บทที่ 2

ทฤษฎี

ลักษณะความเข้ากันได้และความสามารถในการผสมของพอลิเมอร์ ขึ้นอยู่กับตัวแปรต่างๆเช่นธรรมชาติขององค์ประกอบสารนั้นๆ , อุณหภูมิ , ความดัน ,วิธีการเตรียมตัวอย่างและวิธีการผสมกันของพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของพอลิเมอร์เดิมได้

การแยกเฟสแบบสปินนูดอล (Spinodal Decomposition) เป็นปรากฏการณ์หนึ่งในปรากฏการณ์การแยกเฟสในพอลิเมอร์ผสม (Polymer Blend) ซึ่งจะเกิดขึ้นถ้าระบบสามารถลดพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibb's Free Energy) โดยทำให้พลังงานอิสระลดลงจนถึงจุดที่น้อยที่สุด ซึ่งระบบจะเปลี่ยนไปยังสภาพสมดุลที่มีพลังงานอิสระต่ำสุด ระบบมีความไม่เป็นระเบียบ (Entropy) มาก และมีพลังงานภายใน (Enthalpy) น้อย ดังสมการ

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{1}$$

และการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น (Concentration Fluctuation) ของกระบวนการการแยกเฟสแบบสปินนูดอล มีลักษณะการแพร่จากบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำไปสู่ความเข้มข้นสูง ซึ่งตรงข้ามกับกฎการแพร่ทั่วไป เนื่องจากการแพร่ของสปินนูดอลเกิดจากความแตกต่างของศักย์เคมี

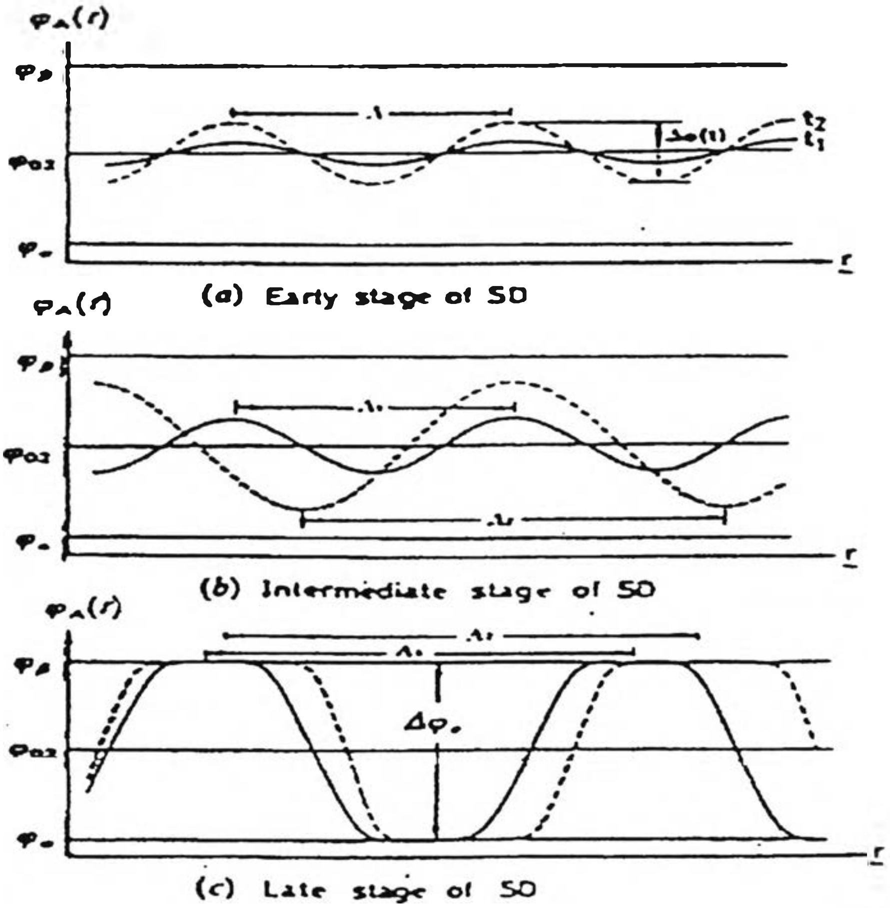
2.1 การแยกเฟสแบบสปินนูดอล (Spinodal Decomposition)

ปรากฏการณ์การแยกเฟสแบบสปินนูดอลประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1 ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่แตกต่างกันคือ

1. **ขั้นตอนแรก (Early Stage)** ในขั้นตอนนี้การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นจะมีความกว้างของคลื่น (amplitude) เพิ่มขึ้นตามเวลาในขณะที่ความยาวของคลื่น (wavelength) คงที่ ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยทฤษฎีของคาน-ฮิวลาร์ด

2. ขั้นตอนที่สอง (Intermediate Stage) ในขั้นตอนนี้การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นจะเพิ่มทั้งความกว้างของคลื่นและความยาวของคลื่นตามเวลา

3. ขั้นตอนที่สาม (Late Stage) ในขั้นตอนนี้การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นจะมีความยาวของคลื่นเพิ่มขึ้นตามเวลา ขณะที่ความกว้างของคลื่นจะถึงจุดสมดุล



รูปที่ 1 แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของการแยกเฟสแบบสปินนูดอล (Spinodal Decomposition Concentration) ในขั้นตอนต่าง ๆ

ในการศึกษาการแยกเฟสแบบสปินนูดอล คาน-ฮิวลาร์ดได้สร้างสมการอธิบายการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในขั้นตอนแรก (early stage concentration fluctuation) ด้วยทฤษฎีเส้นตรงของสปินนูดอล นำมาอธิบายการเปลี่ยนแปลงในพอลิเมอร์ผสมได้

2.2 ทฤษฎีเส้นตรงของสปินนูดอล (Linearized Theory of Spinodal)

ในที่นี้จะอธิบายถึงที่มาของทฤษฎีเส้นตรงของสปินนูดอล โดยพิจารณาสมการดัดแปลงของสมการคาน-ฮิวลาร์คที่อธิบายใน 1 มิติ

2.2.1 ฟังก์ชันโครงสร้าง (Structure Function)

พิจารณาระบบพอลิเมอร์ผสมที่มีความเข้มข้นที่ระยะทาง x เวลา t และมีความเข้มข้นเริ่มต้น c_0 ผลต่างของความเข้มข้น c (x , t) กับความเข้มข้นเริ่มต้น คือ c (x , t) - c_0 ค่า Fourier Transform ของ c (x , t) คือ

$$c(q,t) = \int c(x,t)e^{(iqx)}dx \qquad (2.2.1)$$

จากสมการนี้ ได้ฟังก์ชันโครงสร้าง - Structure Function , S(q,t) ดังนี้

$$S(q,t) = \left\langle \left| c(q,t) \right|^2 \right\rangle = \left\langle c(q,t).c(-q,t) \right\rangle \qquad (2.2.2)$$

ฟังก์ชันโครงสร้างสัมพันธ์กับค่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของการทดลองการกระเจิงแสงที่แสงกระเจิงตกกระทบฉากที่ค่ามุมการกระเจิงแสงค่าต่างๆ (dΣ / dΩ (q,t)) ดังนี้

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q,t) \quad = \quad A.S(q,t) \quad \cong \quad I(q,t) \qquad (2.2.3)$$

เมื่อ A คือ ค่าคงที่ของเครื่องมือ

I(q,t) คือ ความเข้มของแสงซึ่งเป็นภาพฉายของ S(q,t)

S(q,t) คือ ฟังก์ชันโครงสร้างซึ่งเป็นภาพฉายของ C(q,t) ที่ผ่านการทำ Fourier Transform

q คือ ค่า Fourier Transform parameter ซึ่งมีค่าสัมพันธ์กับค่ามุม(angle) ของการกระเจิงแสง คำนวณจากค่ามุมที่ใช้วัดของเครื่องการกระเจิงแสงที่มุมแคบ ดังนี้

$$q = \frac{4\pi \; n \sin(\theta / 2)}{\lambda} \qquad (2.2.4)$$

เมื่อ n : ดรรชนีหักเหของพอลิเมอร์ผสม (The refractive index of the blend)

θ : มุมของไดโอด (The angle of the diode)

λ : ความยาวคลื่นของแสงเลเซอร์ (The wavelength of the laser)

ค่าดรรชนีหักเหของพอลิเมอร์ผสมประมาณค่าจากดรรชนีหักเหของส่วนประกอบแต่ละตัว (pure component) สัดส่วนโดยปริมาตร (volume fraction ratio) ซึ่งในการทดลองนี้

ดรรชนีหักเหของ TMPC เท่ากับ 1.608

ดรรชนีหักเหของ PS เท่ากับ 1.59

แสงเลเซอร์ ใช้แสง He-Ne 5 mW ที่ความยาวคลื่น 6328 A

2.2.2 สมการโครงสร้าง (Structure Equation)

จากสมการการเคลื่อนที่

$$\frac{\partial c(q,t)}{\partial t} = -M q^2 \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_{c_0} + 2Kq^2 \right] c(q,t) \qquad (2.2.5)$$

เมื่อ M = mobility

f = ค่าพลังงานอิสระของ Helmholtz (Helmholtz free energy)

$\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}$ = ค่าอนุพันธ์อันดับสองของพลังงานอิสระ (G)

K = ค่าคงที่เฉพาะของพอลิเมอร์ชนิดใดชนิดหนึ่ง

ค่าอนุพันธ์ของฟังก์ชันโครงสร้าง , S(q, t) ในสมการการเคลื่อนที่ (2.2.5) ไม่ขึ้นกับเครื่องหมาย q เนื่องจากเป็นเทอมยกกำลังสองและเทอมยกกำลังสี่ ดังนั้น dc(q, t)/dt จึงเท่ากับ dc(-q, t)/dt สมการ โครงสร้างเขียนได้เป็น

$$\frac{\partial S(q,t)}{\partial t} = c(-q,t).\frac{\partial c(q,t)}{\partial t} + c(q,t).\frac{\partial c(-q,t)}{\partial t} \qquad (2.2.6)$$

จากการแทนค่าสมการ (2.2.5) และสมการที่เป็นผลจากการอินทิเกรทของสมการ (2.2.5) จะได้ตามสมการ (2.2.7)

$$\frac{\partial S(q,t)}{\partial t} = -2Mq^2\left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right)_{c_0} + 2Kq^2\right]S(q,t) \qquad (2.2.7)$$

โดยที่สมการ (2.2.7) เป็นสมการของคาน-ฮิวลาร์ด ซึ่งเป็นพื้นฐานของการทดลองการกระเจิงแสง ค่าความเข้มแสงที่วัดที่มุมต่างๆ , I (q, t) เป็นสัดส่วนกับฟังก์ชันโครงสร้าง , S(q, t) ซึ่งถ้าอินทิเกรทสมการ (2.2.7) ต่อเนื่องจะได้ผลดังสมการ (2.2.8)

$$\ln(S(q,t)) - \ln(S(q,0)) = -2Mq^2\left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right) + 2Kq^2\right]t \qquad (2.2.8)$$

ซึ่งค่า S(q,t) นี้จะเปรียบเทียบได้กับค่า I (q,t) ซึ่งมาจากการทดลองการกระเจิงแสง ดังสมการ (2.2.3)

2.3 สมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์ (Langer , Bar-on and Miller Equation)

ในสมการการเคลื่อนที่ สมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์ ได้ถือว่าค่าอนุพันธ์อันดับสองของค่าพลังงานอิสระกิบส์มีค่าเปลี่ยนแปลงตามเวลา โดยจะนับเทอมอันดับสูงๆ ด้วย

$$\frac{\partial S(q,t)}{\partial t} = -2Mq^2\left[\left(Kq^2 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right)_{c_0}\right)\right]S(q,t) + \sum_{n=3}^{\infty}\frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right)_{c_0} S_n(q,t) \qquad (2.3.1)$$

เพื่อให้ง่ายต่อการนำไปประยุกต์ใช้ แลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์ ได้ประมาณค่าเทอมสุดท้ายดังนี้

$$A(t)\,S(q,t) = \sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right)_{c_0} S_n(q,t) \qquad (2.3.2)$$

ซึ่งสามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{\partial S(q,t)}{\partial t} = -2Mq^2\left[Kq^2 + A(t)\right]S(q,t) \tag{2.3.3}$$

จะเห็นว่าเทอมที่ต่างกันของคาน-ฮิวลาร์ดกับแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์ คือ เทอมของ A(t)
เมื่อ $A(t) = 1 + t + t^2 + t^3 + t^4$

จากสมการ (2.3.3) อินทิเกรททั้ง 2 ข้าง ได้

$$\ln\frac{S(q,t)}{S(q,0)} = -2Mq^2\left[Kq^2 + A(t)\right].t \tag{2.3.4}$$

ให้ $-2M = K_1$, $K = K_2$

$$\ln\frac{S(q,t)}{S(q,0)} = K_1.K_2\ q^4.t + K_1\ q^2.t + K_1\ q^2.t^2 + K_1\ q^2.t^3 + K_1\ q^2.t^4 \tag{2.3.5}$$

เมื่อ $K_1.K_2\,q^4.t$ และ $K_1\,q^2.t$ คือ เทอมของคาน-ฮิวลาร์ด
$K_1\,q^2.t^2$, $K_1\,q^2.t^3$, $K_1\,q^2.t^4$ คือ เทอมที่เพิ่มขึ้นมาของแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์

เพื่อที่จะทำให้สมการที่ fit curve สมบูรณ์ จะเพิ่มค่าตัวแปรของการเคลื่อนที่ของโมเลกุล (noise) ด้วย โดยมีแม้ว่าจะเกิดการแยกเฟสหรือไม่ก็ตาม ซึ่งค่า noise เป็นคุณลักษณะของพอลิเมอร์ เนื่องจากในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลพอลิเมอร์ เมื่อเกิดการแยกเฟส โมเลกุลพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเหมือนกันจะเคลื่อนที่เข้ามารวมกัน ขณะเดียวกันในขณะที่ยังไม่เกิดการแยกเฟสโมเลกุลจะยังคงมีการเคลื่อนไหวอยู่เช่นกัน

จากสมการ (2.3.5)

$$\ln\frac{S(q,t)}{S(q,0)} = B_5\ q^2.t + B_6\ q^4.t + B_7\ q^2.t^2 + B_8\ q^2.t^3 + B_9\ q^2.t^4 + C(q) \tag{2.3.6}$$

เมื่อ $C(q) = B + B_1.q + B_2.q^2 + B_3.q^3 + B_4.q^4$

แทนค่าสมการ (2.3.6) ด้วย C(q) จะได้

$$\ln S(q,t) = B_0 + B_1.q + B_2.q^2 + B_3.q^3 + B_4.q^4 + B_5\ q^2.t + B_6\ q^4.t + B_7\ q^2.t^2 + B_8\ q^2.t^3 + B_9\ q^2.t^4 \qquad (2.3.7)$$

สมการ (2.3.7) เป็นสมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ โดยที่ S(q,t) มีความสัมพันธ์กับ I(q,t) ดังสมการ (2.2.3)

การจัดการข้อมูลก่อนทำการวิเคราะห์การถดถอย จะใส่ Ln(I) ลอการีทึมฐานธรรมชาติกับค่าความเข้มของแสง , หาค่า q จากสูตร (2.2.4) ที่เวลาต่างๆ และเพื่อแก้ปัญหาการเกิดมัลติโคลิเนียริตี้จะคำนวณค่า q และ ค่า t ใหม่ ดังนี้

$$q_{\text{ใหม่}} = \frac{q_{\text{เดิม}} - \bar{q}}{N_{(q)}} \qquad t_{\text{ใหม่}} = \frac{t_{\text{เดิม}} - \bar{t}}{N_{(t)}}$$

เมื่อ $\bar{q}$ คือ ค่าเฉลี่ยของ q

$\bar{t}$ คือ ค่าเฉลี่ยของ t

$N_{(q)}$ คือ จำนวนข้อมูลของ q

$N_{(t)}$ คือ จำนวนข้อมูลของ t

ข้อมูลที่ใช้วิเคราะห์ได้จากชุดการทดลองของคู่พอลิเมอร์ผสม 4 ชุด ดังนี้

1. 50%wt TMPC/PS เตรียมด้วยวิธีหล่อด้วยตัวทำละลาย (Solvent Casting)
2. 50%wt TMPC/PS เตรียมด้วยวิธีหลอมเหลว (Melt Mix)
3. 30%wt TMPC/PS เตรียมด้วยวิธีหล่อด้วยตัวทำละลาย (Solvent Casting)
4. 70%wt TMPC/PS เตรียมด้วยวิธีหล่อด้วยตัวทำละลาย (Solvent Casting)

ในชุดการทดลองทั้ง 4 ชุด ทำที่อุณหภูมิต่าง ๆ ชุดละ 5 อุณหภูมิ นำข้อมูลไปวิเคราะห์การถดถอยแบบนอนลิเนียร์หาค่าพารามิเตอร์ B0 , B1 , B2 , B3 , B4 , B5 , B6 , B7 , B8 และ B9 โดยใช้โปรแกรม SPSS

ใช้ค่าเริ่มต้น (starting value) ของพารามิเตอร์ในสมการ (2.3.4) เท่ากับศูนย์ (B0 = B1 = B2 = B3 = B4 = B5 = B6 = B7 = B8 = B9 = 0)

ในที่นี้ เทอม $B0 + B1.q + B2.q^2 + B3.q^3 + B4.q^4$ เป็นเทอมค่าคงที่ของ noise

เทอม $B5.q^2.t + B6.q^4.t$ ซึ่งเป็นเทอมของตัวแปรสมการคาน-ฮิวลาร์ด เป็นตัวบอกถึงการตอบสนองของระบบต่อทฤษฎีของคาน

$B5.q^2.t$ คือ เทอมตัวแรกของคาน-ฮิวลาร์ด

$B6.q^4.t$ คือ เทอมตัวที่สองของคาน-ฮิวลาร์ด

เทอม $B7.q^2.t^2 + B8.q^2.t^3 + B9.q^2.t^4$ เป็นตัวแปรที่เพิ่มขึ้นมาของสมการแลงเกอร์-บาร์ออน-มิลเลอร์

2.4 การนำสถิติมาใช้กับการวิจัย

วิธีการที่นำสถิติมาช่วยในการหาคำตอบมีดังนี้

- การวิเคราะห์ข้อมูลขั้นต้น

  เป็นการนำข้อมูลขั้นต้นมาวิเคราะห์โดยวิธีการของสถิติเชิงพรรณนา คือ การนำเสนอข้อมูล การแจกแจงความถี่ การวัดแนวโน้มเข้าสู่ส่วนกลาง การวัดการกระจายของข้อมูล ซึ่งเป็นการบรรยายลักษณะข้อมูลทั่วๆไป

- การประมาณค่า

  เป็นการนำค่าสถิติที่ได้จากตัวอย่าง (sample) ไปประมาณค่าพารามิเตอร์ของประชากร ผลจากการประมาณค่า จะได้ค่าที่เรียกว่า ตัวประมาณค่า (estimator)

- การทดสอบสมมติฐาน

  เป็นการทดสอบสมมติฐานทางการวิจัยที่คาดคะเนว่าเป็นไปได้หรือไม่ โดยอาศัย

ข้อมูลตัวอย่างที่ได้มา ซึ่งโดยทั่วไปแล้วสมมติฐานทางการวิจัยไม่สามารถนำมาทดสอบได้ จะต้องเปลี่ยนมาเป็นสมมติฐานทางสถิติก่อน จึงดำเนินการทดสอบสมมติฐานตามขั้นตอนต่อไปนี้

ขั้นที่ 1 กำหนดสมมติฐานทางสถิติ

ขั้นที่ 2 กำหนดความคาดเคลื่อน ($\propto$) ในการทดสอบ

ขั้นที่ 3 เลือกตัวสถิติที่เหมาะสม

ขั้นที่ 4 สร้างขอบเขตการปฏิเสธสมมติฐาน

ขั้นที่ 5 คำนวณตัวสถิติจากข้อมูลตัวอย่าง

ขั้นที่ 6 ตัดสินใจปฏิเสธ / ยอมรับสมมติฐาน

ขั้นที่ 7 สรุปผล

- การหาความสัมพันธ์
- การพยากรณ์

<u>ขั้นที่ 1 กำหนดสมมติฐานทางสถิติ</u>

เป็นขั้นตอนแรกของการทดสอบสมมติฐานทางสถิติ โดยเป็นการกำหนดข้อสมมติฐานเกี่ยวกับค่าพารามิเตอร์ของประชากร โดยต้องกำหนดไว้ 2 ประเภท คือ

- สมมติฐานหลัก (Null Hypothesis) ใช้สัญลักษณ์ H_o
- สมมติฐานรอง (Alternative Hypothesis) ใช้สัญลักษณ์ H_1 หรือ H_a

<u>สมมติฐานหลัก</u> หรือที่เรียกว่า สมมติฐานที่เป็นกลาง เป็นสมมติฐานที่ตั้งไว้เพื่อทำการทดสอบ โดยจะต้องกำหนดไว้ในลักษณะที่แสดงว่าค่าพารามิเตอร์ไม่มีความแตกต่างกับค่าที่ต้องการ เช่น $\mu =$ 10,000

<u>สมมติฐานรอง</u> หรือที่เรียกว่า สมมติฐานทางเลือก เป็นสมมติฐานที่กำหนดขึ้นมาเพื่อรองรับการตัดสินใจยอมรับ (accept) หรือปฏิเสธ (reject) สมมติฐานหลัก กล่าวคือ ถ้ามีการยอมรับสมมติ-ฐานหลักก็จะปฏิเสธสมมติฐานรอง แต่ถ้าปฏิเสธสมมติฐานหลักก็จะยอมรับสมมติฐานรอง ดังนั้นสมมติฐานรองจะต้องกำหนดให้ตรงกันข้ามกับสมมติฐานหลักเสมอ เช่น $\mu \neq 10,000$

การกำหนดสมมติฐานทางสถิติจะนำไปสู่วิธีการทดสอบซึ่งมี 2 แบบดังนี้

ก. **การทดสอบแบบทางเดียว (One-Tail Test)**

เป็นวิธีการทดสอบสมมติฐานที่กำหนดสมมติฐานรองไว้ในรูปของค่าพารามิเตอร์มากกว่าหรือน้อยกว่าค่าใดค่าหนึ่ง จะเป็นการทดสอบแบบมีทิศทาง ใช้ในกรณีที่ต้องการผลสรุปของการวิจัยในด้านใดด้านหนึ่งโดยเฉพาะ

ข. **การทดสอบแบบสองทาง (Two-Tail Test)**

เป็นวิธีการทดสอบสมมติฐานในรูปของค่าพารามิเตอร์ไม่แตกต่างกับค่าใดค่าหนึ่ง เป็นการทดสอบที่ไม่มีทิศทาง คือ ไม่สามารถสรุปได้ว่าค่าพารามิเตอร์มากกว่าหรือน้อยกว่าค่าคงที่

ขั้นที่ 2 กำหนดความคาดเคลื่อน ($\propto$) ในการทดสอบ

การทดสอบสมมติฐานเป็นการทดสอบว่าจะยอมรับสมมติฐานนี้หรือปฏิเสธสมมติฐาน สมมติฐานที่ถูกทดสอบคือสมมติฐานหลัก การยอมรับหรือปฏิเสธสมมติฐานจะไม่พิจารณาว่าค่าสถิติเช่น x จะต้องมีค่าเท่ากับค่าพารามิเตอร์ μ จึงจะยอมรับสมมติฐานหลัก (H_o: $\mu = 100$) เพราะ x ไม่จำเป็นต้องคำนวณได้เท่ากับ 100 แต่จะกำหนดเป็นช่วง เช่น อาจจะกำหนดไว้ว่า ถ้า x อยู่ระหว่าง 90 ถึง 110 จะยอมรับสมมติฐานหลัก ซึ่งช่วงดังกล่าวนี้คือ ช่วง $90 < x < 110$ จะเรียกว่าช่วงของการยอมรับ(acception region) ช่วงที่ x อยู่นอกเหนือช่วงดังกล่าวคือ $x < 90$ หรือ $x > 110$ จะเป็นช่วงที่ปฏิเสธสมมติฐานหรือจะเรียกว่าช่วงของการปฏิเสธ (rejection region) ความน่าจะเป็นที่จะเกิดเหตุการณ์ปฏิเสธ เรียกว่าความคาดเคลื่อน ($\propto$) ค่า $\propto$ นำไปใช้เพื่อสร้างขอบเขตในการปฏิเสธสมมติฐาน การกำหนด $\propto$ สูงหรือต่ำนั้นจะมีผลต่อการทดสอบสมมติฐาน ถ้ากำหนด $\propto$ สูง โอกาสที่จะปฏิเสธสมมติฐานหลักจะมาก ถ้ากำหนด $\propto$ ต่ำ โอกาสที่จะปฏิเสธสมมติฐานหลักจะน้อย การสรุปผลทุกครั้งจะต้องระบุด้วยว่าใช้ค่า $\propto$ เท่าไร ในการสรุปผลที่ใช้ในการสร้างขอบเขตของการปฏิเสธด้วยค่า $\propto$ นี้ เรียกว่าระดับนัยสำคัญ (Level of Significance) เช่น สมมติฐาน H_o: $\mu = 100$

ถ้ายอมรับสมมติฐาน คือ ค่าเฉลี่ยที่ไม่แตกต่างจาก 100 ที่ระดับนัยสำคัญ 0.05
หรือสมมติฐานหลักไม่มีนัยสำคัญที่ระดับ 0.05

ถ้าปฏิเสธสมมติฐาน คือ ค่าเฉลี่ยแตกต่างจาก 100 ที่ระดับนัยสำคัญ 0.05
หรือสมมติฐานหลักมีนัยสำคัญที่ระดับ 0.05

<u>ขั้นที่ 3 เลือกตัวสถิติที่เหมาะสม</u>

เป็นขั้นตอนที่เลือกตัวสถิติที่จะใช้ในทดสอบอย่างถูกต้องและเหมาะสม เพราะการทดสอบหนึ่งๆ สามารถเลือกตัวสถิติได้หลายอย่าง แต่ละอย่างมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน
ตัวสถิติที่ใช้มี 4 ชนิดคือ

- **Z-test (Standard Normal Distribution)**

ใช้ในการทดสอบสมมติฐานสำหรับกลุ่มตัวอย่างที่ได้มาจากประชากรที่มีการแจกแจงแบบปกติ

- **T-test**

ใช้ในการทดสอบสมมติฐานสำหรับกลุ่มตัวอย่างที่ได้มาจากประชากรที่มีการแจกแจงใกล้เคียงแบบปกติ จะใช้แทน Z-test เมื่อข้อมูลไม่เป็นไปตามข้อกำหนดของ Z-test

- **F-test**

ใช้ในการทดสอบสมมติฐานเกี่ยวกับความแปรปรวน (σ^2) และค่าเฉลี่ยสำหรับกลุ่มประชากรตั้งแต่ 2 กลุ่มขึ้นไป

- **X^2-test (Chi-square)**

ใช้ในการทดสอบสมมติฐานเกี่ยวกับความเป็นอิสระกันระหว่างคุณลักษณะของข้อมูลโดยใช้จำนวนหรือความถี่ของข้อมูล

<u>ขั้นที่ 4 สร้างขอบเขตการปฏิเสธสมมติฐาน</u>

เป็นการนำขอบเขตหรือระดับนัยสำคัญ (α) ที่กำหนดไว้ในขั้นที่ 2 พร้อมกับตัวสถิติที่เลือกไว้ในขั้นที่ 3 มาสร้างขอบเขตเพื่อใช้ในการทดสอบสมมติฐาน โดยปกติจะสร้างเขตปฏิเสธที่เรียกว่าเขตวิกฤต (critical region) การสร้างเขตวิกฤตินอกจากจะต้องอาศัยระดับนัยสำคัญและตัวสถิติแล้ว ยังขึ้นอยู่กับแบบของสมมติฐานที่กำหนดไว้ ซึ่งมี 2 แบบคือ

- **ขอบเขตสำหรับการทดสอบแบบทางเดียว**

ขอบเขตของการปฏิเสธ (Rejection Region) หรือเขตวิกฤติ (Critical Region) จะมีเพียงด้านเดียว ซึ่งอาจจะอยู่ด้านซ้ายหรือด้านขวา ขึ้นอยู่กับสมมติฐานรอง เมื่อพิจารณาในรูปของโค้งปกติของตัวสถิติ Z สำหรับการทดสอบค่าเฉลี่ยของพารามิเตอร์ μ จะเป็นดังนี้

ก. เขตปฏิเสธอยู่ด้านซ้าย

สำหรับสมมติฐาน

$H_o: \mu \geq \square$

$H_1: \mu < \square$

ข. เขตปฏิเสธอยู่ด้านขวา

สำหรับสมมติฐาน

$H_o: \mu \leq \square$

$H_1: \mu > \square$

เมื่อ $\square$ หมายถึง ค่าที่กำหนดขึ้นให้สอดคล้องกับสมมติฐานทางการวิจัย

- **ขอบเขตสำหรับการทดสอบแบบสองทาง**

ขอบเขตของการปฏิเสธหรือเขตวิกฤติจะมี 2 ด้านทั้งซ้ายและขวา ถ้ากำหนดในรูปความน่าจะเป็นหรือพื้นที่ใต้กราฟ พื้นที่ทั้งสองด้านจะเท่ากัน เช่น กำหนด $\propto$ เป็น 0.10 พื้นที่ที่จะปฏิเสธคือ 0.10 โดยแบ่งเป็น 2 ส่วน ($\propto/2$) คือ พื้นที่ปฏิเสธด้านซ้ายมือและขวามือต่างก็เป็น 0.05 เท่ากัน เมื่อพิจารณาในรูปของโค้งปกติโดยค่าสถิติ Z สำหรับทดสอบพารามิเตอร์ μ จะเป็นดังนี้

$H_o: \mu = \square$

$H_1: \mu \neq \square$

<u>ขั้นที่ 5 คำนวณตัวสถิติจากข้อมูลตัวอย่าง</u>

เป็นขั้นตอนที่นำเอาข้อมูลที่เก็บรวบรวมมาทำการคำนวณตามสูตรของตัวสถิติที่เลือกมา ซึ่งจะเรียกว่า ค่าที่ได้จากการคำนวณ

<u>ขั้นที่ 6 ตัดสินใจปฏิเสธ / ยอมรับสมมติฐาน</u>

เป็นการนำค่าสถิติที่คำนวณได้ไปเปรียบเทียบกับเขตวิกฤตที่กำหนดไว้ ถ้าตัวสถิติที่คำนวณได้ตกอยู่ในเขตปฏิเสธ จะปฏิเสธสมมติฐานหลัก และยอมรับสมมติฐานรอง แต่ถ้าสถิติตกอยู่ในช่วงยอมรับ จะยอมรับสมมติฐานหลัก และปฏิเสธสมมติฐานรอง

<u>ขั้นที่ 7 สรุปผล</u>

เป็นขั้นตอนสุดท้ายของการทดสอบสมมติฐาน ซึ่งจะได้ผลสรุปของสมมติฐานว่าเป็นไปตามที่คาดคะเนไว้หรือไม่ การสรุปผลจะต้องระบุความคาดเคลื่อนหรือระดับนัยสำคัญ ($\propto$) ไว้ในผลสรุปทุกครั้ง

2.5 การวิเคราะห์การถดถอย (Regression Analysis)

เป็นวิธีการทางสถิติที่ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปร 2 ประเภท โดยสามารถนำผลที่ได้จากการวิเคราะห์นี้ไปใช้พยากรณ์ค่าตัวแปรตัวหนึ่ง เมื่อค่าตัวแปรอีกตัวหนึ่งเปลี่ยนไป ตัวแปรที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าแล้วมีผลกระทบต่อตัวแปรอีกประเภทหนึ่งเรียกว่า ตัวแปรอิสระ (Independent Variable) มักจะใช้สัญลักษณ์ x หรือตัวแปรพยากรณ์ ส่วนตัวแปรที่มีการเปลี่ยนแปลงไปตามค่าของตัวแปรอิสระเรียกว่า ตัวแปรตาม (Dependent Variable) ใช้สัญลักษณ์ y หรือ ตัวแปรที่จะถูกพยากรณ์

<u>**วัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์ความถดถอย**</u>

1. เพื่อหาสมการการถดถอยที่ดีที่สุดที่ทำนายความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระกับตัวแปรตาม
2. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระกับตัวแปรตาม
3. ใช้ความสัมพันธ์ที่วิเคราะห์ได้มาประมาณค่าหรือพยากรณ์ตัวแปรตามจากตัวแปรอิสระ
4. เพื่อวัดความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการใช้สมการถดถอยพยากรณ์ค่าตัวแปรที่เราสนใจ

2.6 การวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้นโค้ง (Nonlinear Regression)

การถดถอยเชิงเส้นโค้ง จะมีความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระและตัวแปรตามเป็นเส้นโค้ง การวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้นโค้งจะใช้กระบวนการทำซ้ำ (Iteration Process) ในการประมาณค่าพารามิเตอร์ เพื่อให้กำลังสองของเศษเหลือ (Residual Sum Square) มีค่าน้อยที่สุด การคำนวณการถดถอยเชิงเส้นโค้งแบบง่ายที่สุด เริ่มจากการคำนวณสมการเชิงเส้นโค้งของตัวแปรอิสระ x 1 ตัว ซึ่งมีค่าพารามิเตอร์ β ค่าเดียว ดังนี้

$$y = f(x,\beta) \tag{2.6.1}$$

ในการคำนวณค่าคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (standard error) ของตัวพารามิเตอร์ โดยทั่วไปจะเขียนสมการในรูปเมทริกซ์

$$y = f(\mathbf{x},\beta) \tag{2.6.2}$$

observation **x** มี independent variable **k** ตัว

$$x = [x_1\ x_2 \ldots\ldots\ldots x_k] \tag{2.6.3}$$

มีพารามิเตอร์ p ตัว ;

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ . \\ . \\ . \\ \beta_p \end{bmatrix} \quad (2.6.4)$$

หาค่าประมาณของ β ด้วยค่า b โดยใช้ข้อมูลตัวอย่างของตัวแปร $y, x_1, x_2, \ldots, x_k$ โดยที่

$$b = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ . \\ . \\ .b_p \end{bmatrix} \quad (2.6.5)$$

หรือ

$$\hat{y} = f(x,b) \quad (2.6.6)$$

ดังนั้นค่าคลาดเคลื่อนในการประมาณค่า y ด้วย y คือ $y_i - y_i = e_i$ หรือเรียกว่า residual หรือ error โดยที่แต่ละค่า b_i ของเมทริกซ์ b จะเป็นค่าประมาณที่ดีที่สุด เมื่อได้ค่า Residual Sum Square (SSE) ต่ำสุด ดังสมการ

$$SSE = \Sigma[Y_i - \hat{y}_i]^2 = \Sigma[Y_i - f(x_i,b)]^2 \quad (2.6.7)$$

ในการหาค่าพารามิเตอร์ จะใช้วิธีมาร์ควอดท์ (Marquardt's Method) ในการวิเคราะห์แบบนอนลิเนียร์

2.7 วิธีมาร์ควอดท์ (Marquardt's Method)

วิธีมาร์ควอดท์เป็นวิธีหาค่าพารามิเตอร์ของสมการเชิงเส้นโค้ง จะเริ่มต้นด้วยค่าแรก (starting value , b(0)) เป็นค่าเริ่มต้นของการประมาณค่าพารามิเตอร์ในขั้นต่อไป โดยใช้สูตรดังต่อไปนี้

$$b^{(m+1)} = b^{(m)} + (D^{(m)T} D^{(m)} + \lambda I)^{-1} D^{(m)T} e^{(m)} \quad (2.7.1)$$

เมื่อ λ = adjustable parameter

I = เมทริกซ์เอกลักษณ์ ($p \times p$ identity matrix)

ถ้า $\lambda = 0$;

$$\begin{aligned} b^{(m+1)} &= b^{(m)} + (D^{(m)T} D^{(m)} + 0\, I)^{-1} D^{(m)T} e^{(m)} \\ &= b^{(m)} + (D^{(m)T} D^{(m)})^{-1} D^{(m)T} e^{(m)} \end{aligned} \tag{2.7.2}$$

ถ้า λ มีค่ามากๆ ;

$$D^{(m)T} D^{(m)} + \lambda\, I \approx \lambda\, I \tag{2.7.3}$$

ดังนั้น

$$b^{(m+1)} \approx b^{(m)} + (\lambda\, I)^{-1} D^{(m)T} e^{(m)} \tag{2.7.4}$$

เนื่องจากในเมทริกซ์เอกลักษณ์ ; $I = I^{-1}$ ดังนั้น

$$b^{(m+1)} = b^{(m)} + (\frac{1}{\lambda}) D^{(m)T} e^{(m)} \tag{2.7.5}$$

ขั้นตอนการทำ

1) ในขั้นตอนแรก ($m = 0^{th}$ step) เลือกค่าแรก $b^{(0)}$ ในการประมาณค่าพารามิเตอร์ β แต่ละตัว (β_1 , β_2 ,……, β_p) โดยการกำหนดค่า λ ประมาณ 10^{-8}
2) ในขั้นตอนต่อไป ($(m+1)^{th}$ step) ใช้สมการ (2.7.1) ประมาณค่าพารามิเตอร์ชุดใหม่ และคำนวณค่ากำลังสองเฉลี่ยของเศษเหลือ (Residual Sum Square) จากสมการ (2.6.7)
3) ถ้าได้ค่า $SSE^{(m+1)} \geq SSE^{(m)}$ แสดงว่าผลลัพธ์การประมาณค่าพารามิเตอร์ยังไม่ดี ให้เพิ่มค่า λ ขึ้นทีละ 10 จากนั้นทำขั้นตอนที่ 2 อีกครั้ง
4) ถ้าได้ค่า $SSE^{(m+1)} < SSE^{(m)}$ นั่นคือกระบวนการทำซ้ำลู่เข้าสู่ค่าวิกฤติที่ตั้งไว้ จะได้ค่าประมาณพารามิเตอร์ที่ต้องการ

2.8 ขั้นตอนในการคำนวณค่าพารามิเตอร์ในสมการเชิงเส้นโค้ง

(Steps in Calculating Parameters for a Nonlinear Equation)

1) กำหนดตัวพารามิเตอร์ B0 , B1 , ... , B9
2) ประมาณค่าเริ่มต้นของพารามิเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้นโค้ง โดยพิจารณาจากสมการและข้อมูลที่มี ซึ่งค่าเริ่มต้นไม่จำเป็นต้องเป็นค่าที่ถูกต้อง แต่ต้องเป็นการประมาณค่าที่เหมาะสม ถ้าเลือกค่าเริ่มต้นไม่เหมาะสมจะใช้เวลาคำนวณมากกว่าเดิมและอาจจะไม่สามารถคำนวณเข้าสู่คำตอบสุดท้ายได้
3) หลังจากที่ใส่ค่าเริ่มต้นแล้ว โปรแกรมจะเริ่มคำนวณค่าพารามิเตอร์ โดยใช้กระบวนการทำซ้ำที่จะให้ค่าลู่เข้าสู่คำตอบสุดท้าย

2.9 กระบวนการทำซ้ำ (Iteration)

มีวิธีการดังนี้

1) คำนวณสมการที่คาดว่าจะเป็น จากข้อมูลที่มีและค่าเริ่มต้นของพารามิเตอร์ที่กำหนด
2) ในแต่ละครั้งของกระบวนการทำซ้ำ โปรแกรมจะแทนค่าใหม่ที่ถูกต้องมากกว่าในสมการ และคำนวณอีกครั้ง จะได้สมการที่ซึ่งค่าพารามิเตอร์จะเข้าใกล้คำตอบสุดท้าย
3) กระบวนการทำซ้ำจะทำต่อเนื่องไปจนกระทั่งผลต่างระหว่างกำลังสองเฉลี่ยของเศษเหลือ 2 ค่าสุดท้ายไม่เปลี่ยน หรือถึงเขตวิกฤต โดยที่ SPSS กำหนดค่ากำลังสองเฉลี่ยของเศษเหลือเท่ากับ 10^{-8} (SSCON = 1.000E - 08) เป็นค่าที่ให้กระบวนการทำซ้ำหยุด
4) เมื่อกระบวนการทำซ้ำเสร็จสมบูรณ์ จะได้ค่าพารามิเตอร์ และค่าพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จะได้สมการที่ประมาณไว้

2.10 การทดสอบความเหมาะสมของสมการความถดถอยเชิงเส้นโค้ง

(Hypothesis Testing in Nonlinear Regression)

การทดสอบความเหมาะสมของสมการความถดถอยว่าเป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระกับตัวแปรตามจริงหรือไม่ ต้องทดสอบสมมติฐาน โดยสถิติที่ใช้ในการทดสอบคือ

1) F-test จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนแบบทางเดียว (1-way ANOVA)

ทดสอบสมมติฐาน

H_o : B0 = B1 = B2 = B3 = B4 = B5 = B6 = B7 = B8 = B9 = 0 หรือตัวแปรตามไม่มีความสัมพันธ์กับตัวแปรอิสระ

H_1 : $Bi \neq Bj$ อย่างน้อย 1 ค่า , i = 1,2,...,9

ค่าสถิติ F คำนวณจาก

$$F = \frac{MSR}{MSE} \quad (2.10.1)$$

เมื่อ

$$MSR = \frac{SSR}{DF_R} = \frac{SSR}{k} \quad (2.10.2)$$

การศึกษาการวิเคราะห์แปรปรวนแบบทางเดียว ผลบวกกำลังสองรวม (Total Sum Square) จะแยกความเบี่ยงเบนของตัวแปรตาม y ออกเป็น 2 ส่วน คือ ผลบวกกำลังสองของค่าพยากรณ์ (Regression Sum Square) คือ ส่วนที่เป็นความเบี่ยงเบนอันเนื่องมาจากการถดถอย หรือเป็นค่าเบี่ยงเบนที่เกิดจากอิทธิพลของตัวแปรอิสระ x และ ส่วนที่เป็นค่าเบี่ยงเบนที่ไม่ใช่เป็นผลสืบเนื่องมาจากความแปรปรวนของตัวแปรอิสระ x ซึ่งเขียนได้ดังนี้

$$SST = SSR + SSE \quad (2.10.3)$$

ตารางที่ 1 การวิเคราะห์ความแปรปรวน (ANOVA)

แหล่งแปรปรวน	ค่าองศาอิสระ (DF)	ผลบวกกำลังสอง (Sum of Square)	ผลบวกกำลังสองเฉลี่ย (Mean Square)	F
ความถดถอย (Regression)	k	SSR	MSR = SSR / k	MSR /MSE
ความคลาดเคลื่อน (Error) หรือ Residual	n-k	SSE	MSE = SSE / n-k	
ผลรวม (Total)	n	SST		

จะปฏิเสธ H_o ถ้า $F_{คำนวณ} > F_{1-\alpha}$ ที่องศาอิสระ k , n-k ที่ระดับนัยสำคัญ 0.05

2) สถิติทดสอบ t (t-test)

เป็นค่าสถิติที่ใช้ในการทดสอบสมมติฐานเกี่ยวกับค่าพารามิเตอร์ Bi และค่าคงที่ B0 สำหรับทดสอบสมมติฐาน

H_o : Bi = 0 , i = 0 , 1 , 2 ,...9

H_1 : Bi $\neq$ 0 , i = 0 , 1 , 2 ,...9

จะปฏิเสธ H_o ถ้า $|t_{คำนวณ}| > t_{1-\alpha/2}$ ที่องศาอิสระ k ที่ระดับนัยสำคัญ 0.05

2.11 การเกิดปัญหามัลติโคลิเนียริตี้ (Multicollinearity)

ปัญหามัลติโคลิเนียริตี้ คือ การที่ตัวแปรอิสระมีความสัมพันธ์กันเอง จะทำให้

1. ผลการทดสอบ F และ t ขัดแย้งกัน
2. ทำให้ค่าพารามิเตอร์ เปลี่ยนไปเมื่อมีตัวแปรอิสระในสมการเพิ่มขึ้น
3. ทำให้ค่าพารามิเตอร์มีเครื่องหมายตรงข้ามกับที่ควรจะเป็น
4. ความผิดพลาดในการพยากรณ์เพิ่มขึ้น