

CHARAKTERIZACE HYDROXYLEM KONČENÝCH POLYBUTADIENŮ KAPALINOVOU CHROMATOGRAPHIÍ

JINDŘICH PULDA A ALENA REISSOVÁ

*Výzkumný ústav syntetického kaučuku, Kaučuk, a.s., Wichterleho 810, 278 52 Kralupy nad Vltavou
e-mail: puldaj@kaučuk.cz*

Došlo dne 14.IV.1999

Klíčová slova: hydroxylem končený polybutadien, gelová permeační chromatografie, kapalinová adsorpční chromatografie, kritický bod adsorpce

Úvod

Hydroxylem končené nízkomolekulární polybutadieny (kapalné kaučuky) jsou polymery s širokým uplatněním např. jako adhesiva, pojiva, tmely nebo při výrobě prepolymerů pro polyurethanové aplikace v průmyslovém měřítku. Tyto polybutadieny jsou průmyslově syntetizovány radikálovou nebo aniontovou polymerací. Při aniontovém polymeračním procesu vzniká převážně lineární polymer s úzkou distribucí molárních hmotností a s průměrnou funkčností, tj. počtem hydroxylových skupin v molekule, blízkou hodnotě 2. V důsledku nežádoucí deaktivace „živých“ konců rostoucích řetězců však vznikají v určité míře i makromolekuly bezfunkční a jednofunkční¹². Při radikálovém procesu má polymer naopak širší distribuci molárních hmotností a průměrná funkčnost dosahuje hodnoty vyšší než 2 (cit.^{2,4}). Příčinou vyšší hodnoty funkčnosti jsou větvičí reakce na polymerním řetězci v průběhu polymerace. Jelikož počet větvi je úměrný velikosti makromolekuly, roste funkčnost radikálově připraveného polybutadienu s molární hmotností. Distribuce funkčnosti hydroxylem končených polybutadienů společně s distribucí molárních hmotností významně ovlivňují zpracovatelské charakteristiky a vlastnosti konečných produktů⁵⁻⁷, např. elastomerních polyurethanů. Bezfunkční molekuly polybutadienu nepřispívají k tvorbě sítě, molekuly jednofunkční ukončují rostoucí řetězec a molekuly dvojfunkční prodlužují rostoucí řetězec. Třífunkční a vícefunkční molekuly jsou klasifikovány jako síťovadla.

Pro charakterizaci funkčnosti a molární hmotnosti je možno použít řadu analytických postupů, které poskytují průměrné hodnoty (osmometrie v parní fázi pro stanovení číselného průměru molárních hmotností⁸, acetylace pro stanovení obsahu hydroxylových skupin⁹). Pro stanovení distribuce molárních hmotností a funkčnosti včetně jejich různých průměrů se vedle některých nových postupů, mezi které patří např. hmotnostní spektrometrie MALDI-TOF-MS (cit.¹⁰), se používá kapalinová chromatografie (obecně HPLC), a to jednak v objemově vylučovacím módu (gelová permeační chromatografie, GPC, jinak označovaná též SEC) pro stanovení distribuce molárních hmotností, jednak v adsorpčním módu pro stanovení distribuce funkčnosti. Metoda GPC byla použita i pro stanovení závislosti průměrné funkčnosti na molární hmotnosti polymeru. Hydroxylové skupiny byly nejprve derivatizo-

vány činidlem silně absorbujícím v oblasti UV spektra a poté byl modifikovaný polymer analyzován. Závislost obsahu hydroxylových skupin na molární hmotnosti^{9,11,12} byla poté získána kombinovaným vyhodnocením chromatogramů z refraktometrického a UV detektoru. Metodou GPC ovšem není možno určit skutečnou distribuci funkčnosti, protože v úzkém intervalu retenčních časů se mohou nacházet makromolekuly s různým lze počtem funkčních skupin. Takto naměřené hodnoty jsou pouze průměry funkčností v jednotlivých bodech křivky chromatogramu. Skutečná distribuce funkčnosti, která je určena rozdělením jednotlivých makromolekul mezi frakce s různým počtem hydroxylových skupin, může být stanovena metodou adsorpční kapalinové chromatografie na normální fázi (NP-HPLC). Hydroxylem končený polybutadien resp. polyisopren lze rozdělit podle počtů funkčních skupin na silikagelové stacionární fázi¹³ nebo na silikagelové fázi modifikované aminopropylolyví skupinami^{14,15}. Vzhledem k tomu, že separace na těchto stacionárních fázích závisí silně na experimentálních podmínkách (porozita částic stacionární fáze, teplota, složení mobilní fáze) i na analyzovaném vzorku (molární hmotnost), nabízí se možnost využití tzv. chromatografie v kritickém bodu adsorpce, kdy v některých případech nezávisí dělení na molární hmotnosti, ale pouze na heterogenitách v makromolekule, v tomto případě na hydroxylových skupinách. Chromatografii v kritickém bodu adsorpce, což jsou podmínky odpovídající přesně přechodu mezi objemově-vylučovacím módem a adsorpčním módem, kdy entalpické efekty jsou vyrovnány efekty entropickými, byla věnována řada publikací^{15,18}, včetně rozsáhlého teoretického rozboru zaměřeného na telechelické oligomery¹⁹.

Charakterizace hydroxylem končených polybutadienů popsaná v této práci využívá klasickou GPC chromatografii s univerzální kalibrací²⁰, adsorpční kapalinovou chromatografii na aminopropylem modifikovaném silikagelu s výhodným využitím kritického bodu adsorpce a vypařovací detektor jako možnou alternativu k refraktometrickému detektoru pro stanovení distribuce funkčnosti. Celkový průměrný obsah hydroxylových skupin je stanoven acetylační metodou.

Experimentální část

Chemikálie

Acetanhydrid č., ethylacetát č. a pyridin č. byly získány od Lachemy Neratovice. Tetrahydrofuran, n-heptan, dioxan (vše kvalita HPLC), sirouhlík (kvalita UV) a kyselina *p*-toluensulfonová pocházely od firmy Fluka Chemika, methanol od firmy Abichem (Rakousko) a hydroxid draselný od firmy Penta Chrudim.

Vzorky polybutadienu bez koncových skupin (označení LB) i s koncovými hydroxylovými skupinami (označení LBH) byly vyrobeny aniontovou polymerací ve Výzkumném ústavu syntetického kaučuku, Kaučuk, a.s. Způsob polymerace LBH polybutadienů vedl k tvorbě sekundárních koncových hydroxylových skupin.

Gelová permeační chromatografie

Distribuce a průměry molárních hmotností byly měřeny na chromatografu skládajícím se z čerpadla 600E, nástřikového

ventilu U6K, dvou sériově zapojených kolon HR4E umístěných v teplotním boxu při 30 °C, refraktometrického detektoru W410 a datastanice s chromatografickým manažerem Millennium³² (vše Waters). Jako mobilní fáze byl použit čerstvě destilovaný tetrahydrofuran (THF) o průtoku 1 ml.min⁻¹. Koncentrace vzorku v nástříku byla 1,5 mg.ml⁻¹ THF, množství nástříku 100 µl. Kalibrace kolon byla provedena pomocí polystyrenových standardů s úzkou distribucí a výpočet skutečné distribuce analyzovaných polybutadienů pomocí univerzální kalibrace s použitím Markových-Houwinkových konstant (norma ASTM D 3593) zvolených podle mikrostruktury polybutadienu. Kalibrační křivka byla popsána polynomem 3. stupně.

Stanovení hydroxylových skupin acetylací

Ke 2 g polybutadienu v 250 ml Erlenmeyerově baňce bylo přidáno 5 ml acetylační směsi připravené rozpuštěním 2,4 g kyseliny *p*-toluensulfonové v 60 ml ethylacetátu a 8,5 ml acetanhydridu. Baňka byla po uzavření zahřívána v sušárně po dobu 30 min. při teplotě 50 °C za občasného protřepání. Poté byly ke směsi přidány 2 ml destilované vody a po protřepání 5 ml směsi pyridin-voda (1:1). Přídavkem 25 ml chloroformu byl vysrážený polymer převeden do roztoku a titrován na fenolftalein methanolvým roztokem hydroxidu draselného o koncentraci 0,2 mol.l⁻¹. Obsah hydroxylových skupin (mmol OH/g vzorku) byl vypočítán z rozdílů spotřeby titračního roztoku na slepý pokus a na vzorek vynásobeného molární koncentrací titračního činidla a faktorem titračního roztoku a děleného hmotností vzorku v gramech.

Stanovení mikrostruktury polybutadienu

Mikrostruktura byla stanovena na infračerveném spektrofotometru Nicolet Magna 550 pomocí poměrů intenzit absorbančních pásů při vlnočtu 730 cm⁻¹ (1,4 *cis* struktura), 910 cm⁻¹ (1,2 struktura) a 970 cm⁻¹ (1,4 *trans* struktura). Absorbanční spektrum bylo měřeno na jednoprocenním roztoku polybutadienu v sirouhlíku.

Kapalinová adsorpční chromatografie

Pro stanovení distribuce funkčnosti byla použita sestava gradientového čerpadla P200 (TSP), nástříkového ventilu Rheodyne 7125 s dávkovací smýčkou 20 µl, kovové kolony (250 x 4 mm) s náplní Nucleosil 1000-NH₂ o velikosti částic 7 µm (Watrex) umístěné v tepelném boxu (60 °C) a detektorů: refraktometrického W410 (Waters) nebo vypařovacího PL EMD 960 (Polymer Laboratories). Průtok inertního plynu (dusíku) na vypařovací detektoru byl nastaven na 5 l.min⁻¹ a teplota vypařování na 60 °C. Jako mobilní fáze byla použita směs 2,7 % obj. dioxanu v n-heptanu o průtoku 1 ml.min⁻¹. Do chromatografu bylo dávkováno 20 µl roztoku polymeru v mobilní fázi o koncentraci 2 % hmot. Ke sběru dat a vyhodnocení byl použit chromatografický software CW verze 1.6 (Data Apex). Odezvové faktory detektorů v závislosti na koncentraci byly měřeny pomocí nástříků roztoků vzorku LBH 2 o koncentraci 2,5 až 55,0 mg.ml⁻¹ a množství 10 µl.

Stanovení kritického bodu adsorpce

Pro zjištění podmínek odpovídajících kritickému bodu adsorpce byla zvolena metoda grafického vynášení závislosti retenčního času vzorků polybutadienů o třech různých molárních hmotnostech bez hydroxylových skupin proti složení mobilní fáze²¹. Složení mobilní fáze, ve kterém dochází k průtnutí všech tří křivek sledované závislosti odpovídá kritickým podmínkám adsorpce. K měření byly použity vzorky LB 1, LB 2 a LB 3 (viz tabulka I), které byly dávkovány v množství 10 µl a koncentraci 20 mg.ml⁻¹. Ostatní experimentální podmínky jsou uvedeny v kapitole Kapalinová adsorpční chromatografie.

Tabulka I

Průměry molárních hmotností, polydisperzita a obsah hydroxylových skupin vzorků LB a LBH (podmínky a postupy viz Experimentální část)

Vzorek	M_n [g.mol ⁻¹]	M_w [g.mol ⁻¹]	M_w/M_n	CoH [mmol OH/g]
LB 1	2 060	2 310	1,12	-
LB 2	8 790	9 370	1,07	-
LB 3	27 420	30 460	1,11	-
LBH	1 1 510	1 720	1,14	1,189
LBH	2 5 300	6 220	1,17	0,315
LBH	3 10 230	11 890	1,16	0,185
LBH	4 18 890	22 550	1,19	0,090

Výsledky a diskuse

Mikrostruktura, obsah hydroxylových skupin a distribuce molárních hmotností

Přibližná mikrostruktura všech měřených vzorků polybutadienu byla následující: 1,4 *cis* = 15 %, 1,4 *trans* = 25 %, 1,2 = 60 %. Pro polybutadien s touto mikrostrukturou byly zvoleny konstanty Markovy-Houwinkovy rovnice: $K_{PB} = 4,03 \times 10^{-4}$ dl.g⁻¹, $\alpha_{PB} = 0,693$, pro polystyren: $K_{PS} = 1,25 \times 10^{-4}$ dl.g⁻¹, $\alpha_{PS} = 0,713$ (viz norma ASTM D 3593). Průměry molárních hmotností (M_n - číselný průměr, M_w - hmotnostní průměr) jejich poměr a celkový obsah hydroxylových skupin COH stanovený acetylací jsou uvedeny v tabulce I. Na obr. 1 jsou diferenciální distribuční křivky molárních hmotností.

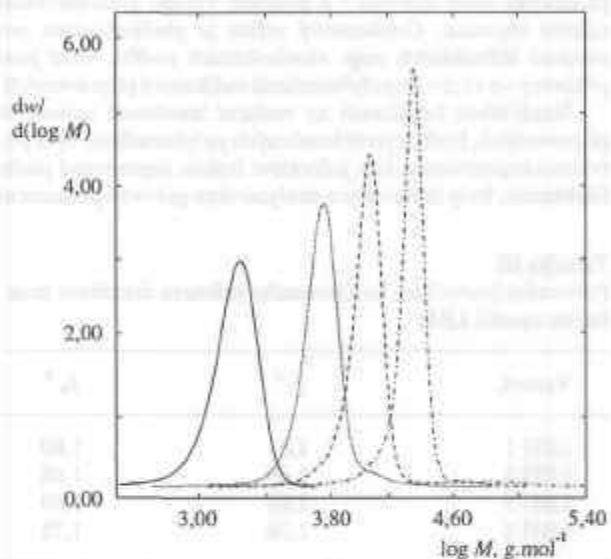
Kritický bod adsorpce

Na obr. 2 je znázorněno stanovení kritického bodu adsorpce při použití vzorků polybutadienů s třemi rozdílnými molárními hmotnostmi. Nalezená hodnota složení mobilní fáze je 2,7 % obj. dioxanu a 97,3 % obj. n-heptanu. Při tomto složení není eluční doba nefunkcionalizovaného polybutadienu závislá na molární hmotnosti v širokém intervalu hodnot. Vyšší teplota separace byla zvolena pro dosažení nízkých elučních dob jednofunkčních a dvojfunkčních frakcí (viz dále). Orientačními experimenty bylo rovněž potvrzeno, že složení mobilní fáze odpovídající kritickému bodu adsorpce

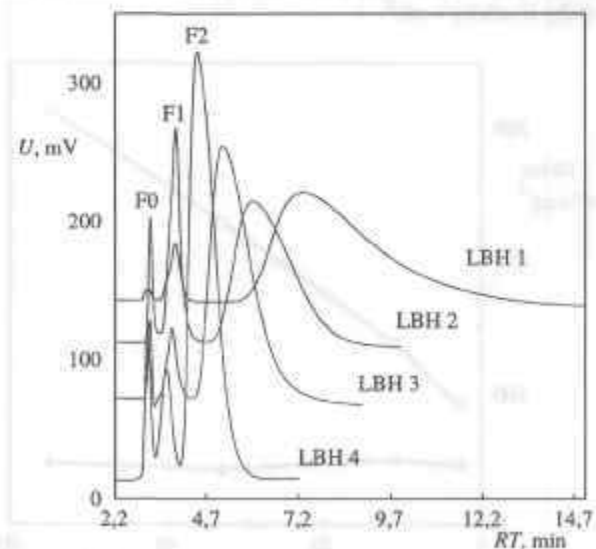
značně závisí především na teplotě kolony, stacionární fázi (výrobce, porozita částic) a kvalitě složek mobilní fáze²¹.

Distribuce funkčnosti

Chromatogramy NP-HPLC funkcionalizovaných vzorků LBH jsou znázorněny na obr. 3 (refraktometrický detektor) a obr. 4 (vypařovací detektor). Z těchto záznamů je patrné, že experimentálně stanovený kritický bod adsorpce zajistí separaci složek podle funkčnosti až na základní čáru chromatogramu a kompletní doba analýzy pro vzorky s různými molárními hmotnostmi odpovídá běžným analýzám v kapalinové chro-



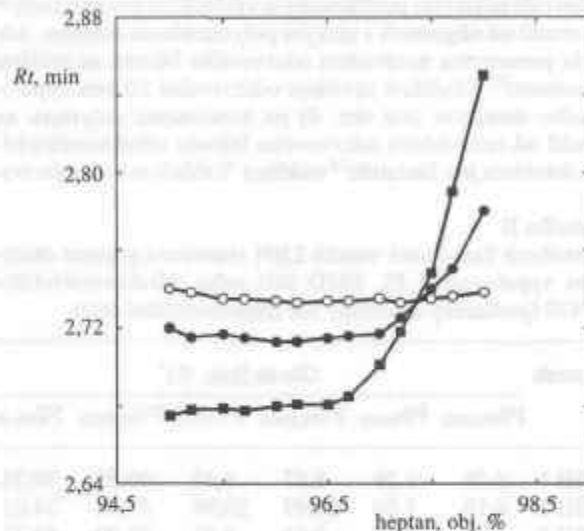
Obr. 1. Diferenciální distribuce molárích hmotností hydroxylem končeným polybutadienů LBH; — LBH1, LBH2, — LBH3, — LBH4



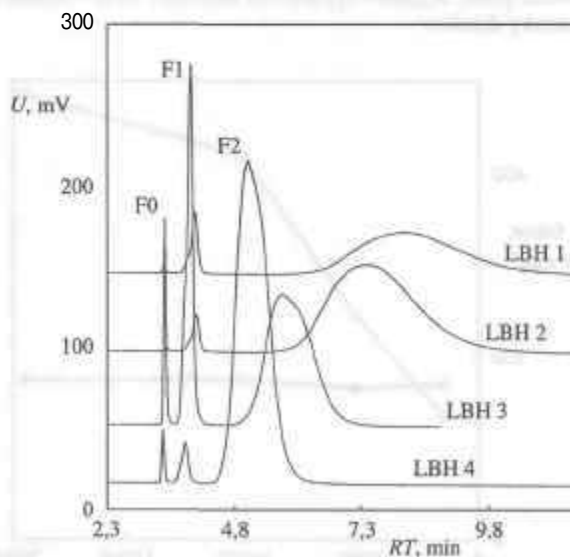
Obr. 3. Chromatogramy funkcionalizovaných vzorků LBH - refraktometrický detektor; F0, F1 a F2 označují bezfunkční, jednofunkční a dvojfunkční podíl; uvedené pořadí odpovídá pořadí píků na chromatogramu

matografie. Přiřazení funkčnosti jednotlivým píků na chromatogramech vychází z analýz nefunkcionalizovaných vzorků (bezfunkční podíl) a z růstu retenčního času s počtem hydroxylových skupin v makromolekule (jednofunkční a dvojfunkční podíl)¹⁴. Z obrázků je rovněž zřejmá závislost retenčního času jednofunkčního a především dvojfunkčního podílu na molární hmotnosti, což odpovídá teoretickým předpokladům pro použitou stacionární náplň kolony, tj. o velikosti pórů 100 nm (cit.¹⁹).

V tabulce II je uvedena distribuce funkčnosti ve formě hmotnostních zlomků jednotlivých funkcionalizovaných podílů. Tyto hmotnostní zlomky byly odečteny z chromatogramů



Obr. 2. Stanovení kritického bodu adsorpce v mobilní fázi heptan - dioxan na koloně s náplní Nucleosil 1000-NH₂ pomocí tří vzorků LB o různých hodnotách průměrů M_n ; závislost retenčního času R_T na složení mobilní fáze; ○ $M_n = 2060$, • $M_n = 8790$, • $M_n = 27420$



Obr. 4. Chromatogramy funkcionalizovaných vzorků LBH - vypařovací detektor; F0, F1 a F2 označují bezfunkční, jednofunkční a dvojfunkční podíl; uvedené pořadí odpovídá pořadí píků na chromatogramu

jako plochy píků náležejících jednotlivým funkčnostem vztažené k celkové ploše chromatogramu. Při tomto postupu se předpokládá nepřítomnost podílů s funkčností 3 a více (tyto frakce by zůstaly adsorbovány na stacionární fázi v koloně), nezávislost odezvového faktoru detektoru na koncentraci a nezávislost funkčnosti na molární hmotnosti, resp. nezávislost odezvového faktoru detektoru na molární hmotnosti.

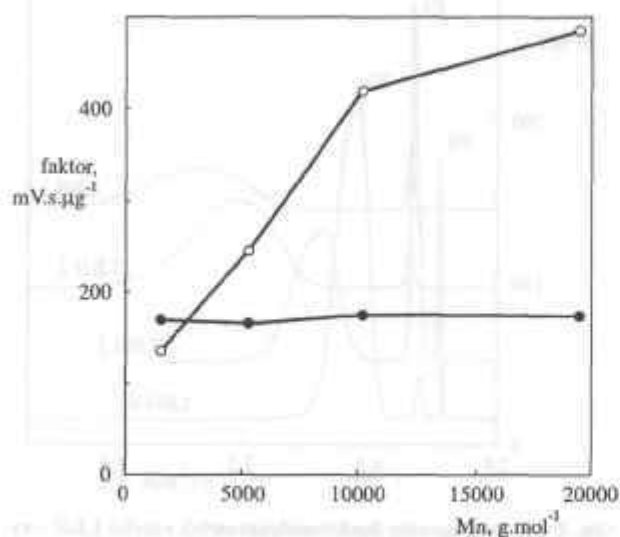
Odezvové faktory pro jednotlivé detektory jsou uvedeny na obr. 5, z kterého je patrná nezávislost odezvového faktoru refraktometrického detektoru a naopak výrazná závislost odezvového faktoru vypařovacího detektoru na číselném průměru molárních hmotností polybutadienu. Tato silná závislost odpovídá některým publikovaným výsledkům pro polymery²² na rozdíl od oligomerů s nízkým polymeračním stupněm, kde byla pozorována nezávislost odezvového faktoru na molární hmotnosti²³. Obdobně závislost odezvového faktoru vypařovacího detektoru (viz obr. 6) na koncentraci polymeru na rozdíl od nezávislosti odezvového faktoru refraktometrického detektoru je v literatuře²² uváděna. Vzhledem k různým tva-

Tabulka II

Distribuce funkčnosti vzorků LBH stanovená pomocí detektoru vypařovacího PL EMD 960 nebo refraktometrického W410 (podmínky a postupy viz Experimentální část)

Vzorek	Obsah [hm. %] ^a					
	F0 _{PLEMD}	F0 _{W410}	F1 _{PLEMD}	F1 _{W410}	F2 _{PLEMD}	F2 _{W410}
LBH 1	0,58	1,29	8,87	8,45	90,55	90,26
LBH 2	6,10	5,00	26,49	20,98	67,41	74,02
LBH 3	1,33	2,66	2,58	8,07	96,09	89,27
LBH 4	5,37	7,07	4,12	9,78	90,51	83,15

^a F0 – bezfunkční podíl, F1 – jednofunkční podíl, F2 – dvojfunkční podíl, PLEMD – vypařovací detektor, W410 – refraktometrický detektor



Obr. 5. Závislost odezvového faktoru vypařovacího (PLEMD) a refraktometrického (RI) detektoru na mol. hmotnosti polymeru; ○ PL EMD, ● RI

rům píků v závislosti na molární hmotnosti polymerní frakce (obr. 4 a 5) dochází navíc ke kombinaci vlivů molární hmotnosti a koncentrace. Výsledky tak ukazují na nutnost pečlivé kalibrace odezvy vypařovacího detektoru v závislosti na koncentraci polymeru i na molární hmotnosti. Hodnoty funkčnosti z chromatogramů zaznamenaných vypařovacím detektorem PL EMD a vypočítané za předpokladu nezávislosti odezvového faktoru detektoru na koncentraci (tabulka II) jsou tak zatíženy značnou chybou. Přestože využití vypařovacího detektoru při analýzách oligomerů a polymerů je komplikováno požadavkem dvojnásobné kalibrace, je tento detektor alternativou k refraktometrickému detektoru. Jeho výhodami jsou především vyšší citlivost²² a možnost využití gradientového režimu separace. Gradientový režim je předpokladem pro separaci třífunkčních resp. vícefunkčních podílů, které jsou přítomny ve vzorcích polybutadienů radikálově připravených.

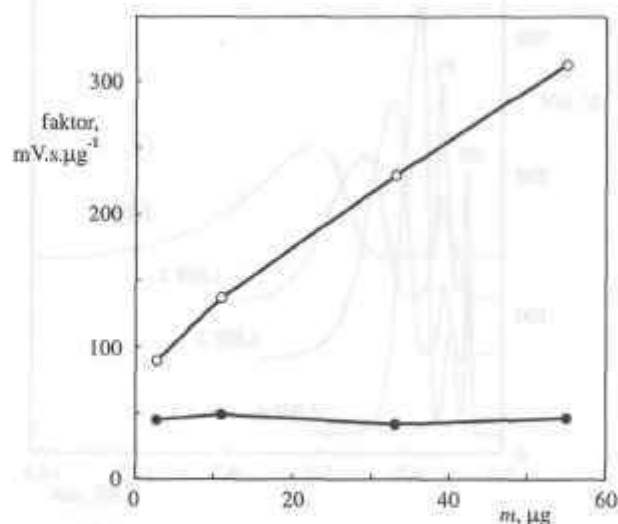
Nezávislost funkčnosti na molární hmotnosti aniontově připravených, hydroxylem končených polybutadienů byla potvrzena experimenty, kdy jednotlivé frakce, separované podle funkčnosti, byly izolovány a analyzovány gelovou permeační

Tabulka III

Porovnání číselného a hmotnostního průměru distribuce funkčnosti vzorků LBH

Vzorek	f_n^a	f_w^b
LBH 1	1,81	1,80
LBH 2	1,69	1,68
LBH 3	1,88	1,89
LBH 4	1,76	1,75

^a Číselný průměr distribuce funkčnosti vypočítaný ze vztahu $f_n = M_n \cdot COH$, ^b hmotnostní průměr distribuce funkčnosti vypočítaný ze vztahu $f_w = (F1.1 + F2.2)$; F1, F2 viz tabulka II. Oba vztahy uvedeny v cit.⁹



Obr. 6. Závislost odezvového faktoru vypařovacího (PLEMD) a refraktometrického (RI) detektoru na množství polymeru (m) v nástřiku; ○ PL EMD, ● RI

chromatografií. Výsledkem byly shodné distribuce molárních hmotností (není uvedeno v této práci). Výsledky funkčnosti vypočítané z chromatogramů diferenciálního refraktometru tak lze považovat za správné.

Pro podepření správnosti použitých analytických postupů lze využít porovnání hodnot číselného a hmotnostního průměru distribuce funkčnosti f_n a f_w (cit.⁹). Vzhledem k tomu, že funkčnost u studovaných vzorků nezávisí na molární hmotnosti, měly by tyto hodnoty být teoreticky shodné. Podle výsledků v tabulce III, kdy rozdíly nepřesahují experimentální chybu (cca 2 %), je možno usoudit na shodu vypočítaných průměrů f_n a f_w . Tyto výsledky tak částečně podporují oprávněnost využití univerzální kalibrace, která v některých případech analýzy polymerů v nízkomolekulární oblasti selhává²⁴. Výsledky mohou být rovněž použity jako důkaz nepřítomnosti více než dvojfunkčních frakcí ve vzorcích LBH.

LITERATURA

- Muenker A. H., Hudson B. E.: *J. Macromol. Sci. Part A* 7, 1465 (1969).
- Ninan K. N., Balagangadharan V. P., Catherine K. B.: *Polymer* 32, 628 (1991).
- Baczek S. K., Anderson J. N., Adams H.E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 2269 (1975).
- Law R.D.: *J. Polym. Sci.* 9, 589 (1971).
- Varghese A., Scariah K. J., Bera S. C., Rama Rao M., Sastri K. S.: *Eur. Polym. J.* 32, 79 (1996).
- Ramarao M., Scariah K. J., Ravindran P. V., Chandrasekharan G., Alwan S., Sastr K. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 49, 435 (1993).
- Ono K., Shimada H., Nishimura T., Yamashita S., Okamoto H., Minoura Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 21, 3223 (1977).
- Takahashi M. F. K., Lima M., Polito W. L.: *Polym. Bull.* 38, 455 (1997).
- Bielsa R. O., Brandolini M. C., Akcelrud L., Meira G. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 2125 (1994).
- Montaudo G.: *Trends Polym. Sci.* 4, 81 (1996).
- Panicker S. S., Ninan N. N.: *Polym. Int.* 37, 255 (1995).
- Ninan K. N., Balagangadharan V. P., Ambikadevi K., Catherine K. B.: *Polym. Int.* 31, 255 (1993).
- Amato R., Marot G.: *J. Liq. Chromatogr.* 14, 79 (1991).
- Pokorný S., Janča J., Mrkvičková L., Turečková O., Trekoval J.: *J. Liq. Chromatogr.* 4, 1 (1981).
- Estrin J. I., Kasumova L. T.: *Zh. Fiz. Khim.* 68, 1784 (1994).
- Pasch H., Much H., Schulz G., Gorshkov A.: *LC-GC Int.* 5/2, 38 (1994).
- Philipsen H. J. A., Klumperman B., van Herk A. M., German A. L.: *J. Chromatogr. A* 727, 13 (1996).
- Berek D.: *Macromol. Symp.* 110, 33 (1996).
- Entelis S. G., Evreinov V. V., Gorshkov A. V.: *Adv. Polym. Sci.* 75, 131 (1986).
- Dawkins J. V., v knize: *Steric Exclusion Liquid Chromatography of Polymers* (Janča J., ed.), kap. 2. Marcel Dekker, New York 1984.
- Cools P. J. C. H., van Herk A. M., German A. L., Staal W.: *J. Liq. Chromatogr.* 17, 3133 (1994).
- Lew R., Barth H. G.: *9th Int. Symp. Polym. Anal. Charact., B1, Oxford, 1.-3.7.1996.*
- Bear G. R.: *J. Chromatogr.* 459, 91 (1988).
- Chance R. R., Baniukiewicz S. P., Mintz D., Ver Strate G., Hadjichristidis N.: *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 1, 3 (1995).

J. Pulda and A. Reissová (*Synthetic Rubber Research Institute, Kaučuk Inc., Kralupy nad Vltavou*): **Characterization of Hydroxy-Terminated Polybutadienes by Liquid Chromatography**

Size exclusion chromatography and liquid adsorption chromatography were used to characterise low-molecular weight hydroxy-terminated polybutadienes prepared by anionic polymerisation. Independent molecular weight distribution and functionality type distribution were obtained. Special chromatographic conditions denoted as critical point of adsorption were used in the determination of functionality type distribution. Under these conditions, the baseline recoveries between the peaks of separated fractions were observed for a broad range of molecular weights. Comparison of two different functionality averages was used to support both the suitability of the use of universal calibration in size exclusion chromatography and the expected absence of functionalities higher than two. The evaporative light-scattering detector was applied in liquid adsorption chromatography and the results were compared with measurements using differential refractive-index detector. Even if the quantitation of the chromatograms from evaporative light-scattering detector is difficult since the response factor depends on the sample molecular weight and on concentration. its application enables to utilise gradient elution chromatographic separation. The gradient elution can be used to determine higher functionalities in polybutadienes prepared by a free-radical process.