚合物的链长, 导致机械性能较差^[13]。而低的引发剂含量可以增加聚合物的链长和弹性, 但减

慢了聚合速率, 延缓聚合物网络的形成, 降低早期强度^[13]。

NS 能够提高水泥基材料的强度, iPMCM 的 6 h 强度随 NS 掺量的提升先升高后降低。低掺量的 NS 在水泥基材料中具有良好的分散性能够显著促进水

化, 高掺量下的 NS 由于自身分散性较差, 且孔溶液中较高的离子浓度压缩了纳米颗粒表面的双电层, 易于发生团聚^[20]。且 NS 会降低水泥浆体的流动性, 搅拌过程中使得空气滞留, 提高有害孔和多害孔的数量, 降低抗压强度^[13, 21]。

表 5 纳米二氧化硅改性 iPMCM 6 h 正交实验结果

Table 5 Orthogonalization test results of NS modified iPMCM after curing for 6 h

p/MPa

Samples	Compressive strength	Flexural strength	Samples	Compressive strength	Flexural strength
Con	0.27 ± 0.03	0.06 ± 0.01	3 M-3 A-0.2 N	4.23 ± 0.03	1.33 ± 0.01
1 M-1 K-0 N			3 M-4 A-0.4 N	4.46 ± 0.07	1.53 ± 0.12
1 M-2 K-0.2 N	0.92 ± 0.08	0.20 ± 0.01	3 M-5 A-0.1 N	4.76 ± 0.16	1.45 ± 0.14
1 M-3 K-0.4 N	0.98 ± 0.05	0.20 ± 0.02	4 M-1 A-0.2 N	7.19 ± 0.17	2.17 ± 0.03
1 M-4 K-0.1 N	1.03 ± 0.03	0.21 ± 0.02	4 M-2 A-0.4 N	3.51 ± 0.11	1.06 ± 0.04
1 M-5 K-0.3 N	1.24 ± 0.07	0.29 ± 0.04	4 M-3 A-0.1 N	3.37 ± 0.18	1.09 ± 0.07
2 M-1 K-0.4 N	3.18 ± 0.05	0.99 ± 0.01	4 M-4 A-0.3 N	6.44 ± 0.18	1.47 ± 0.09
2 M-2 K-0.1 N	5.90 ± 0.10	1.06 ± 0.16	4 M-5 A-0 N	3.20 ± 0.11	1.07 ± 0.03
2 M-3 K-0.3 N	4.51 ± 0.11	0.78 ± 0.08	5 M-1 A-0.1 N	4.13 ± 0.17	1.42 ± 0.14
2 M-4 K-0 N	2.94 ± 0.08	0.93 ± 0.02	5 M-2 A-0.3 N	3.75 ± 0.10	1.16 ± 0.03
2 M-5 K-0.2 N	2.88 ± 0.13	1.11 ± 0.12	5 M-3 A-0 N	4.34 ± 0.19	1.32 ± 0.12
3 M-1 K-0.3 N	3.60 ± 0.19	0.77 ± 0.01	5 M-4 A-0.2 N	4.32 ± 0.19	1.25 ± 0.06
3 M-2 K-0 N	4.11 ± 0.09	1.22 ± 0.04	5 M-5 A-0.4 N	4.45 ± 0.15	1.34 ± 0.09

表 6 纳米二氧化硅改性 iPMCM 正交实验极差分析结果

Table 6 Range analysis of NS modified iPMCM

p/MPa

Parameter	Compressive strength		
	AM	KPS	NS
K_1	4.17	18.10	14.59
K_2	19.41	18.19	19.19
K_3	21.15	17.42	19.54
K_4	23.92	19.42	19.76
K_5	20.99	16.52	16.56
k_1	0.83	3.62	2.92
k_2	3.88	3.64	3.84
k_3	4.23	3.48	3.91
k_4	4.78	3.88	3.95
k_5	4.20	3.30	3.31
Optimum level	0.04	0.04	0.003
Range	3.95	0.58	1.03

K_n is the sum of the compressive strength at each level of n . k_m is the average of the compressive strength at each level of m .

以上正交实验结果表明当 AM 掺量为水泥质量的 4%, KPS 为单体质量的 4%, NS 掺量为水泥质量的 0.3% 时, NS 改性 iPMCM 的 6 h 抗压强度性能最优, 且抗折强度较高。下文将围绕该配比探讨 NS 对 iPMCM 性能的影响及增强机理。为突出 NS 对 iPMCM 的增强作用, 将最优组别与单

独掺入 NS 和无 NS 的原位聚合组别对比。其中, 单独掺入 NS 和无 NS 的原位聚合组别分别命名为 0.3 NS 和 4 AM, 最优组别为 4 AM-0.3 NS, 空白对照组为 Con。

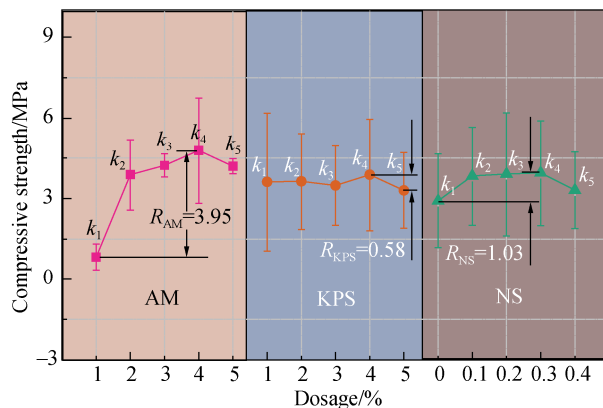


图 1 各因素对纳米二氧化硅改性 iPMCM 6 h 抗压强度的影响

Fig. 1 Effect of various factors on 6 h compressive strength of NS modified iPMCM

2.2 NS 对 iPMCM 流动性及凝结行为的影响

不同组别的流动性和凝结时间测试结果如图 2 所示。NS 由于其较高的比面积, 吸附水分子形成硅烷醇基团, 减少自由水, 从而降低浆体的流动性,

与文献中报道一致^[10]。而纯原位聚合 4 AM 显著提高了浆体的流动性, 这是因为聚合物吸附在水泥颗粒表面, 其静电排斥与空间位阻作用将水泥颗粒分散, 并释放絮凝结构中的水分, 从而提高流动性^[13]。此外, 未反应的 AM 单体和聚合产生的小气泡将发挥滚珠轴承效应, 起到润滑作用以提高浆体的流动性^[3]。相较于 4 AM 组, NS 的掺入降低了新拌浆体的流动性, 一定程度上缓解原位聚合带来的潜在泌水现象。同时, 4 AM-0.3 NS 的流动性较对照组和 0.3 NS 组均有所改善, 在修补工程、3D 打印等领域具有应用优势。

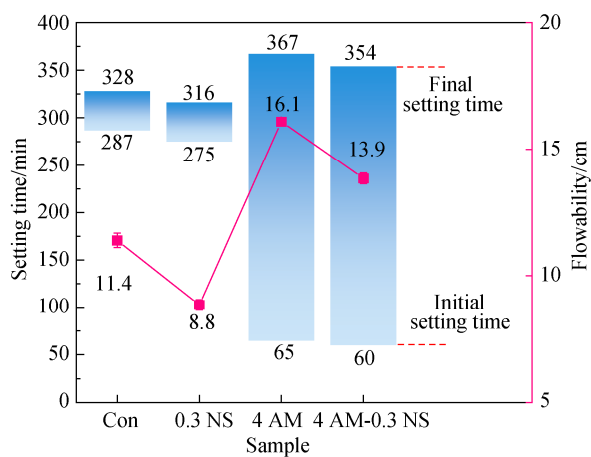


图 2 各组别的流动性和凝结时间
Fig. 2 Setting time and flowability of each specimen

在凝结时间方面, 相比于对照组, 0.3 NS 组略微缩短了初凝时间和终凝时间, 与现有研究结果一致^[22]。纯原位聚合组 4 AM 的初凝时间由 287 min 大幅缩短至 65 min, 而终凝时间由 328 min 延长至 367 min。初凝时间的大幅缩短主要来源于聚合物网络的形成, 终凝时间的延长可能是由于原位聚合过程吸水, 且形成的聚合物膜包裹水泥熟料, 延缓了水泥水化作用, 有研究也发现了相似的凝结时间变化规律^[13–14, 23]。在原位聚合体系中加入 NS, 初凝时间和终凝时间将进一步缩短。这是由于 NS 促进了水泥的水化, 弥补了原位聚合对水泥水化的延缓作用。此外, NS 可能强化原位聚合形成的聚合物网络, 从而缩短凝结时间, 这将在下文中进一步验证。

2.3 NS 对 iPMCM 力学性能的影响

图 3 为各组别在不同养护龄期下的抗压强度与抗折强度结果。与 Con 相比, NS 和原位聚合均能提高材料的 6 h 抗压强度和抗折强度。NS 对水泥基材料的力学性能的增强作用是由于其成核效应加速

了水泥的水化过程, 且细化了孔结构^[24]。对于原位聚合组, 单体聚合形成的聚合物网络能够在水化的早期承担外部荷载, 从而提高了 iPMCM 早期强度^[13]。AM 组对抗折强度的增长比 NS 带来的更为有效。随着水化时间的延长, NS 和 AM 单独作用时对水泥基材料的 7 d 和 28 d 强度的增强作用不明显, 与文献报道的规律具有一致性^[5, 25]。

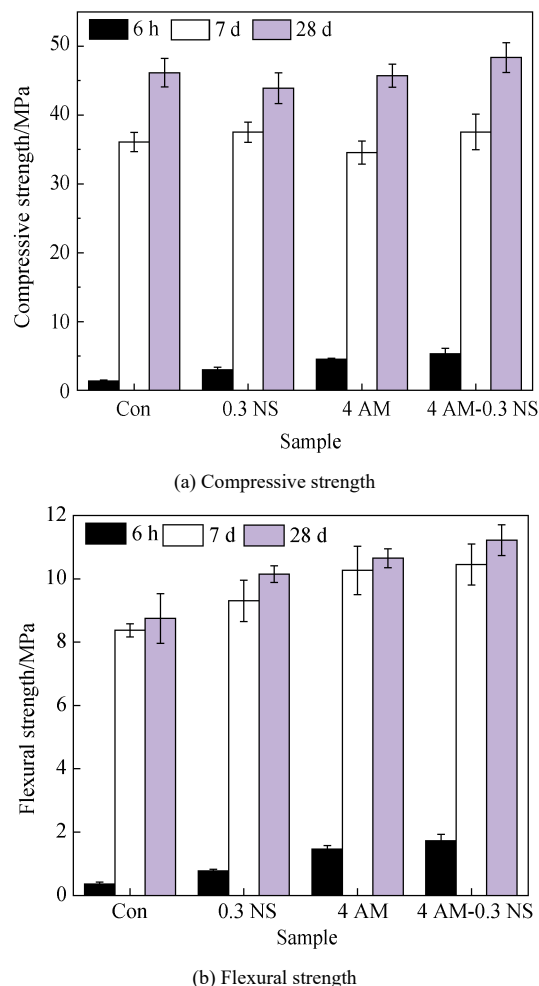


图 3 各组别在不同龄期时的抗压强度与抗折强度
Fig. 3 Compressive strength and flexural strength of various specimens at different curing ages

4 AM-0.3 NS 组的 6 h 抗压强度相比于对照组从 1.38 MPa 提高到 5.3 MPa, 提高了 284%, 相比于 4 AM 组提高了 17.8%。此外, 4 AM-0.3 NS 组 7 d 和 28 d 抗压强度相比于对照组和 4 AM 均有略微提升。4 AM-0.3 NS 组的抗折强度具有相似的规律, 其 7 d 和 28 d 的抗折强度相比于 Con、0.3 NS 以及 4 AM 均有不同程度的提升。这表明在 iPMCM 体系中掺入 NS 能够提升其力学性能, 尤其是早期的力学性能, 其增强机理将在下文中进一步分析。

2.4 NS 对 iPMCM 水化行为的影响

不同组别的水化放热速率曲线和累积放热曲线如图 4 所示。在典型的水泥水化放热峰中, 第 1 个放热峰是由于矿物组分的快速溶解和钙矾石的沉淀而产生, 随后水化过程进入“诱导期”, 在 2~10 h 时硅酸三钙发生水化反应, 出现第 2 个放热峰, 称之为硅相反应峰^[26-27]。在 15 h 左右出现在水化放热主峰旁边的肩峰, 与钙矾石(Aft)转化为单硫型水化硫铝酸钙(AFm)有关^[28-29]。由图 4a 可见, NS 的成核效应降低了水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的成核势垒, 促进水泥硅相的水化反应^[30]。而原位聚合的组别 4 AM 和 4 AM-0.3 NS 均显著延缓了硅相水化的开始时间, 并降低了硅相反应峰的最大值, 这是由于单体或聚合物覆盖在水泥熟料上, 阻碍了水和未水化水泥颗粒间的反应。此外, 聚合物具有较高的吸水能力, 导致用于水化的水分减少, 进一步延缓了水泥水化^[13, 23]。

从图 4a 中观察发现, 4 AM 和 4 AM-0.3 NS 组在第 1 个初始溶解峰和第 2 个硅相水化峰之间出现

了第 3 个放热峰, 这是由于单体聚合而形成的放热峰^[26]。与纯原位聚合 4 AM 组相比, 加入 0.3% 的 NS 使得聚合物的聚合放热峰升高并略微提前, 这表明 NS 对原位聚合具有促进作用。这种促进作用可能是来源于 PAM 中的羰基和 NS 表面的硅烷醇官能团之间形成的氢键, 两者间的氢键作用使得 NS 作为物理交联点强化聚合物网络, 促进聚合反应发生^[31-32]。

图 4b 的累计水化放热曲线表明, 1~5 h 期间 4 AM 和 4 AM-0.3 NS 的累计放热显著高于 Con 和 0.3 NS 组。这主要来源于早期单体的聚合放热, 这会进一步促进水泥的溶解放热。4 AM-0.3 NS 组在整个水化过程中的累计放热量最高, 说明其水化程度或者单体聚合程度最高, 与该组具有最高的强度结果具有一致性。由以上水泥水化放热结果分析可知, NS 不仅有利于加快 iPMCM 中水泥水化速率, 还可能促进单体的原位聚合反应, 两方面的协同作用是促进其早期强度发展的关键原因。

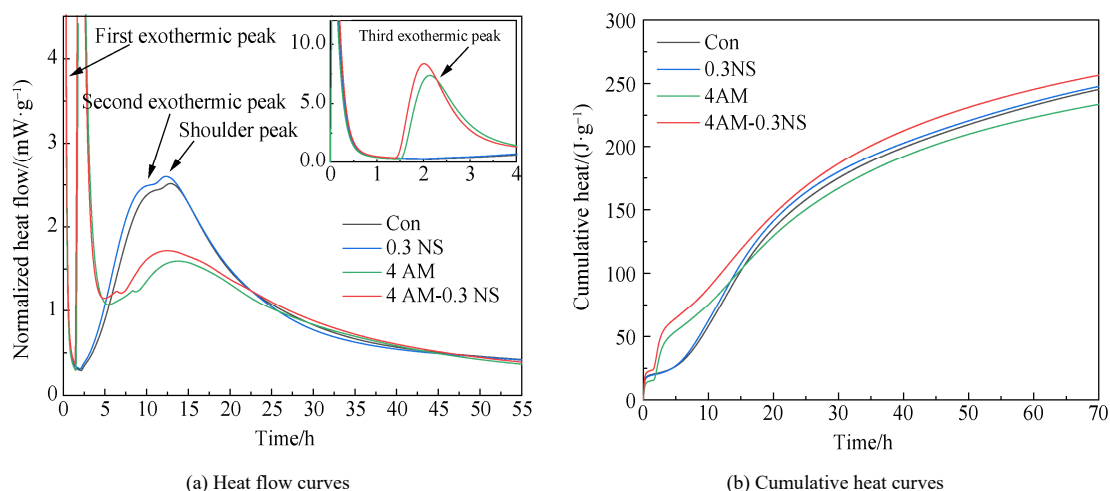


图 4 试样的水化放热速率曲线和累积放热曲线

Fig. 4 Heat flow and cumulative heat curves of various specimens during their hydrations

2.5 NS 对 iPMCM 水化产物的影响

为进一步说明 NS 对 iPMCM 早期强度的增强作用, 本工作采用 TG 和 XRD 表征不同样品水化 6 h 的水化产物。样品在 6 h 时的 TG/DTG 曲线示于图 5a, 在 50~350 °C 的重量损失主要来源于物理吸附水、C-S-H 层间水以及钙矾石的分解; 在 400~500 °C 的重量损失是由于氢氧化钙(CH)的分解; 在 600~700 °C 的质量损失归结于碳酸钙的分解^[33]。

水化产物中的 CH 可能发生碳化生成碳酸钙。此外, 其他含钙产物如 C-S-H 凝胶也可能碳化, 这导致很难准确定量 CH 的含量。因此, 本工作对

CH 的含量进行定性估计, 结果如图 5a 所示。相比于对照组, NS 组的 CH 的含量有提高的趋势。这是由 NS 具有较高的比表面积, 能够为水泥水化提供额外的成核位点, 促进 C₃S 的水化, 导致 CH 的形成^[34]。值得注意的是, NS 可能会由于火山灰反应而消耗 CH, 导致其含量的降低^[10]。但在水化 6 h 时 NS 的成核效应起主导作用, 因此 CH 含量增加, 这与文献报道的结果具有一致性^[21, 34]。而原位聚合试样中的 CH 含量具有降低趋势。一方面是由于聚合物膜阻碍了水泥的水化作用, 降低 CH 的含量^[9]; 另一方面, PAM 的胺基在碱性环境中水解, 可能与

水化水泥中的钙离子反应形成 Ca^{2+} -羧基络合物，导致溶液中钙离子含量的降低，从而降低 CH 的生成量^[5]。

此外，图 5a 中还观察到水化产物中存在碳酸钙的分解，且原位聚合组 6 h 的水化产物中表现出更高的碳酸钙含量。这是由于聚合生成的 PAM 作为一种吸水性树脂，具有很高的保水能力，可保持浆体较高的湿度以促进 CO_2 的溶解，进而促进碳化，文献中同样发现了类似的现象^[35]。原位聚合样品中碳酸钙的形成可能会填充到孔隙结构中，密实微结构，提高水泥基材料的力学性能。

不同样品水化 6 h 的 XRD 谱如图 5b 所示。NS 改性的 iPMCM 与 iPMCM 样品较对照组未出现新的水化产物，仅在产物含量上不同。聚合物对水泥水化的延缓作用导致 4 AM-0.3NS 与 4 AM 样品中的 CH 峰强度显著降低，未水化的水泥矿物的衍射峰强度升高，这与前文热力学分析中的结果一致。

2.6 iPMCM 微观结构的影响

不同组别水化 6 h 的硬化水泥浆体的 SEM 照片如图 6 所示。在对照组 Con 中观察到无规则簇状的 C-S-H 凝胶以及针棒状的 AFt 等水化产物^[36–37]。0.3 NS 组的微观形貌与 Con 组类似，未有明显不同，如图 6b 所示。在 SEM 图像中并未能够明显分辨 NS，这可能是由于 NS 的尺寸很小，且作为水化产物的成核位点，可能会被水化产物所包埋^[38]。4 AM 水化 6 h 的微观形貌如图 6c 所示，其具有较为光滑的表面，这主要来源于聚合物对水泥颗粒的包裹^[39]。图 6d 的 4 AM-0.3 NS 组中能够较为明显地观察到聚合物网络与水化产物。iPMCM 中聚合反应和水化过程同时进行，刚性的水化产物与柔性的聚合物碳链形成相互穿插的网络结构^[7]。在受到外力时，聚合物网络能够发生黏弹性变形，或物理缠结点沿着聚合物链滑动，从而有效地耗散能量，改善水泥基材料的机械性能^[5]。

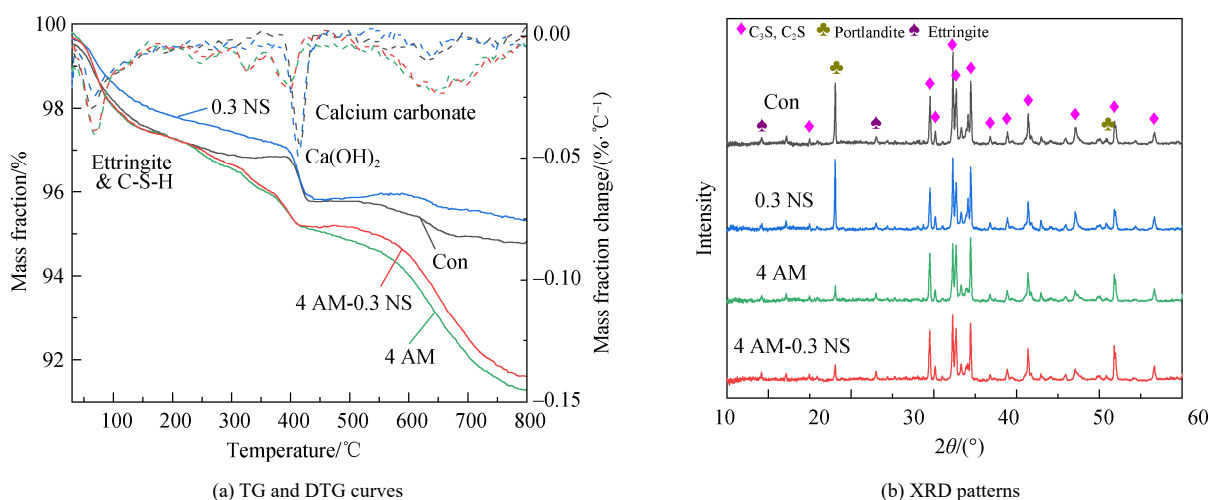


图 5 不同组别水化 6 h 的 TG/DTG 曲线和 XRD 谱
Fig. 5 TG/DTG curves and XRD spectra of different groups after hydration for 6 h

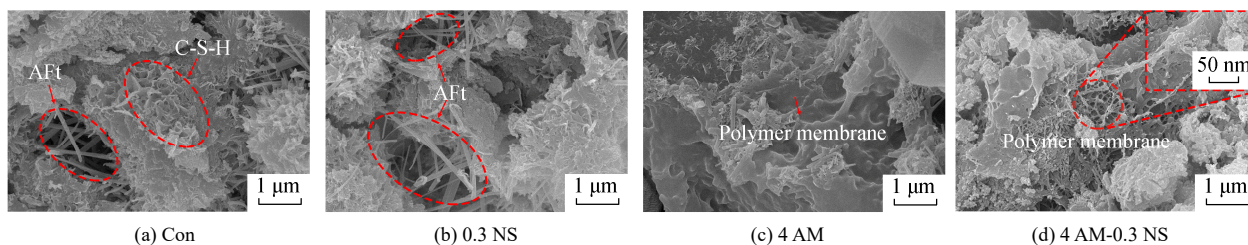


图 6 试样养护 6 h 的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of specimens after curing 6 h

不同样品水化 6 h 的孔径分布如图 7 所示。硬化水泥浆体中的孔隙可分为无害孔(<20 nm)、少害孔(20~50 nm)、有害孔(50~200 nm)和多害孔

(>200 nm)4 类^[21]。由孔径分布结果统计的每类孔隙体积分数和孔隙率列于表 7。由图 7a 可见，对照组的 most 可几孔径尺寸最大，0.3 NS 组的最可几孔径略

微减小。通过原位聚合后的水泥基材料的最可几孔径明显向更小尺寸偏移,这是由于聚合物网络填充了孔隙,细化了孔结构^[39]。由图 7b 累积进汞曲线表明,原位聚合组的临界孔径向更小尺寸偏移。0.3 NS 组的孔隙率相较于 Con 组略微提高,这是由于 NS 的团聚所引起的^[38]。通过孔径分布统计可知,NS 的加入主要优化了硬化水泥浆体的孔结构,

使得多害孔数量由 44.6%降低至 10.8%,少害孔由 15.8%提升至 63.0%,对于孔隙率的影响较小。而 4 AM 组的有害孔数量显著增加,这是由于单体聚合反应产生气体^[3]。在 4 AM-0.3 NS 组中,相比于 4 AM,NS 的添加同样大幅降低有害孔的含量,提高少害孔的含量,进一步优化了 6 h 的孔径分布,是早期强度提升的主要原因之一。

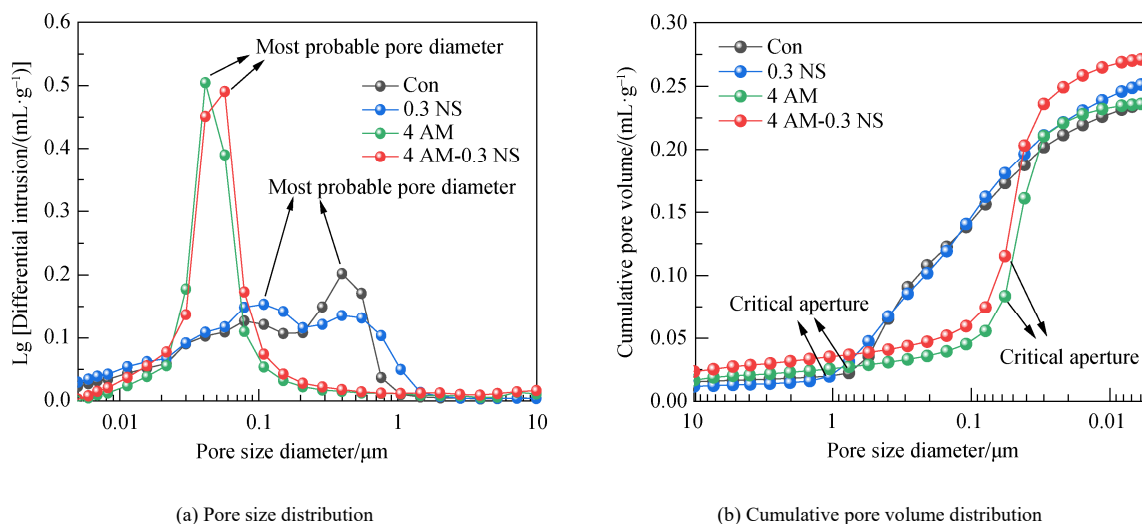


图 7 各组别样品水化 6 h 的压汞孔隙度测量法结果

Fig. 7 Measurement method for mercury intrusion porosity (MIP) results of different specimens after 6 h curing

表 7 各组别样品水化 6 h 后硬化水泥浆体的孔径分布统计
Table 7 Pore size distribution of different specimens after 6 h curing

Samples	Harmless pores (0–20 nm)	Less-harmful pores (20–50 nm)	Harmful pores (50–200 nm)	More-harmful pores (> 200 nm)	Porosity/%
Con	12.7	15.8	26.9	44.6	39.2
0.3 NS	1.6	63.0	24.6	10.8	40.0
4 AM	7.8	22.3	62.3	7.5	39.1
4 AM-0.3 NS	2.5	55.1	29.5	12.9	36.8

2.7 NS 对 iPMCM 的增强机理分析

以上研究结果表明,在 iPMCM 中掺入 NS 能够显著提高其早期强度,NS 的增强作用来源于 2 方面: 1) NS 对水泥水化与微结构的改善作用。水化放热速率结果表明,在 iPMCM 中加入 NS 能够加速硅相的水化反应,这主要源于 NS 的成核效应,降低了 C-S-H 的成核势垒,提高水化产物 CH 的含量,促进 C₃S 水化进程。这弥补了原位聚合对水泥水化的延缓作用,并细化 iPMCM 的孔隙结构,减少有害孔的数量,从而进一步提高 iPMCM 的早期强度。2) NS 对聚合网络的强化作用。水化放热速率测试结果表明,NS 的加入使得单体的聚合峰升高且提前,说明 NS 可能促进单体的聚合反应,有利于 iPMCM 早期的凝结与硬化。NS 对聚

合反应的强化作用,导致体系释放大量热量,也会进一步促进水泥水化。此外,NS 对聚合物网络的增强作用可由图 8 进一步证实。由图 8 可见,在 PAM 水凝胶中掺入 NS 使得凝胶网络更为致密。分子动力学模拟结果表明,PAM 链中的部分氨基水解后,形成的羰基中的氧和二氧化硅表面的羟基之间形成了较强氢键,与硅原子之间可以形成强范德华相互作用,PAM 链上的氨基也通过氢键与二氧化硅表面的羟基产生相互作用^[31]。NS 还可能作为 AM 的物理交联剂,提高 AM 的交联密度,提高其强度^[32]。综上所述,在 iPMCM 中掺入 NS 不仅可以促进水泥的水化反应,还可能作为交联剂,提高聚合网络的交联密度,进而改善早期的孔结构,提高早期强度。该改性方法弥补了 iPMCM 早期强度发展缓慢的劣

势,使得 iPMCM 在修补工程、3D 打印等领域具有应用前景^[40]。而 NS 对聚合物网络形成的促进作用及机制仍需更多的实验或模拟验证。

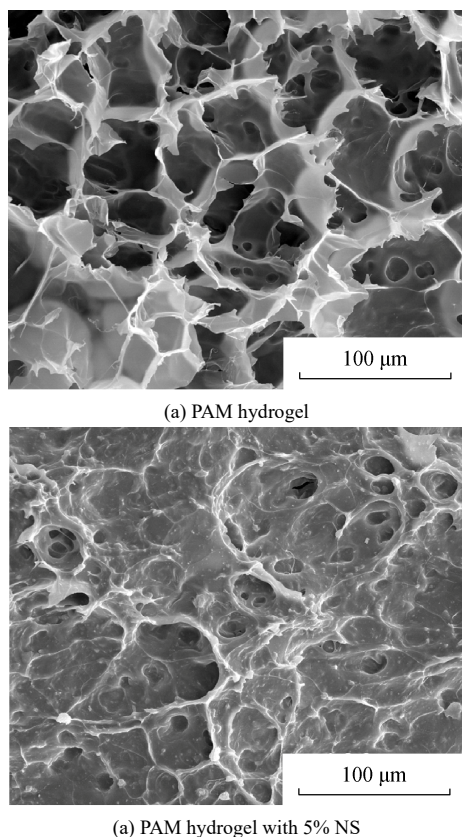


图 8 水凝胶的 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of hydrogels

3 结论

1) 正交设计实验结果表明,单体 AM 掺量和 NS 掺量分别为水泥质量的 4.0% 和 0.3%,引发剂 KPS 掺量为单体质量的 4%时,NS 改性 iPMCM 的 6 h 抗压强度最高,较对照组提升 284%,同时后期(28 d)力学性能略有提高。其中,AM 掺量对材料的 6 h 抗压强度影响最大,其次是 NS 掺量,引发剂 KPS 掺量对 6 h 抗压强度影响最小。

2) NS 略微降低 iPMCM 的流动性。同时,NS 的添加缩短原位聚合水泥基材料的凝结时间。水化放热速率结果表明 NS 降低了水化产物的成核势垒,促进水泥水化,改善聚合物延缓水化的不利影响。相比于未掺入 NS 的 iPMCM,NS 的加入使得硬化水泥浆体的有害孔数量明显降低,少害孔数量大幅增加,提高材料的致密性。

NS 能够协同增强 iPMCM 中的有机-无机结构。一方面,NS 的成核效应促进了水泥早期水化,

提高水泥水化产物含量,密实孔结构。另一方面,NS 强化了形成的聚合物网络,NS 可能作为物理交联点,通过氢键与聚合物网络发生相互作用,使聚合物网络交联密度增加、结构更为致密。两方面的协同作用是纳米改性 iPMCM 早期抗压强度显著提升的关键。

参考文献:

- [1] YUAN P L, ZHANG B D, YANG Y T, et al. Application of polymer cement repair mortar in underground engineering: A review[J]. Case Stud Constr Mater, 2023, 19: e02555.
- [2] ZHANG X J, DU M R, FANG H Y, et al. Polymer-modified cement mortars: Their enhanced properties, applications, prospects, and challenges[J]. Constr Build Mater, 2021, 299: 124290.
- [3] WU K, LONG J F, QING L B, et al. Recent advance of monomer *in-situ* polymerization modified cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2024, 432: 136542.
- [4] FAN L D, XU F, WANG S R, et al. A review on the modification mechanism of polymer on cement-based materials[J]. J Mater Res Technol, 2023, 26: 5816–5837.
- [5] LIANG R, LIU Q, HOU D S, et al. Flexural strength enhancement of cement paste through monomer incorporation and in situ bond formation[J]. Cem Concr Res, 2022, 152: 106675.
- [6] 徐洁, 汤金辉, 高畅, 等. 丙烯酸胺单体聚合复合硅灰石晶须协同增韧混凝土[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(02): 533–544.
- [7] XU Jie, TANG Jinhui, GAO Chang, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(02): 533–544.
- [8] ZHANG H B, ZHOU R, LIU S H, et al. Enhanced toughness of ultra-fine sulphoaluminate cement-based hybrid grouting materials by incorporating *in-situ* polymerization of acrylamide[J]. Constr Build Mater, 2021, 292: 123421.
- [9] LIU Q, LU Z Y, HU X S, et al. A mechanical strong polymer-cement composite fabricated by in situ polymerization within the cement matrix[J]. J Bulid Eng, 2021, 42: 103048.
- [10] LIU Q, LU Z Y, XU J Y, et al. Insight into the in situ copolymerization of monomers on cement hydration and the mechanical performance of cement paste[J]. J Sustainable Cem-Based Mater, 2022, 12(6): 736–750.
- [11] ALTHOEY F, ZAID O, MARTÍNEZ-GARCÍA R, et al. Impact of Nano-silica on the hydration, strength, durability, and microstructural properties of concrete: A state-of-the-art review[J]. Case Stud Constr Mater, 2023, 18: e01997.
- [12] ZARAGOZA J, FUKUOKA S, KRAUS M, et al. Exploring the role of nanoparticles in enhancing mechanical properties of hydrogel nanocomposites[J]. Nanomaterials, 2018, 8(11): 882.
- [13] SUN F F, LIN M Q, DONG Z X, et al. Nanosilica-induced high mechanical strength of nanocomposite hydrogel for killing fluids[J]. J Colloid Interface Sci, 2015, 458: 45–52.
- [14] SHAO L J, FENG P, LIU Q, et al. *In-situ* polymerization-modified cement composites: A critical review[J]. Constr Build Mater, 2024, 449: 138294.
- [15] CHEN B M, QIAO G, HOU D S, et al. Cement-based material modified by *in-situ* polymerization: From experiments to molecular dynamics investigation[J]. Compos Part B-Eng, 2020, 194: 108036.
- [16] ZHOU Z, LI Z, GAO X, et al. Study on properties of Portland cement-sulfoaluminate cement-based grouting materials modified by

- in-situ* polymerization of calcium acrylate[J]. Constr Build Mater, 2023, 409: 134087.
- [16] LI H, XIAO H-G, YUAN J, et al. Microstructure of cement mortar with nano-particles[J]. Compos Part B-Eng, 2004, 35(2): 185–189.
- [17] FENG S, XIAO H, GUAN S. Influence of Nano-SiO₂ and Nano-TiO₂ on properties and microstructure of cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2025, 459: 139805.
- [18] PAUL S C, VAN ROOYEN A S, VAN ZIJL G P A G, et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review[J]. Constr Build Mater, 2018, 189: 1019–1034.
- [19] LIU Q, LIU W J, LI Z J, et al. Ultra-lightweight cement composites with excellent flexural strength, thermal insulation and water resistance achieved by establishing interpenetrating network[J]. Constr Build Mater, 2020, 250: 118923.
- [20] MOHONA T M, GUPTA A, MASUD A, et al. Aggregation behavior of inorganic 2D nanomaterials beyond graphene: Insights from molecular modeling and modified DLVO theory[J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(8): 4161–4172.
- [21] LIU X, FENG P, SHU X, et al. Effects of highly dispersed nano-SiO₂ on the microstructure development of cement pastes[J]. Mater Struct, 2019, 53(1): 4.
- [22] YANG H B, MONASTERIO M, ZHENG D P, et al. Effects of nano silica on the properties of cement-based materials: A comprehensive review[J]. Constr Build Mater, 2021, 282: 122715.
- [23] YIN B, HUA X L, QI D M, et al. Performance cement-based composite obtained by *in-situ* growth of organic–inorganic frameworks during the cement hydration[J]. Constr Build Mater, 2022, 336: 127533.
- [24] ZHANG M H, ISLAM J. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag[J]. Constr Build Mater, 2012, 29: 573–580.
- [25] ZHANG A, YANG W C, GE Y, et al. Effects of nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ on mechanical and durability properties of cement-based materials: A comparative study[J]. J Bulid Eng, 2021, 34: 101936.
- [26] SHAO L J, LIU Z L, LIU Q, et al. A new strategy to enhance 3D printability of cement-based materials: *In-situ* polymerization[J]. Addit Manuf, 2024, 89: 104299.
- [27] KONG X M, EMMERLING S, PAKUSCH J, et al. Retardation effect of styrene-acrylate copolymer latexes on cement hydration[J]. Cem Concr Res, 2015, 75: 23–41.
- [28] SALVADOR R P, CAVALARO S H P, SEGURA I, et al. Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete[J]. Constr and Build Mater, 2016, 111: 386–398.
- [29] BULLARD J W, JENNINGS H M, LIVINGSTON R A, et al. Mechanisms of cement hydration[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(12): 1208–1223.
- [30] FENG P, CHANG H L, LIU X, et al. The significance of dispersion of nano-SiO₂ on early age hydration of cement pastes[J]. Mater Des, 2020, 186: 108320.
- [31] WEI Q H, WANG Y E, WANG S Z, et al. Investigating the properties and interaction mechanism of nano-silica in polyvinyl alcohol/polyacrylamide blends at an atomic level[J]. J Mech Behav Biomed Mater, 2017, 75: 529–537.
- [32] MENG X H, QIAO Y, DO C, et al. Hysteresis-free nanoparticle-reinforced hydrogels[J]. Adv Mater, 2022, 34(7): 2108243.
- [33] MOUNANGA P, KHELIDJ A, LOUKILI A, et al. Predicting Ca(OH)₂ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(2): 255–265.
- [34] LAND G, STEPHAN D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement[J]. J Mater Sci, 2011, 47(2): 1011–1017.
- [35] LIU Q, MING X, XU J, et al. Robust cement composite with low hydration temperature and high mechanical performance achieved by Field's metal and acrylic acid-acrylamide copolymer[J]. Constr Build Mater, 2023, 387: 131655.
- [36] XU C, DAI Y, PENG Y, et al. Multi-scale structure of *in-situ* polymerized cementitious composites with improved flowability, strength, deformability and anti-permeability[J]. Compos Part B-Eng, 2022, 245: 110222.
- [37] 刘新, 冯攀, 沈叙言, 等. 水泥水化产物——水化硅酸钙(C-S-H)的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(9): 09157–09167.
- LIU Xin, FENG Pan, SHEN Xuyan, et al. Mater Rep, 2021, 35(9): 09157–09167.
- [38] KONG D, DU X, WEI S, et al. Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2012, 37: 707–715.
- [39] WEN S Y, CAO M L, LIU G Z. Mechanical properties and micro-mechanism of seawater cementitious materials reinforced by *in-situ* polymerization[J]. Constr Build Mater, 2024, 449: 138412.
- [40] 冯攀, 刘钊龙, 邵丽静, 等. 原位聚合对 3D 打印砂浆力学性能的影响及机理[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(05): 1093–1103.
- FENG Pan, LIU Zhaolong, SHAO Lijing, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(05): 1093–1103.

Nano-Silica Modified *In-situ* Polymerized Cementitious Materials (iPMCM): Properties Enhancement and Strengthening Mechanism

YU Zhenqi, LIU Xin, SHAO Lijing, XIE Hui, ZHANG Yi, WANG Haochuan, FENG Pan

(School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, Nanjing 211189, China)

Extended Abstract

Introduction *In-situ* polymerized cementitious materials (iPMCM) exhibit exceptional fluidity, interfacial adhesion, and toughness, making them promising candidates for rapid repair engineering and 3D printing applications. However, the delayed cement hydration caused by polymer significantly impedes early strength development, limiting their practical applications. Nano-silica (NS) has been proven to considerably enhance the early-age mechanical properties of cementitious materials due to its filler effect, nucleation effect, and pozzolanic effect, offering a solution for improving the strength development of iPMCM at the early age. However, the

synergistic effects of NS and *in-situ* polymerization on the mechanical development remain unclear. This study systematically investigates the interaction of NS and *in-situ* polymerization on the hydration kinetics, microstructure, and mechanical properties of iPMCM. And the enhancement mechanism of NS on both the cement microstructure and the polymer network was in-depth discussed. The findings from this study provide an effective strategy for improving the early-age mechanical properties of iPMCM, broadening their real-world applications.

Methods Orthogonal experiments $L_{25}(5^6)$ were designed to optimize acrylamide (AM) monomer (1%–5% of cement mass), potassium persulfate (KPS) initiator (1%–5% of monomer mass), and NS (0–0.4% of cement mass) dosages based on 6 h compressive strength. P.I 42.5 cement, AM, KPS, and 15 nm NS were used with a fixed water-to-cement ratio of 0.4. NS was pre-dried at 60 °C for 24 h before dispersing in water with AM and KPS, and then the resulting solution was mixed with cement to prepare pastes. Samples were cast into 40 mm × 40 mm × 40 mm molds. After demolding curing for 1 d, the samples were cured at 20 °C and 95% RH for specific curing ages prior to mechanical property measurement. The hydration kinetic of cement pastes was monitored by a TAM Air calorimeter. The hydration products of hardened cement pastes were characterized by XRD and TGA. SEM and MIP were employed to observe the microstructure and to analyze the pore structure of iPMCM at different ages, respectively

Results and Discussion The orthogonal experiment identified 4% AM, 0.3% NS, and 4% KPS as the optimal formulation, achieving a 284% increase in 6 h compressive strength (from 1.38 MPa to 5.3 MPa) and 381% increase in 6 h flexural strength (from 0.36 MPa to 1.73 MPa) compared to the control group. In addition, the optimal group exhibited varying degrees of improvement in compressive and flexural strengths than the control and *in-situ* polymerization groups after curing for 7 d and 28 d. The evolution of heat flow analyses during the cement hydration indicates that NS reduced the nucleation barrier for C-S-H formation and thus advancing silicate hydration. It resulted in an increase of CH content by 17.8%. Concurrently, NS promoted the earlier AM polymerization releasing a more significant heat, which contributed to accelerating cement hydration, and thereby improving the early-age compressive strength. MIP results suggest that the incorporation of NS into iPMCM reduced harmful pore (>50 nm) volume by 71.1% and increased less-harmful pore (20–50 nm) content, compared to the control group, significantly refining the pore structure of the hardened cement pastes. SEM observations demonstrate a denser organic-inorganic network in NS modified PAM hydrogel where NS is likely to act as a physical crosslinker *via* hydrogen bonding with polyacrylamide strengthening the polymer network.

Conclusions This study demonstrates that modification using nano-silica effectively enhances the early strength of iPMCM with the optimal formulation of 4% AM, 0.3% NS, 4% KPS, which achieved a 284% improvement in 6 h compressive strength while maintaining superior 28 d flexural strength. The comprehensive experiment analyses conclude that the roles of NS in the early-age mechanical development of iPMCM includes: (i) Improving cement hydration and microstructure. Owing to its nucleation effect, NS accelerates the silicate hydration compensating for the delaying effect of *in-situ* polymerization on cement hydration. And the presence of NS refines the pore structure of iPMCM by reducing the amount of harmful pores, thus further improving the early strength of iPMCM. (ii) Strengthening the polymerization network. NS advances the occurrence of polymerization with a significant heat released. In iPMCM, NS may interact with polyacrylamide *via* hydrogen bonding, as a physical crosslinker strengthening the polymer network. These further contribute to the early-age strength development of iPMCM. The findings from this study provide a scientific foundation for the applications of iPMCM in rapid repair engineering, 3D printing structures, *etc.* The long-term durability and scalability for industrial applications will be further explored in future studies.

Keywords cement-based material; nano-silica; *in-situ* polymerization; early mechanical properties; microstructure; strengthening mechanism