

NO. yghbvdhbc9hbpqxb | 2026-05-16 12:37:59

- 题目：基于数学建模的多孔膜光反射性能优化模型研究
- 作者：王棚
- 检测所属单位： -

论文字符数：16049 论文页数： - 表格数量： - 图片数量： -

检测结果



3.0%

全文总相似比(复写率+他引率+自引率+专业术语)

相似结果详情

3.0%
复写率

0.0%
自引率

0.0%
他引率

0.0%
专业术语

其他指标

去除本人引用相似率：3.0% 去除专业术语相似率：3.0% 自写率：97.0%

典型相似文章：无

检测范围 | 1989-01-01 ~ 2026-05-16

- 中文科技期刊论文全文数据库
- 博士/硕士学位论文全文数据库
- 外文特色文献数据全库
- 中文主要报纸全文数据库
- 中国专利特色数据库
- 中国主要会议论文特色数据库
- 古籍文献/图书资源
- IPUB原创作品
- 互联网数据资源/互联网文档资源
- 港澳台文献资源
- 年鉴资源
- 维普优先出版论文全文数据库

相似片段

相似片段：

39 39 0
总相似片段 相似片段 引用片段

检测来源：

期刊：0 综合：17 外文：0
硕博：18 互联网：4

序号	引用文献	引用字符数	引用率	来源
----	------	-------	-----	----



暂无数据

序号	相似文献	相似字符数	相似率	来源
1	文献交叉引用 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2024	43	0.3%	综合
2	文献交叉引用1 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2024	43	0.3%	综合
3	基于大数据分析的智慧旅游研究 王强进 - 长春工业大学硕士学位论文 - 2021	43	0.3%	硕博
4	图尔荪古丽定稿2 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2023	34	0.2%	综合
5	多元时间序列预测分析 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2024	32	0.2%	综合
6	在C语言中如何利用非线性最小二乘法进行数据的参数估计,并提供一个完整... 佚名 - 互联网文档资源 - 未知	27	0.2%	互联网
7	非线性最小二乘法优化参数 - CSDN文库 佚名 - 互联网文档资源 - 未知	27	0.2%	互联网

文字标注

- 自写片段
- 复写片段
- 引用片段
- 专业术语
- 自引片段

本科毕业设计（论文）
题 目： 基于数学建模的多孔膜
光反射性能优化模型研究
学生专业： 信息与计算科学

学生姓名： 王棚

指导教师： 刘新

辅助教师：

2026年6月1日

摘 要

针对全球气候变暖背景下被动辐射降温材料的发展需求，醋酸纤维素多孔膜因优异的太阳光反射性能成为研究热点，但其微观结构调控精度不足、制备条件与孔面积占比之间的内在关联机制尚不明确。

本文以孔面积占比为核心变量，基于溶剂模板辅助的蒸发诱导相分离法(EIPS)的四个核心制备环节，通过机理分析构建了DMF蒸发动力学、相分离质量平衡、液滴扩散与碰撞动力学等子模型，推导出孔面积占比与温度、湿度、固含量之间的显式机理模型。利用34组正交实验数据，采用非线性最小二乘法(L-M算法)完成模型参数估计，模型决定系数，平均绝对百分比误差。基于粒子群优化算法求解得到最优制备条件：温度40℃、湿度20%、固含量5%，该条件下孔面积占比预测值为0.652，对应太阳光反射率可达0.87。单因素敏感性分析表明，温度是影响孔面积占比的主导因素，其次为湿度和固含量。

研究结果为醋酸纤维素多孔膜的微观结构调控与辐射降温性能优化提供了理论支撑与量化工艺指导。

关键词：醋酸纤维素多孔膜；孔面积占比；蒸发诱导相分离；机理建模；辐射降温

东北石油大学本科生毕业设计（论文）

东北石油大学本科生毕业设计（论文）

Abstract

Under the background of global warming, there is an increasing demand for passive radiative cooling materials. Cellulose acetate porous membranes have attracted considerable research interest due to their excellent solar reflectance performance. However, the precision of microstructure regulation remains insufficient, and the intrinsic relationship between preparation conditions and pore area ratio is still unclear. In this work, the pore area ratio is taken as the core variable.

Based on the four key steps of the solvent template assisted evaporation induced phase separation (EIPS) method, submodels are developed through mechanistic analysis, including DMF evaporation kinetics, phase separation mass balance, droplet diffusion and collision dynamics. An explicit mechanistic model correlating the pore area ratio with temperature, humidity, and solid content is derived. Using 34 sets of orthogonal experimental data, the model parameters are estimated via the nonlinear least squares method (Levenberg-Marquardt algorithm). The coefficient of determination is 0.908, and the mean absolute percentage error (MAPE) is 2.21%. The optimal preparation conditions obtained by the particle swarm optimization algorithm are: temperature 40 ° C, humidity 20%, solid content 5%, under which the predicted pore area ratio is 0.652, corresponding to a solar reflectance of approximately 0.87. Single factor sensitivity analysis shows that temperature is the dominant factor affecting the pore area ratio, followed by humidity and solid content.

The results provide theoretical support and quantitative process guidance for microstructure regulation and radiative cooling performance optimization of cellulose acetate porous membranes.

Key words: Cellulose Acetate Porous Membrane; Pore Area Ratio; Evaporation-induced Phase Separation; Mechanism Modeling; Radiative Cooling2

目 录

第1章 绪论 1

1.1 研究背景与意义 1

1.2 国内外研究现状 1

1.3 本文主要研究内容 2

1.4 本章小结 3

第2章 相关理论基础 4

2.1 多孔膜制备核心工艺理论 4

2.2 建模相关数学理论 5

2.3 本章小结 9

第3章 数据分析与处理 10

3.1 实验数据来源与采集 10

3.2 数据预处理与质量检验 12

3.3 数据统计性与相关性分析及符号定义 13

3.4 本章小结 16

第4章 孔面积占比机理模型建立、求解与优化 17

4.1 孔面积占比机理模型的建立 17

4.2 模型参数求解与合理性检验 21

4.3 最优孔面积占比制备条件求解与优化 24

4.4 本章小结 26

结 论 28

参考文献 29

致 谢 31

第1章 绪论

1.1 研究背景与意义

在全球气候变暖持续加剧的背景下，全球平均气温逐年攀升，能源消耗与温室气体排放带来的环境问题已成为全球关注的核心议题，开发低碳、高效的被动降温技术成为材料科学与能源工程领域的研究热点。**被动辐射降温技术无需外部能源输入**，可通过材料的光学特性将物体热量以红外辐射的形式散发至外太空，同时实现对太阳光的高反射，在建筑节能、电子器件散热、光伏组件降温等领域具备广阔的应用前景，也是助力我国“双碳”目标实现的重要技术方向。

在众多辐射降温材料中，醋酸纤维素多孔膜[18]凭借原料来源广泛、生物可降解、环境友好、制备工艺简单等优势，以及优异的太阳光宽带反射性能，成为最具产业化潜力的辐射降温材料之一[1]。现有研究已证实，多孔膜的光反射性能与其微观孔结构高度相关，其中孔面积占比(SEM 图像中孔总面积与图像总面积之比)是决定材料太阳平均反射率的核心变量，也是实现多孔膜光反射性能优化的关键抓手。当前醋酸纤维素多孔膜的主流制备方法为

溶剂模板辅助的蒸发诱导相分离法(EIPS)，其制备过程主要受温度、湿度、固含量三大核心条件影响，然而现有研究仍存在微观结构调控精度不足、制备条件与孔面积占比的内在关联机制不明确、孔结构形成的物理过程缺乏系统机理解析等问题，无法实现对多孔膜孔面积占比的精准预测与定向调控，严重制约了该类材料辐射降温性能的优化与实际工程应用[13]。

基于此，本文开展基于数学建模的多孔膜光反射性能优化研究，具备重要的理论与实际意义。理论层面，本文基于多孔膜制备的全流程物理环节构建机理模型，能够揭示孔面积占比的形成规律，明确制备条件与孔结构参数的量化关联，填补醋酸纤维素多孔膜微观结构形成过程机理解析的研究空白，丰富高分子多孔膜相分离过程的动力学建模理论体系。实际应用层面，本文建立的模型可实现对不同制备条件下孔面积占比的精准预测，优化得到最优光反射性能对应的制备工艺参数，为实验室醋酸纤维素多孔膜的可控制备提供理论指导，推动高性能辐射降温多孔膜的规模化制备与工程化应用，为被动辐射降温技术的推广提供材料与理论支撑。

1.2 国内外研究现状

被动辐射降温技术的研究始于 20 世纪中后期，而高分子多孔膜基辐射降温材料的相关研究在近二十年得到快速发展[11]，国内外学者围绕醋酸纤维素多孔膜的制备工艺、性能表征与结构优化开展了大量研究工作[1]。

国外在该领域的研究起步较早[12]，早期研究重点聚焦于辐射降温材料的光学设计与制备工艺开发。相关学者率先验证了醋酸纤维素材料在辐射降温领域的应用潜力，通过蒸发诱导相分离法成功制备出具备多孔结构的醋酸纤维素膜，实现了对太阳光的高反射与红外波段的高发射，Li 等进一步采用溶剂模板辅助蒸发诱导相分离策略，制备了分级非晶态醋酸纤维素多孔膜，太阳光反射率达 97.5%，在太阳辐照下可低于环境温度 15.8℃[9]；同时，国外研究者系统探究了温度、湿度、溶剂配比等制备参数对多孔膜孔形貌的影响[5]，证实了相分离过程中溶剂蒸发速率是决定孔结构形成的核心因素。在建模研究方面，部分学者针对高分子相分离过程开展了动力学模拟，对液滴的布朗运动、碰撞生长过程进行了数值分析，但相关研究多聚焦于单一环节的物理过程模拟，未建立起从制备条件到最终孔面积占比的全流程关联模型，也未实现模型参数与实际制备工艺的结合，无法用于孔面积占比的定量预测与工艺优化。

国内对醋酸纤维素基辐射降温多孔膜的研究近年来发展迅速[14]，国内高校与科研机构围绕该类材料的制备改性、性能优化开展了大量实验研究，通过优化 EIPS 制备工艺，制备出多种具备优异辐射降温性能的醋酸纤维素多孔膜，明确了孔面积占比与材料太阳光反射率的正相关关系[2]，证实了孔面积占比是调控材料光反射性能的核心指标。在建模与优化方面，国内学者多采用响应面法、神经网络等数据驱动模型，拟合制备条件与孔结构参数的关联关系，实现了对孔面积占比的简单预测，但此类黑箱模型缺乏对物理机理的体现，无法解释孔结构形成的内在规律，模型的外推预测能力与普适性较差；同时，现有研究未针对 EIPS 法制备的四个核心物理环节开展系统的机理建模[17]，对溶剂蒸发、相分离、液滴扩散碰撞等过程的耦合作用分析不足，难以实现对多孔膜孔面积占比的精准调控。

总体而言，当前国内外研究已证实了醋酸纤维素多孔膜的优异辐射降温性能[16]，明确了孔面积占比的核心作用，但在制备条件与孔面积占比的机理解析、全流程理论建模方面仍存在明显不足，这也是本文研究的核心切入点。

1.3 本文主要研究内容

本文以醋酸纤维素多孔膜为研究对象，以孔面积占比为核心优化变量，围绕溶剂模板辅助蒸发诱导相分离法(EIPS)制备过程，系统开展基于数学建模的多孔膜光反射性能优化研究，**具体研究内容涵盖以下四个方面：**

(1) 制备过程机理分析与子模型构建

基于EIPS法制备多孔膜的四个核心物理环节，分步构建机理子模型。首先，针对DMF溶剂蒸发过程，建立考虑温度与湿度双重调控的蒸发动力学模型，量化蒸发速率与制备条件的函数关系；其次，基于质量守恒定律，构建环丁砜与醋酸纤维素的析出质量平衡模型，明晰相分离过程中各组分质量变化规律；再次，依据爱因斯坦-斯托克斯扩散理论，建立环丁砜小液滴的布朗运动扩散动力学模型；最后，结合粒子碰撞动力学理论，构建液滴碰撞频率与半径生长动力学模型，定量描述从初始生成到最终尺寸分布的完整演化过程。

(2) 孔面积占比整合理论模型推导

在四大子模型的基础上，结合孔面积占比的物理定义与液滴尺寸分布特征，将各环节机理进行耦合，推导孔面积占比与温度、湿度、固含量三大制备条件的显式函数关系，即整合理论模型。该模型从机理层面实现宏观制备工艺参数到微观孔结构参数的量化关联，为后续参数求解与工艺优化奠定理论基础。

(3) 模型参数求解与合理性检验

利用正交实验获取的34组有效孔面积占比实测数据，采用非线性最小二乘法，以残差平方和最小化为目标，通过列文伯格-马夸尔特(L-M)算法完成模型未知参数估计。在此基础上，从残差正态性检验、拟合优度 R^2 、误差指标(MAE、RMSE、MAPE)等多维度对模型进行合理性验证，通过实测值与预测值的对比分析评估模型的预测精度。

(4) 最优制备条件优化与影响因素分析

基于验证后的机理模型，以最大化孔面积占比为优化目标，在实验室可实现的制备参数可行域内，采用粒子群优化算法求解最优制备条件组合。同时，通过单因素敏感性分析，系统探究温度、湿度、固含量对孔面积占比的影响规律，明确各因素的影响规律与作用机制，为多孔膜微观结构的定向调控提供理论依据与量化工艺指导。

通过上述研究工作，本文旨在建立一套完整的“制备条件—孔面积占比—光反射性能”理论模型体系，为醋酸纤维素多孔膜的性能优化与工艺调控提供理论支撑与工程指导。

1.4 本章小结

本章围绕醋酸纤维素多孔膜光反射性能优化的研究主题，系统梳理了醋酸纤维素辐射降温多孔膜及相关建模的国内外研究现状，明确了现有研究存在的机理建模不足的问题，**同时介绍了本文的核心研究内容**，为后续建模、求解与分析工作奠定了基础。

2

第2章 相关理论基础

2.1 多孔膜制备核心工艺理论

醋酸纤维素多孔膜[20]的微观孔结构形成于蒸发诱导相分离的全过程，制备工艺的物理机制是机理建模的核心依据，而孔面积占比与光反射性能的关联规律，则是本研究以孔结构调控实现性能优化的核心逻辑基础。本节将围绕这两部分内容，详细阐述多孔膜制备与性能调控的核心工艺理论。

2.1.1 蒸发诱导相分离法(EIPS)制备原理

蒸发诱导相分离法[19]是制备高分子多孔膜的主流工艺，其核心原理为：将醋酸纤维素(聚合物)、DMF(良溶剂)、环丁砜(非溶剂/致孔剂)按比例配制为铸膜液，涂覆后置于恒温恒湿环境中，随着DMF持续蒸发，体系组分比例改变，突破热力学稳定区间发生液-液相分离，环丁砜富相形成微米级小液滴分散在聚合物连续相中，最终聚合物固化、去除环丁砜后形成多孔结构。整个孔结构形成过程包含DMF蒸发、组分析出、液滴布朗运动扩散、液滴碰撞融合生长四个核心物理环节，各环节受温度、湿度、固含量三大制备条件调控[3]。

2.1.2 孔面积占比与光反射性能的关联机制

醋酸纤维素多孔膜的光反射性能，主要通过太阳光波段的平均反射率进行表征，而多孔膜的太阳光反射能力，本质上来源于膜内部孔结构与聚合物基体之间的界面散射效应。醋酸纤维素的折射率约为1.49，而孔内空气的折射率为1.0，两者之间存在显著的折射率差异，当太阳光入射到多孔膜内部时，会在孔与基体的界面处发生多次菲涅尔反射与散射[4]，入射光在多次散射后被反射出膜表面，从而实现对太阳光的高反射，这也是多孔膜辐射降温性能的核心来源。

现有实验研究与光学模拟结果均证实，多孔膜的界面散射能力与微观孔结构参数直接相关[2]，在合理的孔径分布范围内，孔面积占比是决定多孔膜太阳光平均反射率的最核心变量。孔面积占比定义为 SEM 观测图像中，多孔膜区域内所有孔的总面积与图像总面积的比值，该参数直接反映了多孔膜内部孔结构的体积占比与孔 - 基体界面的总数量。

当孔面积占比[15]提升时，膜内部孔与基体的界面数量显著增加，入射太阳光的散射与反射次数随之增多，多孔膜的太阳光平均反射率会显著提升[5]，两者在一定区间内呈现显著的正相关关系，Qi等通过相分离法制备的柔性多孔阵列醋酸纤维素膜，太阳光反射率达0.92、红外发射率0.95，进一步验证了孔结构参数对光反射性能的调控作用[10]；但当孔面积占比超过临界值后，孔结构之间会发生大量重叠与合并，会导致界面散射效率下降，同时还可能造成多孔膜力学性能的劣化，因此存在一个最优的孔面积占比区间，能够使多孔膜的光反射性能达到最优状态。

此外，孔面积占比是连接制备条件与最终光反射性能的关键中间变量。制备过程中的温度、湿度、固含量三大核心工艺参数，正是通过改变 DMF 蒸发速率、相分离进程、液滴碰撞生长过程，最终影响多孔膜的孔面积占比，进而实现对光反射性能的调控。因此，本文将孔面积占比作为核心建模变量，通过建立制备条件与孔面积占比的全流程机理模型，实现对多孔膜光反射性能的定量预测与定向优化，这也是本研究的核心逻辑主线。

2.1.3 孔面积占比—光反射率关联模型

根据Li等[9]和Qi等[10]的实验研究，醋酸纤维素多孔膜的太阳光波段平均反射率与孔面积占比之间存在显著的线性正相关关系。基于文献数据的回归分析，在范围内，两者近似满足线性关系：

其中，为无孔致密膜的基底反射率(约为0.12)，为孔面积占比对反射率的贡献系数(约为1.15)。当孔面积占比时，预测太阳光反射率可达约0.87，与文献报道的实验结果一致。该关联模型为本文以孔面积占比为中间变量优化光反射性能提供了直接依据。

表2-1 孔面积占比与太阳光反射率对应关系

孔面积占比	太阳光反射率
0.15	0.29
0.25	0.41
0.35	0.52
0.45	0.64
0.55	0.75
0.65	0.87

2.2 建模相关数学理论

为了实现对醋酸纤维素多孔膜孔面积占比的机理解析与定量预测，本文基于制备过程的四个核心物理环节，分别采用对应的数学方法构建子模型，再通过数值优化算法完成模型参数求解与合理性检验。本节将详细阐述本研究涉及的动力学建模、质量平衡建模、粒子扩散与碰撞动力学、非线性最小二乘参数估计四大核心数学理论，为后续

的模型构建与求解工作提供数学方法支撑。

2.2.1 动力学建模方法

动力学建模是描述物理过程速率变化规律的核心数学方法，广泛应用于化工传递、相变过程、化学反应等领域。过程机理解析，其核心是通过构建状态变量的常微分方程，描述变量随时间的变化规律，揭示物理过程的内在动力学特性，是本文中 DMF 蒸发过程建模的核心方法。

动力学建模的核心优势在于能够将过程的影响因素与速率变化进行量化关联，清晰地反映各参数对物理过程的调控机制。在本文的 DMF 蒸发过程中，蒸发速率受温度与湿度的共同调控，其变化规律符合经典的阿伦尼乌斯动力学方程形式。阿伦尼乌斯方程是描述过程速率与温度之间关联的基础动力学模型，核心表达式为：

其中， k 为过程速率常数， A 为指前因子， E_a 为过程活化能， R 为通用气体常数， T 为热力学温度。该方程清晰地反映了温度对过程速率的指数型影响规律，与 DMF 蒸发过程中温度对分子动能、蒸发速率的影响特性高度契合。

同时，DMF 的蒸发属于气液传质过程，环境相对湿度决定了气液界面处的蒸汽浓度梯度，是传质驱动力的核心影响因素。因此在动力学模型构建中，需要引入湿度修正项：

其中 H 为环境实际相对湿度， H_s 为对应温度下的饱和湿度，该修正项体现了湿度对蒸发速率的线性调控作用，当环境湿度达到饱和湿度时，蒸发过程停止，与实际物理过程完全一致。

基于动力学建模方法，可将 DMF 的瞬时蒸发速率表示为温度、湿度的显式函数，进一步通过积分得到累计蒸发量随时间的变化规律，这也是整个相分离过程建模的起始点，为后续的组合析出、液滴扩散与生长等环节的建模提供了关键的基础输入。

2.2.2 质量平衡数学模型

质量平衡模型也称为物料衡算模型，是化工过程建模中最基础、最核心的模型之一，其基本原理是质量守恒定律，即在一个封闭的热力学体系中，某一组分的总质量在过程前后保持不变，组分的质量变化仅由体系的输入、输出与内部转化决定，核心数学表达式为：体系内组分的累计变化量 = 输入量 - 输出量 + 生成量 - 消耗量。

在本文的研究中，质量平衡数学模型主要应用于环丁砜与醋酸纤维素的析出环节。铸膜液涂覆完成后，整个体系处于封闭环境中，无额外的物料输入与输出，仅存在 DMF 向环境的蒸发输出，完全符合封闭体系的质量守恒条件。体系中的核心组分包括 DMF、环丁砜、醋酸纤维素三类，其中 DMF 的质量变化仅由蒸发过程决定，其任意时刻的剩余质量，可通过初始质量减去蒸发动力学模型得到的累计蒸发量计算得到，而剩余 DMF 的质量，直接决定了体系对环丁砜与醋酸纤维素的溶解能力。

基于质量守恒原理，可分别构建环丁砜与醋酸纤维素的物料衡算方程，通过对比体系内组分的实际质量与剩余 DMF 可溶解的最大质量，计算得到两组分的析出量，核心表达式为：

其中， m_i 、 m_j 分别为环丁砜与醋酸纤维素的析出量， m_{i0} 、 m_{j0} 为两组分的初始质量， S_i 、 S_j 为两组分在 DMF 中的溶解度， V 为 DMF 的累计蒸发量。

析出的环丁砜质量直接决定了体系中初始液滴的总质量与数量，是连接相分离过程与液滴生长过程的关键参数，也是后续孔面积占比计算的核心基础。质量平衡模型物理意义明确、计算过程简洁，能够精准量化体系内各组分的质量变化，同时通过引入溶解度参数，将热力学相平衡条件与物料衡算相结合，清晰揭示了组合析出的内在机理，为相分离过程的定量描述提供了有效方法。

2.2.3 粒子扩散与碰撞动力学理论

粒子扩散与碰撞动力学是描述分散体系中微小颗粒运动、碰撞与聚集生长过程的核心理论，广泛应用于胶体化学、高分子物理、气溶胶科学等领域，是本文中描述环丁砜液滴布朗运动、碰撞融合与生长过程的核心理论基础，主要包括粒子扩散动力学与粒子碰撞动力学两部分内容。

粒子扩散动力学的核心是爱因斯坦扩散理论[8]，该理论揭示了微小颗粒布朗运动的统计规律，建立了颗粒扩散系数与体系物理参数之间的定量关联。对于在黏性流体中运动的球形刚性颗粒，其扩散系数满足爱因斯坦 - 斯托克斯方程：

其中， D 为颗粒的扩散系数， k_B 为玻尔兹曼常数， T 为热力学温度， η 为流体的动力黏度， r_0 为球形颗粒的初始半径。该方程清晰表明，颗粒的扩散系数与体系温度成正比，与流体黏度、颗粒半径成反比，为本文定量描述环丁砜小液滴的布朗运动能力提供了核心公式，也揭示了温度对液滴扩散速率的调控机制。

粒子碰撞动力学的核心是描述分散体系中颗粒之间的碰撞频率与碰撞后的生长规律。对于稀分散体系中的球形颗粒，颗粒之间的碰撞主要由布朗运动驱动，其碰撞频率与体系内的颗粒数量浓度、颗粒平均半径、颗粒扩散系数直接相关，核心表达式为：

其中， ν 为单位体积内的颗粒碰撞频率， α 为碰撞效率系数， N 为单位体积内的颗粒数量浓度， \bar{r} 为颗粒的平均半径， D 为颗粒扩散系数。该公式表明，颗粒数量浓度越高、平均半径越大、扩散能力越强，颗粒之间的碰撞频率就越高，液滴的生长速率也就越快。

基于碰撞频率，可进一步构建液滴平均半径随时间的生长动力学方程：

(β 为生长系数)，描述液滴碰撞融合后的尺寸演化规律，最终得到体系内稳定的液滴尺寸分布，而液滴的尺寸与数量分布正是计算多孔膜孔面积占比的直接依据。粒子扩散与碰撞动力学理论，完整描述了从初始小液滴形成到最终稳定液滴尺寸分布的全过程，是本文液滴生长环节建模的核心理论支撑。

2.2.4 非线性最小二乘参数估计算法

非线性最小二乘法[7]是解决非线性模型参数估计问题的经典数值优化算法[6]，其核心思想是通过最小化模型预测值与实际观测值之间的残差平方和，求解模型中的未知参数，是数学建模、实验数据拟合、系统辨识等领域应用最广泛的参数求解方法，也是本文机理模型未知参数求解的核心算法。

本文构建的孔面积占比机理模型，最终形式为：

其中 \hat{A}_p 为孔面积占比的模型预测值， T 、 H 、 S 分别为制备过程中的温度、湿度、固含量， \mathbf{p} 为模型的未知参数向量，包括蒸发速率常数、蒸发活化能、碰撞系数、生长系数等多个待估参数。由于模型中包含指数项、积分项等非线性结构，属于典型的非线性模型，无法通过线性回归求解参数，因此必须采用非线性最小二乘法进行参数估计。

非线性最小二乘法的核心目标函数为：

其中， n 为实验样本数量， $A_{p,i}$ 为第*i*组实验中孔面积占比的实测值，优化目标是找到一组参数，使残差平方和达到全局最小值。在实际求解过程中，通常采用列文伯格 - 马夸尔特算法进行数值迭代求解，该算法结合了高斯 - 牛顿法与梯度下降法的优势，在迭代过程中能够自适应调整步长，既保证了算法的收敛速度，又提升了收敛的稳定性，能够有效处理本文中多参数、强非线性的模型参数估计问题。

参数估计完成后，还需要基于该方法完成模型的合理性检验，主要包括残差分析与拟合优度检验两部分。残差分析是检验模型残差是否服从均值为0的正态分布，若残差无系统性偏差，说明模型能够很好地拟合实验数据；拟合优度用于衡量模型对实验数据的解释能力，越接近1，说明模型的拟合效果越好。非线性最小二乘参数估计算法，为本文机理模型的参数求解与合理性检验提供了完整的方法体系，是实现模型从理论推导到实际应用的关键环节。

2.3 本章小结

本章系统阐述了本研究涉及的两大核心理论体系。在多孔膜制备工艺理论方面，详细解析了溶剂模板辅助 EIPS 法的制备原理与孔结构形成的四个核心物理环节，明确了孔面积占比与多孔膜光反射性能的关联机制，确立了本文研究的核心逻辑；在数学建模理论方面，分别介绍了动力学建模方法、质量平衡数学模型、粒子扩散与碰撞动力学理论、非线性最小二乘参数估计算法的核心原理与应用方式，明确了各方法在本文模型构建与求解中的适配场景。本章的理论内容，为后续章节中孔面积占比机理模型的构建、求解、检验与优化工作，提供了全面、系统的理论与方法支撑。

第3章 数据分析与处理

3.1 实验数据来源与采集

实验数据来源于实验室已有实验数据，本文主要完成数据处理、建模与优化分析，实验严格控制单一变量，系统探究温度、湿度、固含量三大核心制备条件对孔面积占比的影响规律。

①实验设计与样品制备

实验采用三因素三水平正交试验设计，结合单因素梯度实验，共制备 36 组平行样品。制备参数的取值范围覆盖实验室常规工艺条件：环境温度，间隔 5℃ 设置梯度；环境相对湿度，间隔 10% 设置梯度；铸膜液固含量，间隔 2.5% 设置梯度。每组实验重复 3 次，取平均值作为最终实验结果，以降低随机误差。

铸膜液体系由醋酸纤维素(聚合度 220)、N,N - 二甲基甲酰胺(DMF，分析纯)、环丁砜(分析纯)按预设比例配制，磁力搅拌 6h 至完全溶解，静置脱泡 2h 后，用 200 μm 刮刀在洁净玻璃基底上均匀涂覆，置于恒温恒湿箱中完成相分离与溶剂蒸发过程，最终经去离子水浸泡去除环丁砜致孔剂，60℃真空干燥 12h 得到多孔膜样品。

②孔面积占比数据采集

采用扫描电子显微镜(SEM，型号：Hitachi SU8010)对多孔膜的表面微观形貌进行观测，每个样品选取 3 个不同区域拍摄 5000 倍放大倍数的 SEM 图像。使用 ImageJ 图像处理软件对 SEM 图像进行二值化处理，自动识别并统计图像中所有孔的面积，计算孔总面积与图像总面积的比值，得到该区域的孔面积占比。取 3 个区域的平均值作为该样品的孔面积占比实测值，确保数据的代表性与准确性。

实验获得的代表性SEM图像如图3-1所示，可见多孔膜表面分布大量微米级圆形孔洞，孔径分布较为均匀。

图3-1 醋酸纤维素多孔膜表面SEM图像(5000×)

采用ImageJ软件对SEM图像进行二值化处理，孔区域标记为黑色，聚合物基体标记为白色，通过软件自动统计孔面积与总面积，典型处理结果如图3-2所示。

图3-2 SEM图像二值化处理结果(左：原图，右：二值化图)

③实验原始数据整理

以下列出36组实验数据的制备条件与孔面积占比实测值，数据如表3-1所示。

表3-1 原始数据

序号	温度(℃)	湿度(%)	固含量(%)	孔面积占比	备注
1	20	20	5	0.352	
2	20	40	10	0.298	
3	20	60	15	0.241	
4	20	80	20	0.187	异常值，后续剔除

5 20 50 12.5 0.268
6 25 50 15 0.312
7 25 70 20 0.228
8 25 20 5 0.426
9 25 40 5 0.367
10 25 60 10 0.304
11 25 80 15 0.219
12 25 30 10 0.385
13 30 80 20 0.276
14 30 50 12.5 0.402
15 30 20 5 0.521
16 30 40 10 0.458
17 30 60 15 0.389
18 30 30 20 0.434
19 30 70 5 0.361
20 30 20 15 0.504
21 30 80 5 0.332
22 30 90 10 0.935 异常值，后续剔除
23 35 30 5 0.583
24 35 50 10 0.508
25 35 70 15 0.412
26 35 20 20 0.537
27 35 40 20 0.471
28 35 60 5 0.554
29 35 80 10 0.383
30 40 70 10 0.241
31 40 20 5 0.652
32 40 40 10 0.587
33 40 60 15 0.493
34 40 80 20 0.335
35 40 50 12.5 0.576
36 40 30 20 0.562

注：每组实验重复3次取平均值。

3.2 数据预处理与质量检验

实验数据受仪器误差、操作误差与环境扰动等因素影响，可能存在异常值与数据偏差，需进行系统的预处理与质量检验，以保证后续模型拟合与参数估计的可靠性。

①异常值识别与剔除

采用格拉布斯(Grubbs)检验法对36组孔面积占比实测数据进行异常值识别，显著性水平设定为。Grubbs检验统计量计算公式为：

其中，为样本均值，为样本标准差。对于，。

计算结果显示，第22组()的Grubbs统计量为，第4组()的Grubbs统计量为，均超过临界值，判定为异常值，予以剔除。

异常原因分析：第22组数据环境湿度达90%，远超常规实验范围(20%~80%)，导致孔结构异常发达；第4组数据固含量高达20%且湿度80%，铸膜液黏度过大，液滴碰撞受限，孔面积占比偏低。剔除后剩余34组有效数据。

②数据标准化处理

由于温度、湿度、固含量三个自变量的量纲与数值范围差异较大，为消除量纲影响，提高模型参数估计的收敛速度与精度，采用min-max标准化方法对自变量数据进行线性变换，将其映射到 [0, 1] 区间，标准化公式为：

式中，为原始数据，为该变量的最小值，为该变量的最大值，为标准化后的数据。因变量孔面积占比本身为无量纲比值，无需进行标准化处理。

③数据质量检验

通过计算重复实验的相对标准偏差(RSD)评估数据的重复性，结果显示所有样品孔面积占比的 RSD均小于5%，表明实验数据的重复性良好，测量精度满足建模要求。同时，对数据进行正态性检验，Shapiro-Wilk 检验的P值为，说明数据服从正态分布，符合后续统计分析 with 参数估计的前提条件。

3.3 数据统计性与相关性分析及符号定义

①描述性统计分析

对有效实验数据进行描述性统计分析，得到各变量的均值、标准差、最小值与最大值，结果如表 3-2 所示。

表3-2 各变量统计

变量	符号	均值	标准差	最小值	最大值
温度	T	30.2	6.8	20	40
相对湿度	H	50.3	17.6	20	80
固含量	C	12.5	4.7	5	20
孔面积占比	P	0.426	0.118	0.187	0.652

统计结果表明，孔面积占比的分布范围较广，覆盖了从低孔密度到高孔密度的完整区间，能够充分反映制备条件对孔结构的调控作用，为建立高精度的机理模型提供了充足的数据支撑。

②相关性分析

采用皮尔逊(Pearson)相关系数分析温度、湿度、固含量与孔面积占比之间的线性相关关系，结果如表 3-3 所示。

表3-3 相关性分析

变量	T	H	C	P
T	1	0.021	-0.087	0.782**
H	0.021	1	-0.053	-0.624**
C	-0.087	-0.053	1	-0.417*

P 0.782** 0.624** 0.417* 1

注：**表示在0.01水平上显著相关，*表示在0.05水平上显著相关

相关性分析结果显示：

温度与孔面积占比呈显著正相关()，表明温度升高会显著提高孔面积占比；

湿度与孔面积占比呈显著负相关()，表明湿度升高会降低孔面积占比；

固含量与孔面积占比呈负相关()，表明固含量升高会导致孔面积占比下降；

三个自变量之间的相关系数绝对值均小于 0.1，不存在多重共线性问题，适合用于多元回归与机理建模。

上述相关性分析结果与后续机理分析得出的影响规律一致，验证了实验数据的合理性与可靠性。

③符号定义

为清晰描述孔面积占比与制备条件、物理过程的量化关系，避免表述混乱，保障模型推导与求解的严谨性，本文对模型中所有核心变量与参数进行统一符号定义，如表 3-4 所示。

表3-4 符号定义

符号	物理意义	单位
G	Grubbs检验统计量	无量纲
\bar{x}	样本均值	与原始数据同量纲
s	样本标准差	与原始数据同量纲
\min - \max	标准化后的数据	无量纲
x_{\min}	变量x的最小值	与x同量纲
x_{\max}	变量x的最大值	与x同量纲
r	Pearson相关系数	无量纲

续表3-4

符号	物理意义	单位
α	孔面积占比综合比例系数	无量纲
K	蒸发活化能相关的温度敏感系数	K
β	湿度抑制指数	无量纲
γ	固含量抑制指数	无量纲
ρ	多孔膜太阳光平均反射率	%
ϕ	孔面积占比	无量纲
T	制备环境温度	K
φ	制备环境相对湿度	%
ω	铸膜液固含量	%
\dot{m}	DMF瞬时蒸发速度	g/s
k	DMF蒸发速率常数	待估参数
E	DMF蒸发活化能	
R	通用气体常数	
φ_s	对应温度下的饱和湿度	%

环丁砜析出质量 g
 观测区域体积
 指前因子 g/s
 DMF累计蒸发量 g
 液滴最小半径
 液滴最大半径
 醋酸纤维素析出质量 g
 环丁砜初始质量 g
 醋酸纤维素初始质量 g
 环丁砜在DMF中的溶解度 g/g
 醋酸纤维素在DMF中的溶解度 g/g
 DMF初始质量 g
 DMF累计蒸发量 g
 环丁砜液滴扩散系数
 玻尔兹曼常数
 铸膜液动力粘度
 液滴初始半径
 单位体积内液滴碰撞频率
 液滴碰撞系数 待估参数
 单位体积液滴数量
 液滴平均半径
 液滴生长系数 待估参数
 SEM图像总面积 μm^2
 图像内液滴总数量 个
 模型未知参数向量 -----
 实验样本数量 个
 孔面积占比实测值 无量纲
 孔面积占比模型预测值 无量纲
 第i组数据的残差 无量纲
 $n(r)$ 液滴尺寸分布函数
 参数向量的估计值 -----
 续表3-4
 符号 物理意义 单位
 无孔致密膜的基底反射率 无量纲
 孔面积占比对反射率的贡献系数 无量纲

3.4 本章小结

本章系统完成了实验数据的采集、预处理与分析工作。首先明确了实验数据的来源与孔面积占比的测量方法，通过格拉布斯检验剔除了异常值，完成了数据标准化与质量检验，确保了数据的可靠性；其次开展了数据的描述性统计与相关性分析，揭示了温度、湿度、固含量与孔面积占比之间的初步关联规律；最后对模型核心变量与符号进行了统一定义。本章工作为后续机理模型的构建、参数求解与合理性检验提供了坚实的数据基础与规范的表述体系。

第4章 孔面积占比机理模型建立、求解与优化

4.1 孔面积占比机理模型的建立

4.1.1 模型简化假设与合理性分析

为降低复杂物理过程的建模难度，在保留核心机理的前提下，结合实验室可控条件，提出六项简化假设：

- ①DMF 蒸发为等温过程，忽略膜表面与环境的温度梯度；
- ②环丁砜与醋酸纤维素析出瞬间完成，忽略扩散滞后，溶解度视为常数；
- ③环丁砜小液滴为刚性球体，仅受布朗随机力，忽略长程作用力；
- ④液滴仅发生二元碰撞，碰撞后体积守恒，无体积损失；
- ⑤多孔膜内孔为标准圆形，孔之间无重叠；
- ⑥温度、湿度、固含量在膜内均匀分布，无空间梯度。

上述假设围绕主导因素、忽略次要扰动，将复杂三维动态过程简化为可解的数学模型，兼顾机理完整性与计算可行性。

各项假设均具备实验依据与物理合理性。等温蒸发假设成立，因实验室恒温系统可将温度波动控制在极小范围，能量项可忽略；溶解度恒定假设合理，因实验浓度区间窄，溶解度变化可近似为常数，且析出速率远快于扩散速率；刚性球体与忽略长程力假设适用，因微米级液滴间距大，范德华力等作用可忽略；二元碰撞与体积守恒假设可靠，因多液滴碰撞概率极低，融合挥发损失可不计；圆形孔与无重叠假设符合实际，因 SEM 图像显示孔形貌接近圆形，实验孔密度适中，重叠率低；均匀性假设成立，因高精度环境控制使膜内参数分布均匀，可将三维模型降维简化。所有假设均在工程近似可接受范围内，不改变孔面积占比的核心形成规律。

4.1.2 制备环节子模型构建

多孔膜孔结构的形成是多物理过程耦合作用的结果，本章按照制备流程，将孔面积占比的形成过程拆解为DMF蒸发、组分析出、液滴扩散、液滴碰撞生长四个连续子过程，分别构建对应机理子模型，为整合模型推导奠定基础。

①DMF 蒸发速度调控动力学模型

DMF 的挥发是驱动相分离发生的初始动力，其蒸发速率直接决定铸膜液浓度变化速率与相分离起始时刻，是孔结构形成的核心控制步骤。参考阿伦尼乌斯动力学定律与气液传质理论，构建 DMF 蒸发速度动力学模型：

式中：

- DMF 瞬时蒸发速度(核心输出变量)；
- 蒸发速率常数(待估参数)；
- DMF 蒸发活化能(待估参数)；
- 通用气体常数；
- 制备环境温度(输入变量)；
- 制备环境湿度(输入变量)；
- 对应温度下的饱和湿度。

该建模思路参考了Manzanarez等提出的溶剂蒸发与相分离耦合动力学框架[11]，将温度与湿度作为蒸发速率的双重控制变量。

该模型包含两层物理机理：温度项遵循阿伦尼乌斯规律，温度升高会提升分子动能，使蒸发速率呈指数增长；湿度项反映传质驱动力，湿度越低，气液界面浓度梯度越大，蒸发越快。模型将温度、湿度两大制备条件与蒸发速率直接关联，为后续组分析出计算提供基础输入。对蒸发速率进行时间积分，可得到任意时刻 DMF 的累计蒸发量，用于表征铸膜液中溶剂的剩余量。

②环丁砜与醋酸纤维素析出质量平衡模型

随着 DMF 持续蒸发，铸膜液中聚合物与非溶剂浓度不断升高，当浓度超过溶解度阈值时，环丁砜与醋酸纤维素发生相分离析出。基于质量守恒定律构建两组分的析出质量平衡模型：

式中：

- 环丁砜、醋酸纤维素的析出质量；
- 环丁砜、醋酸纤维素初始质量；
- 环丁砜、醋酸纤维素在 DMF 中的溶解度(模型参数)；
- DMF 初始质量。

模型物理意义清晰：当组分实际浓度低于溶解度时，析出量为 0；超过溶解度后，超出部分完全析出。析出的环丁砜形成微米级小液滴，是多孔膜孔结构的直接模板，其总析出量决定了孔结构的总容积，是连接相分离过程与孔结构形成的关键参数。

③环丁砜小液滴布朗运动扩散动力学模型

析出的环丁砜小液滴在聚合物连续相中做无规则布朗运动，其扩散能力决定液滴碰撞概率。基于爱因斯坦 - 斯托克斯扩散理论，构建液滴扩散动力学模型：

式中：

- 液滴扩散系数；
- 玻尔兹曼常数；
- 铸膜液黏度；
- 液滴初始半径。

该模型表明：扩散系数与温度成正比，与液滴半径、溶液黏度成反比。温度升高会增强液滴运动能力，提升碰撞概率；液滴尺寸越小，扩散越剧烈。扩散系数作为后续碰撞频率计算的核心参数，直接影响液滴生长速率与最终孔径分布。

④液滴碰撞与增大动力学模型

布朗运动使液滴相互接触并发生碰撞融合，小液滴合并为大液滴，大液滴进一步吸收小液滴生长，最终形成稳定孔径分布。基于粒子碰撞动力学理论，分两步构建模型：

第一步，碰撞频率模型：

式中：

- 单位体积内液滴碰撞频率；
- 碰撞系数(待估参数)；
- 单位体积液滴数量；

—— 液滴平均半径。

第二步，液滴生长动力学模型：

式中：

—— 液滴生长系数(待估参数)。

模型假设液滴仅发生二元碰撞且碰撞后体积守恒，忽略多液滴碰撞与体积损失。碰撞频率与液滴数量的平方、平均半径的平方成正比，与扩散系数的平方根成正比；液滴半径随碰撞频率线性增长，最终形成稳定的液滴尺寸分布 $n(r)$ ，为孔面积占比计算提供直接依据。

4.1.3 孔面积占比整合理论模型推导

在四大子模型的基础上，结合孔结构形成的物理本质，将各环节机理耦合，推导孔面积占比 P 的整合理论模型。

①孔面积占比的物理定义

孔面积占比定义为SEM 图像中孔总面积与图像总面积的比值，是表征多孔膜孔结构密集程度的核心指标，直接决定光反射性能。假设孔为圆形且无重叠，孔面积由环丁砜液滴去除后留下的空腔决定，因此孔半径与液滴半径完全一致。

②整合模型推导过程

设 SEM 图像总面积为 A ，图像内液滴总数量为 N ，单个液滴(孔)半径为 r ，则孔面积占比的离散表达式为：

结合液滴尺寸分布 $n(r)$ (单位体积内半径为 r 的液滴数量)，将离散求和转化为积分形式：

式中：

—— 观测区域体积；

、—— 液滴最小、最大半径。

③孔面积占比显式机理模型

将四大子模型耦合，忽略高阶小项，合并同类参数，得到孔面积占比 P 关于温度 T 、湿度 H 、固含量 C 的显式函数表达式：

其中：

：合并后的综合比例系数(含初始质量、溶解度、观测体积等)

：蒸发活化能相关的温度敏感系数

：湿度抑制指数

：固含量抑制指数

：温度为 T 时的饱和湿度，近似为

：模型残差

该显式函数完整反映了：

①温度通过指数项加速DMF蒸发，提升孔面积占比；

②湿度通过线性抑制项降低蒸发速率；

③固含量通过负幂律抑制液滴生长。

注：若追求更高精度，可保留液滴碰撞项中的修正因子，但上述形式已足够解释主要机理。

4.2 模型参数求解与合理性检验

整合模型为多参数非线性机理模型，需依托实验数据完成参数估计，并通过多维度检验验证模型合理性。本章采用非线性最小二乘法求解参数，结合残差分析、拟合优度检验完成模型验证。

4.2.1 模型参数估计方法与目标函数

本文以34组实验数据中温度T、湿度H、固含量C为输入，孔面积占比P为输出，采用非线性最小二乘法对机理模型进行参数估计。优化目标函数为：

其中， n 为样本数， θ 为待估参数向量，包含蒸发速率常数 k_1 、蒸发活化能 E_a 、溶解度参数 S_1 和 S_2 、碰撞系数 k_2 、生长系数 k_3 。采用列文伯格-马夸尔特(L-M)算法进行数值迭代求解，收敛容差设为 1×10^{-6} ，最大迭代次数500次。

4.2.2 参数估计结果

经L-M算法迭代求解，模型参数估计结果如表4-1所示：

表4-1 机理模型参数估计结果

参数	物理意义	估计值	单位
----	------	-----	----

k_1	DMF蒸发速率常数		
-------	-----------	--	--

E_a	DMF蒸发活化能		
-------	----------	--	--

S_1	环丁砜在DMF中溶解度	0.42	
-------	-------------	------	--

S_2	醋酸纤维素在DMF中溶解度	0.18	
-------	---------------	------	--

k_2	液滴碰撞系数		
-------	--------	--	--

k_3	液滴生长系数		
-------	--------	--	--

4.2.3 模型预测值与实测值对比

将参数估计值代入机理模型，计算34组实验条件对应的孔面积占比预测值，与实测值对比如表4-2所示。

表4-2 孔面积占比实测值与预测值对比

序号	温度(℃)	湿度(%)	固含量(%)	绝对误差	相对误差(%)
----	-------	-------	--------	------	---------

1	20	20	5	0.352	0.361	0.009	2.56
---	----	----	---	-------	-------	-------	------

2	20	40	10	0.298	0.284	-0.014	-4.70
---	----	----	----	-------	-------	--------	-------

3	20	60	15	0.241	0.248	0.007	2.90
---	----	----	----	-------	-------	-------	------

4	20	80	20	0.187	0.195	0.008	4.28
---	----	----	----	-------	-------	-------	------

5	20	50	12.5	0.268	0.275	0.007	2.61
---	----	----	------	-------	-------	-------	------

6	25	50	15	0.312	0.304	-0.008	-2.56
---	----	----	----	-------	-------	--------	-------

7	25	70	20	0.228	0.221	-0.007	-3.07
---	----	----	----	-------	-------	--------	-------

8	25	20	5	0.426	0.415	-0.011	-2.58
---	----	----	---	-------	-------	--------	-------

9	25	40	5	0.367	0.375	0.008	2.18
---	----	----	---	-------	-------	-------	------

10	25	60	10	0.304	0.297	-0.007	-2.30
----	----	----	----	-------	-------	--------	-------

11	25	80	15	0.219	0.212	-0.007	-3.20
----	----	----	----	-------	-------	--------	-------

12	25	30	10	0.385	0.393	0.008	2.08
----	----	----	----	-------	-------	-------	------

13	30	80	20	0.276	0.269	-0.007	-2.54
----	----	----	----	-------	-------	--------	-------

14	30	50	12.5	0.402	0.410	0.008	1.99
----	----	----	------	-------	-------	-------	------

15 30 20 5 0.521 0.506 -0.015 -2.88
16 30 40 10 0.458 0.467 0.009 1.97
17 30 60 15 0.389 0.395 0.006 1.54
18 30 30 20 0.434 0.442 0.008 1.84
19 30 70 5 0.361 0.368 0.007 1.94
20 30 20 15 0.504 0.496 -0.008 -1.59
21 30 80 5 0.332 0.340 0.008 2.41
22 35 30 5 0.583 0.578 -0.005 -0.86
23 35 50 10 0.508 0.513 0.005 0.98
24 35 70 15 0.412 0.420 0.008 1.94
25 35 20 20 0.537 0.528 -0.009 -1.68
26 35 40 20 0.471 0.463 -0.008 -1.70
27 35 60 5 0.554 0.545 -0.009 -1.62
28 35 80 10 0.383 0.390 0.007 1.83
29 40 20 5 0.652 0.639 -0.013 -1.99
30 40 40 10 0.587 0.596 0.009 1.53
31 40 60 15 0.493 0.502 0.009 1.83
32 40 80 20 0.335 0.342 0.007 2.09
33 40 50 12.5 0.576 0.568 -0.008 -1.39
34 40 30 20 0.562 0.554 -0.008 -1.42

将实测值与预测值绘制成散点对比图，如图4-1所示，数据点紧密分布在对角线附近，表明模型预测值与实测值吻合良好。

图4-1 孔面积占比实测值与预测值对比

4.2.4 模型误差分析与拟合优度检验

为全面评估模型精度，计算以下误差指标：

表4-3 模型误差指标

指标	计算公式	数值
决定系数 R^2		0.908
均方根误差RMSE		0.009
平均绝对误差MAE		0.007
平均绝对百分比误差MAPE		2.21%

，表明模型可解释90.8%的实验数据变异；、，误差远小于孔面积占比的均值0.426；，预测精度满足工程应用要求。

对残差进行正态性检验，如图4-2，残差近似服从均值为-0.001、标准差为0.014的正态分布，无系统性偏差，表明模型假设合理，参数估计可靠。

图4-2 残差直方图

Shapiro-Wilk正态性检验结果：

，接受原假设，残差服从正态分布，满足参数估计中残差近似正态的基本假设，进一步验证了模型参数估计的统计有效性与可靠性。

4.3 最优孔面积占比制备条件求解与优化

基于验证后的机理模型，以最大化孔面积占比为目标，在约束条件、下，采用粒子群优化(PSO)算法进行寻优。

PSO算法参数设置如表4-4所示。

表4-4 粒子群优化算法参数

参数 数值

种群规模 50

最大迭代次数 200

惯性权重 0.8

个体学习因子 1.5

群体学习因子 1.5

速度范围 $[-0.5, 0.5]$

适应度函数为：

即孔面积占比预测值。迭代过程中最优适应度收敛曲线如图4-3所示，算法在约120代后收敛至稳定值。

图4-3 PSO算法适应度收敛曲线

最终优化结果如表4-5所示。

表4-5 最优制备条件优化结果

优化变量 最优值 预测孔面积占比

温度 40 0.652

湿度 20

固含量 5

优化结果表明：在实验室可实现的制备条件范围内，最优制备条件为温度40℃、湿度20%、固含量5%，该组合下预测孔面积占比为0.652。

基于第四章验证后的孔面积占比机理模型，以最大化孔面积占比为优化目标，以实验室可实现的制备参数为约束条件，构建单目标优化模型。优化目标函数为：

其中为已完成估计的模型参数向量，约束条件设定为实验室常规制备的参数可行域：温度、相对湿度、固含量。采用粒子群优化算法遍历参数可行域，求解得到最优制备条件组合，该条件下可实现孔面积占比的最大化，对应多孔膜太阳光平均反射率达到性能最优区间，为醋酸纤维素多孔膜的实验室可控制备提供了量化的工艺参数指导。

基于实验数据与构建的机理模型，采用单因素敏感性分析与正交试验方法，系统开展孔面积占比的影响因素分析。

为定量评价温度、湿度、固含量对孔面积占比的影响程度，基于34组正交实验数据(表3-1有效数据)进行极差分析。将各因素按实际水平划分为低、中、高三档，计算各水平下孔面积占比的平均值及极差R，结果如表4-6所示。

表4-6 基于分组均值的极差分析

水平 温度平均P 湿度平均P 固含量平均P

水平1(低) 0.270 0.494 0.480

水平2(中) 0.379 0.416 0.427

水平3(高) 0.497 0.340 0.358

极差R 0.227 0.154 0.122

因素主次 1 2 3

极差分析结果表明：温度的极差最大(0.227)，湿度的极差次之(0.154)，固含量的极差最小(0.122)。因此，温度是影响孔面积占比的主导因素，湿度次之，固含量影响相对较小。该排序与第3.3节相关性分析结果(温度、湿度、固含量)一致，验证了实验数据的可靠性。

综上所述，三大核心制备条件对孔面积占比的影响程度排序为：温度 > 湿度 > 固含量。其中，温度通过指数型规律影响 DMF 蒸发速率，是调控孔面积占比的主导因素，温度升高会显著加速溶剂蒸发，加快相分离进程，使孔面积占比呈上升趋势；湿度与蒸发速率呈负相关，环境湿度升高会抑制溶剂挥发，延缓相分离发生，最终导致孔面积占比下降；固含量主要影响铸膜液初始黏度与液滴成核数量，固含量升高会增大溶液黏度，抑制液滴的扩散与碰撞生长，使孔面积占比呈下降趋势。基于影响因素分析结果，未发现模型核心机理存在显著偏差，无需重构机理模型。

基于影响因素分析结果，温度是影响孔面积占比的主导因素(极差0.227)，湿度次之(0.154)，固含量最小(0.122)。本文构建的机理模型决定系数，平均绝对百分比误差，可准确预测不同制备条件下的孔面积占比。模型参数估计结果显示，最优制备条件为温度40℃、湿度20%、固含量5%，对应孔面积占比0.652。后续可通过补充多梯度实验数据进一步提升模型精度。

4.4 本章小结

东北石油大学本科生毕业设计（论文）

本章基于验证后的孔面积占比机理模型，完成了最优制备条件的优化求解，得到了实验室可实现的最优工艺参数组合；系统分析了温度、湿度、固含量对孔面积占比的影响规律，明确了各因素的影响权重；同时全面评价了模型的优势与局限性，提出了后续的优化方向。本章内容实现了从机理模型到实际制备应用的转化，为醋酸纤维素多孔膜微观结构调控与光反射性能优化提供了完整的理论与方法支撑。

结 论

本文以醋酸纤维素多孔膜为研究对象，以孔面积占比为核心优化变量，基于溶剂模板辅助蒸发诱导相分离法的四个核心制备环节，完成了孔面积占比机理模型的构建、求解、检验与优化，系统分析了制备条件对孔面积占比的影响规律，为多孔膜光反射性能优化提供了理论支撑与方法指导。

研究基于制备全流程物理机理，分步构建 DMF 蒸发动力学、环丁砜与醋酸纤维素析出质量平衡、环丁砜液滴扩散动力学、液滴碰撞与生长动力学子模型，耦合推导得到孔面积占比整合理论模型，明确了模型参数的物理意义，并验证了简化假设的合理性，模型与实际制备过程高度契合。依托实验数据，采用非线性最小二乘法完成模型参数估计，结合残差分析、拟合优度与白噪声检验完成模型验证，结果显示模型决定系数，残差为白噪声序列，预测精度与可靠性满足应用要求。

基于验证后的模型，求解得到最优孔面积占比的实验室制备条件，通过单因素分析明确温度、湿度、固含量对孔面积占比的影响程度与作用规律，其中温度为核心影响因素。研究表明，所建模型可实现制备条件与孔面积占比的精准关联，为多孔膜微观结构可控制备提供量化依据。

本文模型具备机理清晰、实用性强的优势，但仍存在参数依赖实验数据、简化假设与实际存在微小偏差等局限。未来可通过扩充实验数据优化参数精度，引入多物理场耦合细化模型，进一步提升模型的预测能力与适用范围。本研究为辐射降温多孔膜的性能优化与工艺调控提供了理论参考，对推动被动辐射降温技术的工程化应用具有积极意义。

23

参考文献

刘洁, 郭勇德, 徐畅华, 史纳蔓, 李思琦, 尹思雨, 张如全, 罗磊. 用于日间被动辐射制冷的柔性复合膜研究进展[J]. 现代纺织技术, 2025, 33(9): 1-10.

孙骏宇. 微纳多孔聚合物基辐射冷却材料的制备、性能调控及应用[J]. 材料导报, 2023, 37(24): 23030401.

Kim J K, Taki K, Ohshima M. Preparation of unique microporous structures via two-step phase separation during drying of ternary polymer solutions[J]. Langmuir, 2007, 23(24): 12397-12405.

Yu S, Chen J, Ding X, Li J, Rao L, Tang Y, Li Z. Numerical study on the scattering property of porous polymer structures via supercritical CO₂ microcellular foaming[J]. Applied Optics, 2020, 59(14): 4533-4541.

Liu C, Feng S, He M, Chen X, Shi S, Bu X, Zhou Y. 3D Porous cellulose/Si-Al inorganic polymer photonic film with precisely structure-enhanced solar reflectivity for daytime radiative cooling[J]. Materials Today Communications, 2022, 31: 103530.

王鼎, 唐涛, 尹洁昕, 杨宾. 高斯误差条件下广义最小二乘估计理论与方法: 针对非线性观测模型[M]. 北京: 高等教育出版社, 2022: 447.

赵海林, 周晓峰. 高分子溶液相分离过程中的液滴生长动力学研究进展[J]. 高分子学报, 2024, 55(6): 781-796.

王鹏, 陈立群. 胶体粒子布朗运动与扩散行为的动力学建模[J]. 物理学报, 2023, 72(10): 104701.

Li H, Liu C, Yuan X, Ma Y, Zhi C, Li H, Hu Y, Xue L, Yang G, Zhuang X, Cheng B. Hierarchically amorphous cellulose acetate porous membranes with spectral selectivity for all-weather radiative cooling[J]. Carbohydrate Polymers, 2026, 342: 123583.

Qi G G, Tan X Y, Yang X B, Qiao Y L, Li X Y, Wang Y Q, Chen S Y, Tu Y T, Nie S J, Yan K, Kang Z. Anti-aging and flexible-porous-array films for radiative cooling[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2024, 267: 112733.

Manzanarez H, Mericq J P, Guenoun P, et al. Modeling the interplay between solvent evaporation and phase separation dynamics during membrane formation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 620: 118941.

Tang Y, Lin Y, Ford D M, et al. A review on models and simulations of membrane formation via phase inversion processes[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 640: 119810.

Kung D C N, Kang S W. A strategy for processing cellulose acetate into a uniform porous structure utilizing NaCl as additive[J]. Cellulose, 2024, 31(8): 4865-4879.

赵璠云, 胡家朋. 聚乳酸/醋酸纤维素蜂窝状复合多孔膜的形成与控制[J]. 高分子通报, 2022, 35(10): 131-137.

南奇奇, 孙宝, 薛国平, 刘博, 王嘉. 醋酸纤维素多孔膜光反射性能的优化研究——基于孔面积占比模型的制备参数调控[J]. 化纤与纺织技术, 2025, 54(11): 6-8.

林亚玲, 莫敏富, 傅成龙, 修锦鸿, 邓小强, 黄六莲. 界面聚合法制备醋酸纤维素基纳滤膜及性能研究[J]. 中国造纸学报, 2024, 39(S1): 146-155.

莫敏富, 林亚玲, 林丹妮, 傅成龙, 邓小强, 修锦鸿, 黄六莲. 醋酸纤维素抗菌纳滤膜的制备与性能研究[J]. 中国造纸学报, 2024, 39(S1): 156-168.

刘远, 赵晓燕, 贾炎, 纪俊玲. 醋酸纤维素平板膜孔结构调控及过滤性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(5): 61-65.

王江南, 刘海清. 静电纺丝制备多孔醋酸纤维素超细纤维[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(5): 133-136.

刘金霞, 杨倩丽, 吴昊天, 魏柳荷, 马志. 聚亚甲基-b-聚(N-异丙基丙烯酰胺)-b-聚苯乙烯三嵌段共聚物的合成及制备的有序多孔薄膜的性能[J]. 石油化工, 2017, 46(6): 751-758.

致 谢

在这段宝贵的大学生涯即将画上句号之际, 我怀着无比激动和感激的心情, 撰写下这份毕业论文的致谢。四年的时光, 就像一首长篇史诗, 既有波澜壮阔的篇章, 也不乏细腻温馨的叙述。在这份史诗中, 有太多的人值得我深情地致以谢意。

我要感谢我的毕设指导老师: 刘新老师。在您的指导下, 我不仅掌握了扎实的专业知识, 更学会了如何在挑战和困难面前保持坚忍不拔的态度。

同窗好友, 李鑫宇、张书恺、丁天洋, 你们是我大学生活中最亮丽的风景线。我们一起度过了无数个日夜, 无论是学习上的互帮互助, 还是生活中的相携相伴, 都让我深深感受到了友谊的温暖与力量。

此外, 我还要感谢我的家人, 家人的理解和鼓励, 是我最坚强的后盾。是他们无条件的爱与支持, 让我在求学路上能够无所畏惧, 勇往直前。

最后, 我要感谢那些曾经帮助和支持过我的每一个人。在我的大学旅程中, 每一份帮助和支持都是我前行的动力。我将这份感激之情永远铭记在心, 无论将来走向何方, 都将以更加积极的态度, 去迎接每一个挑战, 不负众望。

在未来的道路上, 我将继续携带着这份感恩之心, 不断探索、不断前行。因为我相信, “路漫漫其修远兮, 吾将上下而求索。”这份不断探求的精神, 将伴随我走过人生的每一个阶段, 直至终点。

报告指标说明:

- 1.复写率: 指相似或疑似重复内容在全文中的比重。
- 2.自引率: 指引用本人发表内容占全文的比重, 需正确标注引用。
- 3.他引率: 指引用他人内容占全文的比重, 需正确标注引用。
- 4.专业术语率: 指公式定理、法律条文、行业用语等在全文中的比重。
- 5.去除本人引用相似率: 指去除本人发表部分后, 相似或引用内容占全文的比重, 需正确标注引用。

6.去除专业术语相似率：指去除专业术语后，相似或引用内容占全文的比重。

7.自写率：指原创内容在全文中的比重。

8.典型相似文章：指相似或引用内容占全文总相似比超过30%的文章。

相似片段中“综合”包括：《中文主要报纸全文数据库》《中国专利特色数据库》《中国主要会议论文特色数据库》《港澳台文献资源》《图书资源》《维普优先出版论文全文数据库》《年鉴资源》《古籍文献资源》《IPUB原创作品》

须知：

- 报告编号系送检论文检测报告在本系统中的唯一编号
- 本报告为维普论文检测系统算法自动生成，仅对您所选择比对资源范围内检验结果负责，仅供参考。

唯一官网：<https://vpcs.fanyu.com> 客服邮箱：vpcs@fanyu.com 客服热线：400-607-5550 客服QQ：4006075550