

การหาค่าพารามิเตอร์สำหรับสมการที่ตัดแปลงจากสมการคาน-ฮิวลาร์ด  
(สมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์) โดยใช้วิธีวิเคราะห์แบบนอนลิเนียร์

นางสาว เสาวรภย์ ภารัญนิตย์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-334-619-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CALCULATED PARAMETERS FROM MODIFIED CAHN-HILLIARD  
EQUATION (LANGER , BAR-ON AND MILLER EQUATION) BY  
NONLINEAR REGRESSION

Miss Saowarop Parunnit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Chemical Engineering

Chulalongkorn University


Academic Year 1999

ISBN 974-334-619-8

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การหาค่าพารามิเตอร์สำหรับสมการที่ตัดแปลงจากสมการคาน-ฮิวลาร์ด  
(สมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์) โดยใช้วิธีวิเคราะห์แบบนอนลิเนียร์  
โดย นางสาวเสาวรภย์ ภารัญนิตย์  
ภาควิชา วิศวกรรมเคมี  
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มล.ศุภกนก ทองใหญ่

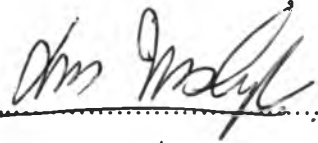
---

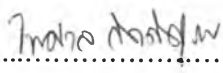
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต


  
.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

  
.....ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย สุกาญจน์งิติ)

  
.....อาจารย์ที่ปรึกษา  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มล.ศุภกนก ทองใหญ่)

  
.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล กิตติศุภกร)

  
.....กรรมการ  
(อาจารย์ ดร.ประเสริฐ กว้านต์)

เสาวรภย์ ภาณุณิตย์ : การหาค่าพารามิเตอร์สำหรับสมการที่ดัดแปลงจากสมการคาน-ฮิลลาร์ด (สมการแลงเกอร์ - บาร์ออน - มิลเลอร์) โดยใช้วิธีวิเคราะห์แบบนอนลิเนียร์ (CALCULATED PARAMETERS FROM MODIFIED CAHN-HILLIARD EQUATION (LANGER , BAR-ON AND MILLER EQUATION) BY NONLINEAR REGRESSION) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.มล.ศุภกนก ทองใหญ่ , 129 หน้า. ISBN 974-334-619-8.

การประยุกต์ใช้สถิติมาอธิบายผลของปรากฏการณ์การแยกเฟสแบบสปินนูดอล (Spinodal Decomposition) โดยในงานวิจัยนี้ จะวิเคราะห์ข้อมูลจากการทดลองโดยใช้ทฤษฎีของคาน-ฮิลลาร์ด (Cahn-Hilliard) และทฤษฎีของแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์ (Langer , Bar-On and Miller) ซึ่งข้อมูลที่น่ามาวิเคราะห์ได้จากการวัดโดยใช้เครื่องการกระเจิงแสงที่มุมแคบ (Small Angle Light Scattering - SALS) ของพอลิเมอร์ผสมของเตตระเมทิลบิสฟีนอลพอลิคาร์บอเนต (Tetramethyl Bisphenol A polycarbonate - TMPC) และพอลิสไตรีน (Polystyrene - PS) ที่ส่วนประกอบ 30%wt , 50%wt และ 70%wt ของ TMPC ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยข้อมูลนี้ได้จากการเตรียมตัวอย่าง 2 วิธี คือ วิธีหลอมเหลว (Melt Mix) และวิธีหล่อด้วยตัวทำละลาย (Solvent Casting) ตัวแปรที่น่ามาพิจารณา คือ ค่าความเข้มแสง , มุมการกระเจิงแสง และเวลา เพื่อหาวิธีวิเคราะห์ผลทางสถิติของปรากฏการณ์การแยกเฟสแบบสปินนูดอล และความแตกต่างของสมการทั้งสอง โดยจะนำไปหาค่าพารามิเตอร์แต่ละเทอมของปรากฏการณ์การแยกเฟสแบบสปินนูดอล โดยใช้วิธีวิเคราะห์ความถดถอยแบบนอนลิเนียร์ ในการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างสมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์ กับเทอมของคาน-ฮิลลาร์ด จะเห็นได้ว่า สมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์ สามารถอธิบายชุดข้อมูลนี้ได้ดีกว่าสมการคาน-ฮิลลาร์ด และจากการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์จากวิธีการเตรียมตัวอย่างทั้ง 2 วิธี พบว่า สมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์ สามารถอธิบายชุดข้อมูลของวิธีหลอมเหลวได้ดีกว่าวิธีหล่อด้วยตัวทำละลาย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิติศ..... *เสาวรภย์ ภาณุณิตย์*  
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *ดร. มล.ศุภกนก*  
ปีการศึกษา...2542..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... *ดร. มล.ศุภกนก*

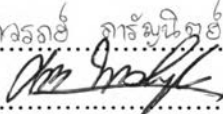
## 3972296021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD : CAHN - HILLIARD EQUATION / LANGER , BAR - ON AND MILLER  
EQUATION / NONLINEAR REGRESSION

SAOWAROP PARUNNIT : CALCULATED PARAMETERS FROM  
MODIFIED CAHN-HILLIARD EQUATION (LANGER , BAR-ON AND  
MILLER EQUATION) BY NONLINEAR REGRESSION. THESIS

ADVISOR : ASSIST. PROF.M.L.SUPAKANOK THONGYAI, Ph.D. 129 pp.  
ISBN 974-334-619-8.

Application of statistics method to described spinodal decomposition phenomenon of polymer blends by comparing Cahn-Hilliard equation and Langer , Bar-on and Miller equation were explored. The raw data were obtained from using Small Angle Light Scattering (SALS) of the polymer blends between Tetramethyl Bisphenol A polycarbonate (TMPC) and Polystyrene (PS) at 30%wt , 50%wt and 70%wt of TMPC by solvent casting method and 50%wt TMPC by melt mix method at different temperatures. The variables were scattering intensity , scattering angle and time. The suitable statistics nonlinear regression were chosen and verified. The Langer , Bar-on and Miller equation was more suitable to the raw data than Cahn-Hilliard equation. Moreover the Langer , Bar-on and Miller was proved to be the better theory to explain the melt mix data than the solvent casting data.

ภาควิชา.....	วิศวกรรมเคมี.....	ลายมือชื่อนิสิต.....	เสาวรณีย์ อารัมณิษฐ์.....
สาขาวิชา.....	วิศวกรรมเคมี.....	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....	
ปีการศึกษา.....	2542.....	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....	ไพฑูริย์ ดงอภัย.....



## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มล.สุภกนก ทองใหญ่ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งท่านได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำแนวทางการวิจัยและข้อคิดเห็นในการแก้ไขปัญหาต่างๆ ตลอดจนช่วยแก้ไขและเพิ่มเติมวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลืออย่างยิ่ง

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ซึ่งประกอบด้วย รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย สุกาญจน์จิติ ประธานกรรมการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล กิตติสุขกร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม และอาจารย์ ดร.ประเสริฐ ภาสันต์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์ขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดาและผู้มีอุปการคุณที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจให้ตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณรุ่นพี่ เพื่อนๆ และน้องๆ ที่ให้คำแนะนำและให้กำลังใจด้วยดีตลอดมา

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฏ
คำอธิบายสัญลักษณ์.....	ฑ

## บทที่

1	บทนำ.....	1
1.1	พอลิเมอร์ผสม (Polymer Blend).....	1
1.2	การแยกเฟสแบบสปินนูดอล (Spinodal Decomposition) .....	2
1.3	การเตรียมตัวอย่างของการวัดการกระเจิงแสง.....	3
1.4	วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.5	ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.6	ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2	ทฤษฎี.....	4
2.1	การแยกเฟสแบบสปินนูดอล (Spinodal Decomposition).....	4
2.2	ทฤษฎีเส้นตรงของสปินนูดอล (Linearized Theory of Spinodal ).....	6
2.2.1	ฟังก์ชันโครงสร้าง (Structure Function).....	6
2.2.2	สมการโครงสร้าง (Structure Equation).....	7
2.3	สมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์ (Langer , Bar-on and Miller Equation).....	8
2.4	การนำสถิติมาใช้ในการงานวิจัย.....	11
2.5	การวิเคราะห์ความถดถอย (Regression Analysis).....	16
2.6	การวิเคราะห์ความถดถอยเชิงเส้นโค้ง (Nonlinear Regression).....	16

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.7	วิธีมาร์ควอดท์ (Marquardt's Method).....	17
2.8	ขั้นตอนในการคำนวณค่าพารามิเตอร์ในสมการเชิงเส้นโค้ง (Steps in Calculating Parameters for a Nonlinear Equation).....	19
2.9	กระบวนการทำซ้ำ (Iteration).....	19
2.10	การทดสอบความเหมาะสมของสมการความถดถอยเชิงเส้นโค้ง (Hypothesis Testing in Nonlinear Regression).....	19
2.11	การเกิดปัญหามัลติโคลลิเนียริตี้ (Multicollinearity).....	21
บทที่ 3 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....		22
บทที่ 4 ผลและบทวิเคราะห์ผล.....		26
4.1	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 50%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 237 องศาเซลเซียส.....	26
4.2	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 50%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 239 องศาเซลเซียส.....	30
4.3	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 50%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 242 องศาเซลเซียส.....	33
4.4	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 50%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 245 องศาเซลเซียส.....	36
4.5	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 50%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 247 องศาเซลเซียส.....	39
4.6	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 50%wt TMPC/PS (Melt Mix) ที่อุณหภูมิ 249 องศาเซลเซียส.....	42
4.7	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 50%wt TMPC/PS (Melt Mix) ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส.....	45
4.8	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 50%wt TMPC/PS (Melt Mix) ที่อุณหภูมิ 251 องศาเซลเซียส.....	48



## สารบัญ (ต่อ)

4.9	ผลลัพธ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 50%wt TMPC/PS (Melt Mix) ที่อุณหภูมิ 252 องศาเซลเซียส.....	51
4.10	ผลลัพธ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 50%wt TMPC/PS (Melt Mix) ที่อุณหภูมิ 253 องศาเซลเซียส.....	54
4.11	ผลลัพธ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 30%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 266 องศาเซลเซียส.....	57
4.12	ผลลัพธ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 30%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 269 องศาเซลเซียส.....	60
4.13	ผลลัพธ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 30%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 271 องศาเซลเซียส.....	63
4.14	ผลลัพธ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 30%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 273 องศาเซลเซียส.....	66
4.15	ผลลัพธ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 30%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส.....	69
4.16	ผลลัพธ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 70%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 293 องศาเซลเซียส.....	72
4.17	ผลลัพธ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 70%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 295 องศาเซลเซียส.....	75
4.18	ผลลัพธ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 70%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 297 องศาเซลเซียส.....	78
4.19	ผลลัพธ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 70%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 299 องศาเซลเซียส.....	81
4.20	ผลลัพธ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 70%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 301 องศาเซลเซียส.....	84
4.21	สรุปค่าสัมประสิทธิ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 50%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 237,239,242,245 และ 247 องศาเซลเซียส.....	87

สารบัญ (ต่อ)

4.22 สรุปค่าสัมประสิทธิ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 50%wt TMPC/PS (Melt Mix) ที่อุณหภูมิ 249,250,251,252 และ 253 องศาเซลเซียส.....88

4.23 สรุปค่าสัมประสิทธิ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 30%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 266,269,271,273 และ 275 องศาเซลเซียส.....89

4.24 สรุปค่าสัมประสิทธิ์ที่ได้จาก Nonlinear Regression ของ 70%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 293,295,297,299 และ 301 องศาเซลเซียส.....90

4.25 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างสมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์กับเทอมของสมการคาน-ฮิวลาร์ดของ 50%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 245 องศาเซลเซียส.....91

4.26 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างสมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์กับเทอมของสมการคาน-ฮิวลาร์ดของ 50%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 249 องศาเซลเซียส.....91

4.27 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างสมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์กับเทอมของสมการคาน-ฮิวลาร์ดของ 50%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 245 องศาเซลเซียส.....92

4.28 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างสมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์กับเทอมของสมการคาน-ฮิวลาร์ดของ 50%wt TMPC/PS (Solvent Casting) ที่อุณหภูมิ 245 องศาเซลเซียส.....92

บทที่ 5 สรุปผลการวิเคราะห์.....93

รายการอ้างอิง.....95

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก.....	97
ภาคผนวก ก. ข้อมูลการทดลอง.....	98
ภาคผนวก ข. โปรแกรม SPSS 9.0.....	99
ภาคผนวก ค. ตารางแสดงค่าวิกฤตของการแจกแจง F และ t ภายใต้ความน่าจะเป็น ที่กำหนด.....	102
ประวัติผู้เขียน.....	105

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1	การวิเคราะห์ความแปรปรวน (ANOVA).....	20
ตารางที่ ค.1	ตารางแสดงค่าวิกฤตของการแจกแจง F ที่ระดับนัยสำคัญ ( $\alpha$ ) เท่ากับ 0.05.....	102
ตารางที่ ค.2	ตารางแสดงค่าวิกฤตของการแจกแจง t ที่ระดับนัยสำคัญ ( $\alpha$ ) เท่ากับ 0.05.....	103

## สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1 แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของการแยกเฟสแบบสปินนูดอล  
(Spinodal Decomposition Concentration) ในชั้นตอนต่าง ๆ.....5

## คำอธิบายสัญลักษณ์

k	จำนวนตัวแปรอิสระ
N	จำนวนข้อมูล
R Squared	สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination)
DF	ค่าองศาอิสระ (Degrees of Freedom)
B	พารามิเตอร์
SST	ผลบวกกำลังสองรวม (Total Sum Square)
SSR	ผลบวกกำลังสองของค่าพยากรณ์ (Regression Sum Square)
SSE	ผลบวกกำลังสองของเศษเหลือ (Residual Sum Square)
MSR	ค่ามัชฌิมกำลังสองของสัมประสิทธิ์การถดถอย
MSE	ค่ามัชฌิมกำลังสองของสัมประสิทธิ์การถดถอยค่าคลาดเคลื่อน
SE	ค่าคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการประมาณค่า (Standard Error of the Estimate)
Sig.	ระดับนัยสำคัญ
$\alpha$	ระดับความเชื่อมั่น
F	ค่าสถิติของตัวทดสอบ F
t	ค่าสถิติของตัวทดสอบ t