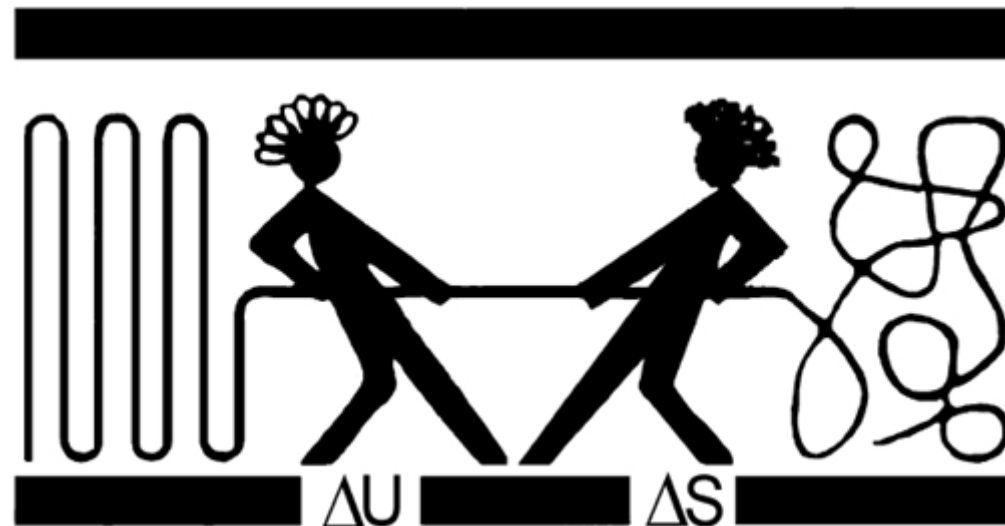


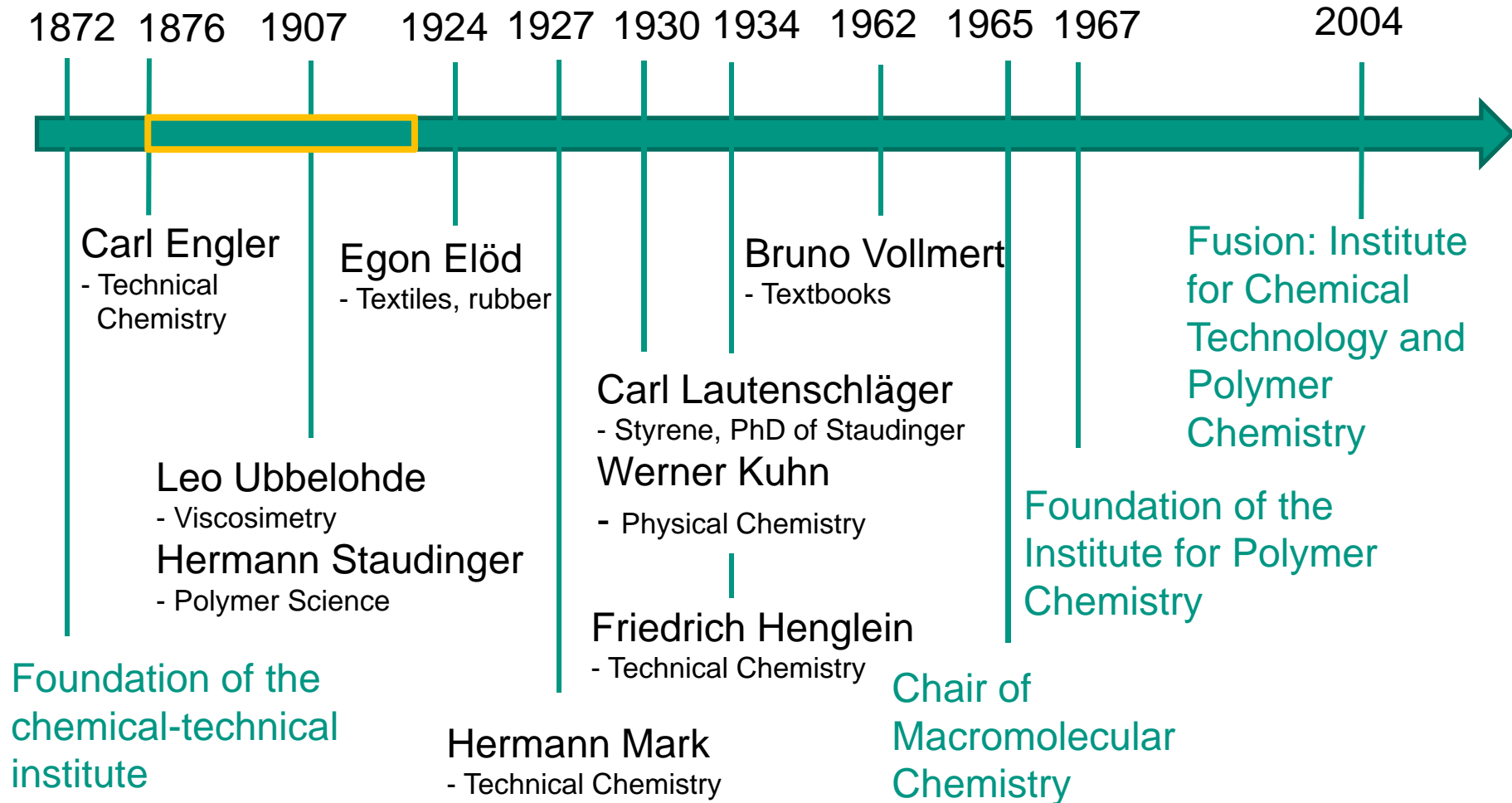
Polymer Science in Karlsruhe over the last 150 years

Manfred Wilhelm, Manfred.Wilhelm@kit.edu

POLYMERIC MATERIALS GROUP
INSTITUTE FOR CHEMICAL TECHNOLOGY AND POLYMER CHEMISTRY



Timeline



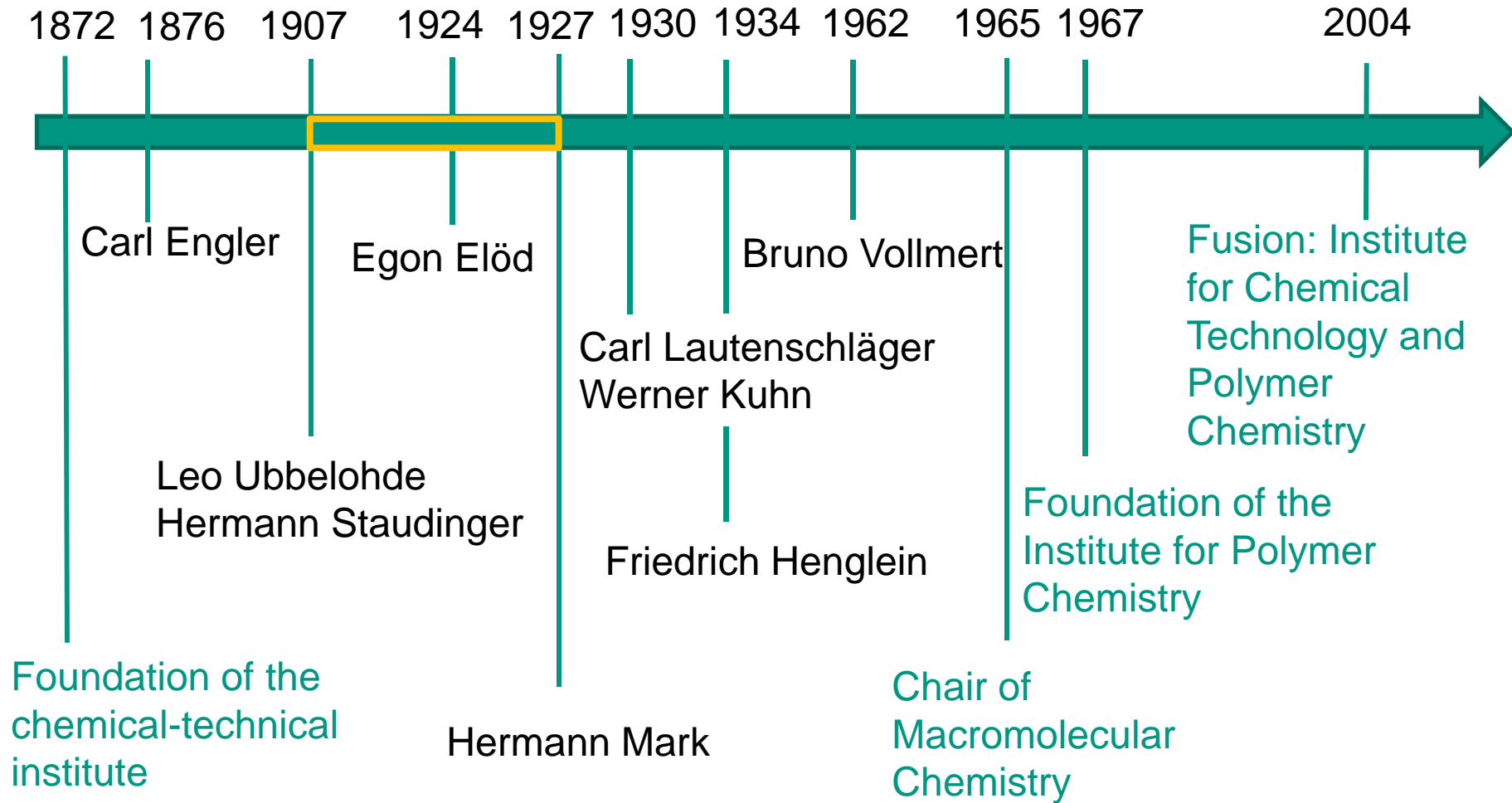
Carl Engler (1842-1925)

- Studies of chemistry in Karlsruhe
- 1872 „Handbuch der technischen Chemie“
- 1876 professorship for chemical technology, director
- 1887 professorship for chemistry
director of the chemical institute until 1919
- Main research: mineral oils,
but also connected to polymers
- **Publication about the polymerization of styrene**
- **Engler viscosimeter to characterize mineral oil**
- Board member of the BASF
- **Mentor of Staudinger and Haber**
connected both to industry, e.g. BASF



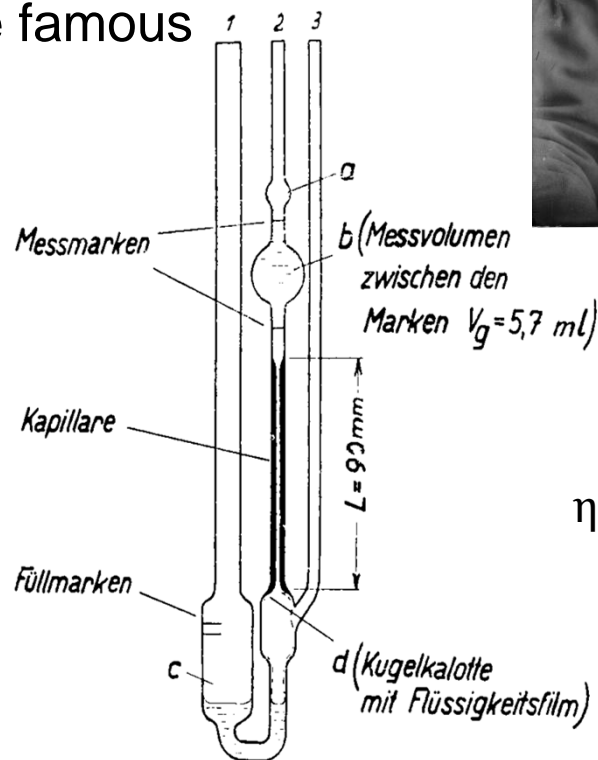
Engler viscosimeter

Timeline



Leo Ubbelohde (1876-1964)

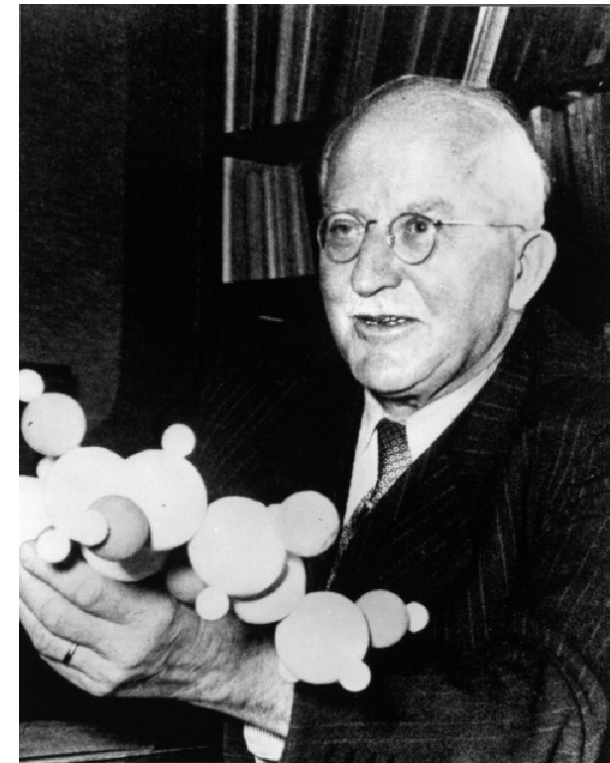
- 1910 Habilitation chemical technology
- Assistant at the institute, later private lecturer
- 1911 professorship in technical chemistry
- 1933 director of the institute for technical chemistry, NSDAP since 1933
- Patent application for the famous Ubbelohde viscosimeter
- Research in Karlsruhe
 - Mineral Oils (viscosity)
 - Gases & coal
 - Fats & soaps
 - Paper & textiles



$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{solution} - \eta_{solvent}}{\eta_{solvent}}$$

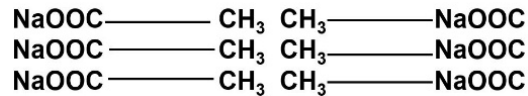
Hermann Staudinger (1881-1965)

- 1907-1912 Professor at the Technical University of Karlsruhe
- Introduced concept of „macromolecules“ in 1920
- 1953 Nobel Prize *“for his discoveries in the field of macromolecular chemistry”*
- Research in Karlsruhe: ketenes, diazo compounds, oxalyl chloride, isoprene, butadiene and the polymerization of different monomers, e.g. PS
- Worked together with Engler on polymerization
- PhD supervisor of C. Lautenschläger (polymerization of styrene), Staudinger asked C. Lautenschläger for help during the NS time in Freiburg (Heidegger)
- Staudinger learned in Karlsruhe about: polymers, industry and viscosity



Hermann Staudinger (1881-1965)

- Macromolecules:
covalent bonds vs. colloids



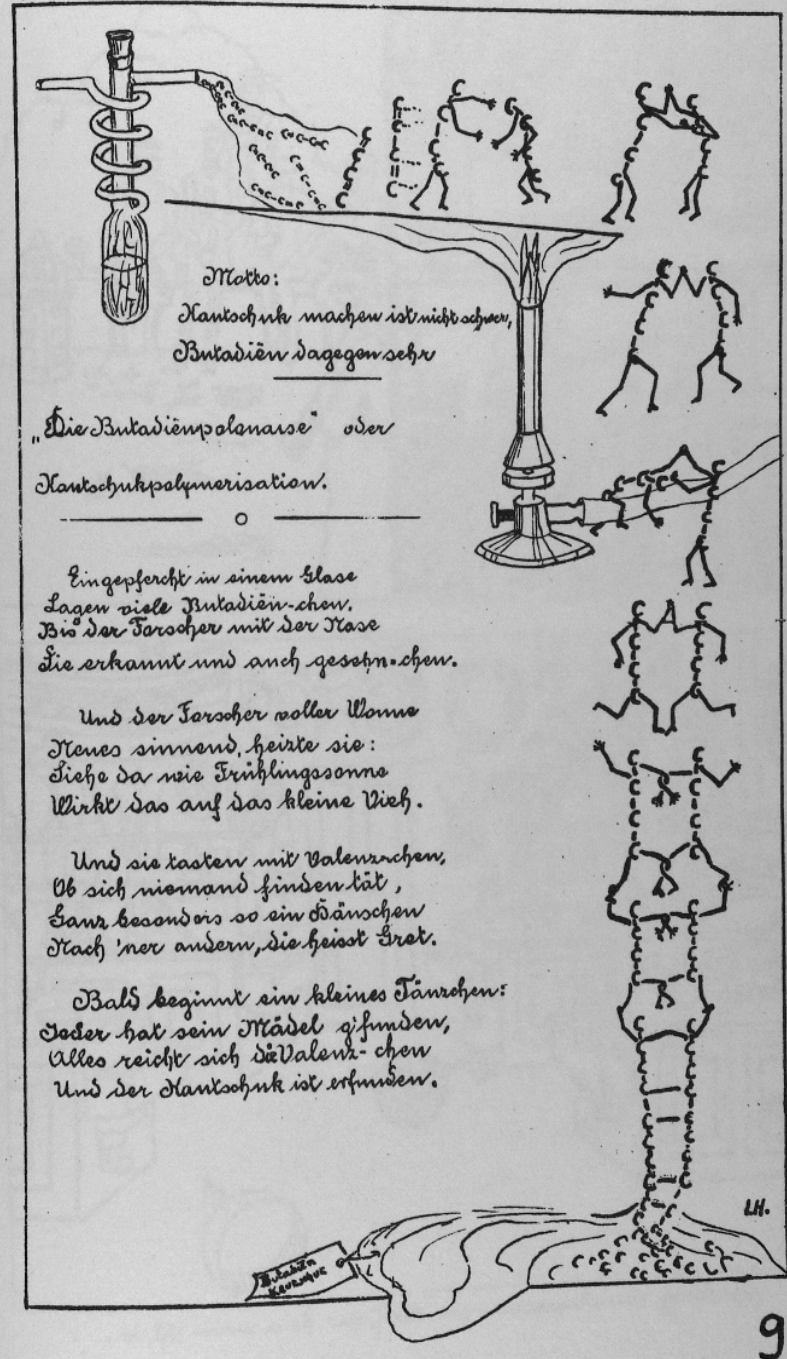
a) 19th century b) Staudinger c) today

- Proof:
 - Viscosity measurements (Ubbelohde viscosimeter!)
 - Hydrogenation of double bonds
 - X-ray analysis of polyoxymethylene

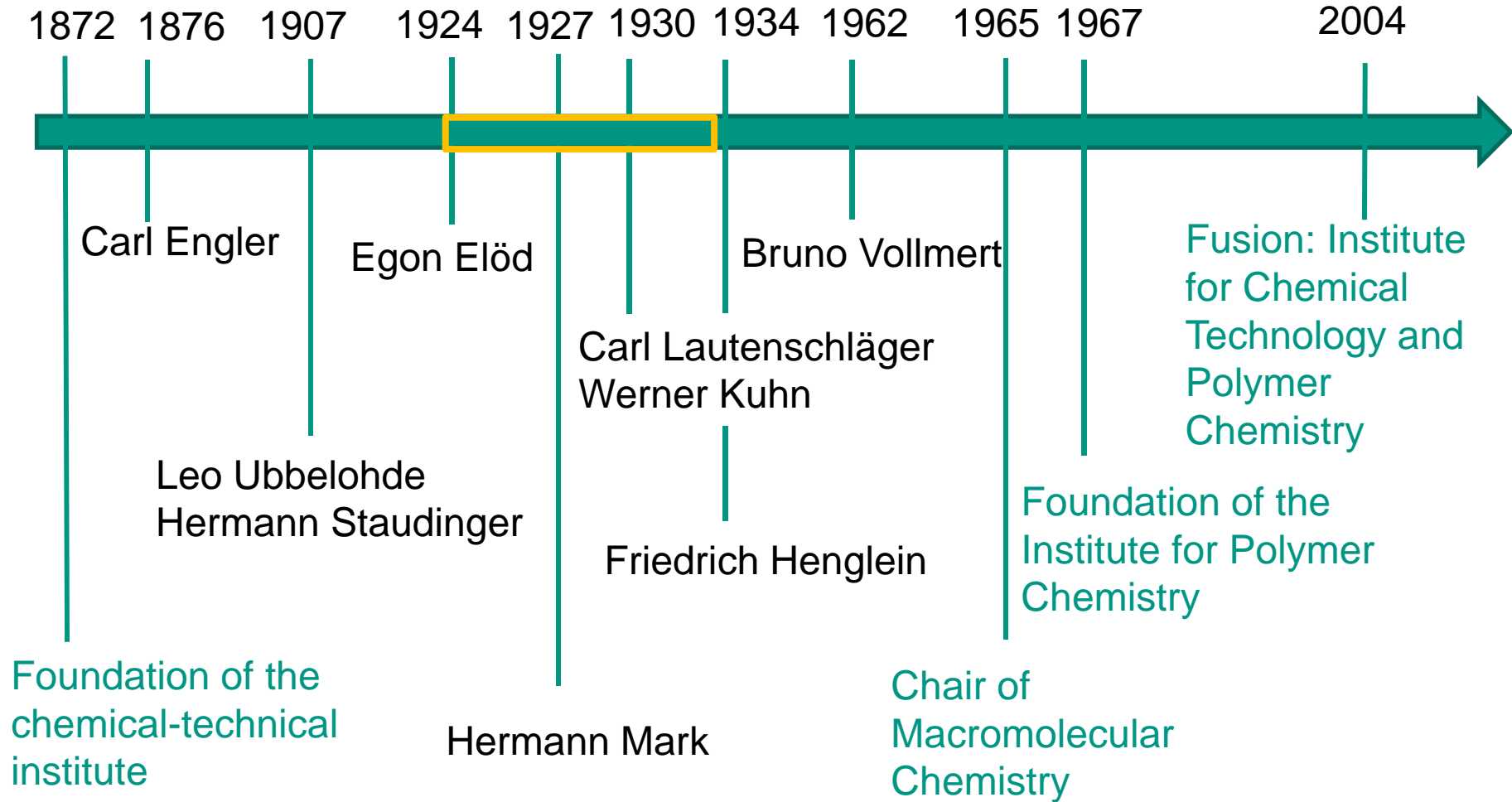
- Final evidence:
Staudingers viscosity law

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M$$

- Staudinger Index: $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = [\eta]$



Timeline



Egon Elöd (1891-1960)

- PhD (1914) and Habilitation (1924) in Karlsruhe
- Professorship for textile chemistry and tannery chemistry
- Research about bating and dyeing and the fine structure of textile fibers (e.g. rubber elasticity of keratin fibers)



Die chemische Veredelung der Kunstseiden.

Von Prof. Dr.-Ing. Egon Elöd, Karlsruhe.

Allgemeines.

Die Veredelungsvorgänge, mit denen wir uns im folgenden befassen wollen, haben die Aufgabe, die nach den verschiedenen, in den vorhergehenden Abschnitten behandelten Verfahren hergestellten Kunstseiden in eine endgültige Form zu bringen.

Die im rohen, vielfach ungebleichten oder nur teilweise gebleichten Zustände aus den Kunstseidenfabriken kommenden Kunstseiden müssen durch Bleichen, Färben, Bedrucken, Avivieren, Appretieren usw. in Farbe, Glanz, Geschmeidigkeit usw. den im Handel an sie gestellten Anforderungen angepaßt, bzw. durch Schlichten oder Präparieren in einen für die Webearbeiten geeigneten, den mechanischen Eigenschaften der Kunstseide entsprechenden Zustand gebracht werden.

Die zwischen den einzelnen dieser Vorgänge liegende oder nachher vor sich gehende, textiltechnische Bearbeitung der Kunstseiden in den Webereien, Wirkereien usw. wird in einem besonderen Abschnitt besprochen, ebenso auch die mit maschinentechnischen Hilfsmitteln durchgeführten Veredelungs- bzw. Appreturarbeiten.

Bei allen Veredelungsarbeiten müssen vor allem die chemischen sowie die physikalischen bzw. mechanischen Eigenschaften der Kunstseide weitgehend Berücksichtigung finden. Der größte Teil der Veredelungsarbeiten lehnt sich wohl an die aus der Veredelung der Baumwollergzeugnisse bekannten Verfahren an, ist jedoch mit diesen nicht identisch.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kunstseiden, ihre Beeinflussung durch die Einwirkung von Säuren, Alkalien und Salzen, die Quellvorgänge u. a. m. sind in Band I, 1 dieses Handbuchs eingehend besprochen worden. Sie sind entscheidend für die Art und Wahl der vorzunehmenden Arbeiten und Arbeitsbedingungen. Nur ihre weitgehende Kenntnis kann den Anrührer vor folgenschweren Mißgriffen bewahren. Die außerordentlich enge technische, praktische und wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiete hat es in der verhältnismäßig kurzen Zeit der Entwicklung der Kunstseidenindustrie ermöglicht, von den anfangs mit mehr oder weniger weitgehendem Mißtrauen aufgenommenen Erzeugnissen der Kunstseidenindustrie zu hochwertigen, nicht mehr surrogatartigen, sondern ihren Platz in der Textilindustrie mit Recht als selbständige Faserart behauptenden Produkten zu gelangen.

A. Das Bleichen der Kunstseiden.

Die Kunstseiden werden größtenteils bereits in den Kunstseidenfabriken einer Bleiche unterworfen, sofern nicht z. B. für dunkle Färbungen oder für Mischgewebe mit Baumwolle u. a. ungebleichtes Material Verwendung finden

E. A. Anke et al. (eds.), *Kunstseide*
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1933

PART III.—MANUFACTURING PROCESSES.

ON THE THEORY OF THE DYEING PROCESS. THE INFLUENCE OF ACID-DYES ON ANIMAL FIBRES.

By EGON ELÖD.

Technische Hochschule, Karlsruhe.

Received 7th July, 1932.

Possible explanations of the processes taking place during the dyeing of protein fibres with acid-dyes, as well as of the influence of acids on protein fibres have often been discussed in the technical literature.¹ The situation may appear to be so advanced through the experimental work carried out recently by us, that a comprehensive survey of the material (both that already published, and also new material) appears to be justified.

Without doubt the processes of dyeing are complicated. They consist of many partial processes. Many of the hitherto discussed and experimentally supported views are indeed applicable to separate partial processes or to special cases, but they do not, however, afford a satisfactory picture of the entire process and are not capable of exhaustive application. Various partial processes, e.g. the important rôle of the colourless acids added, the time period of taking up of colour under definite conditions, etc., have so far remained unexplained.

We shall not here give an exhaustive repetition of the literature concerned but shall refer only to some of it.

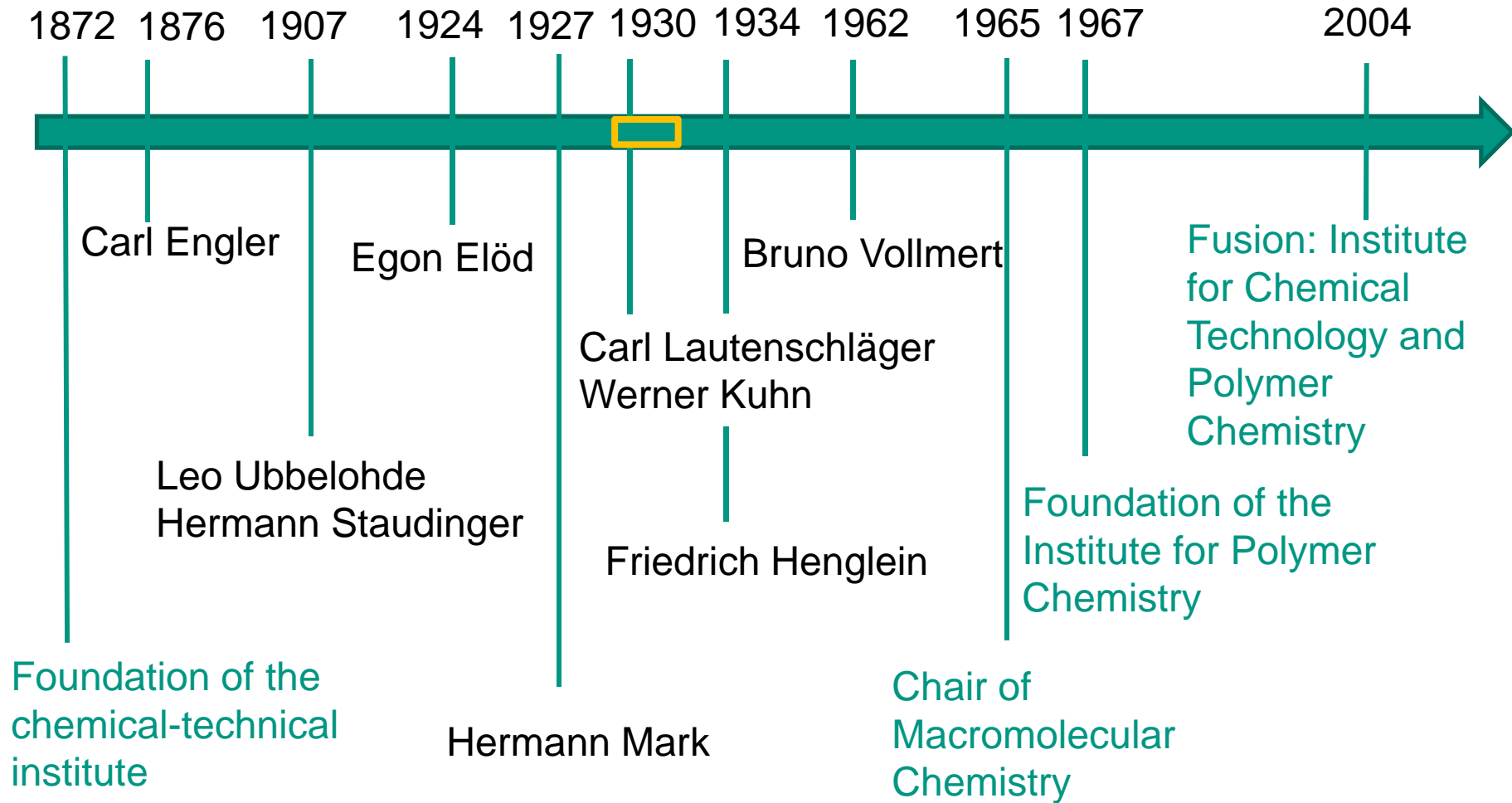
¹ Compare Gelmo and Suida, *M.*, 833, 1905; *M.*, 225, 1906. Walker and Appleyard, *J. Chem. Soc.*, 69, 1347, 1896; 69, 1334, 1896. v. Georgievics, *M.*, 709, 1894; *M.*, 32, 1075, 1911. E. Knecht, *Ber.*, 37, 3479, 1904. Dielt, *Koll. Z.*, 13, 319, 1913. Vorländer and Perold, *Ann.*, 945, 288, 1906. K. H. Meyer, and Fickentscher, *M.T.B.*, 8, 781, 1927. Paddon, *J. Physic. Chem.*, 33, 1107, 1929. Lottermoser, *M.T.B.*, 11, 627, 1930. Bancroft, *J. Physic. Chem.*, 18, 118, 1914; 19, 50, 1915; *Amer. Dyestuff. Rep.*, 18, 148, 1929. Briggs and Bull, *J. physic. Chem.*, 26, 845, 1922. H. Boxser, *Amer. Dyestuff. Rep.*, 21, 71, 1932. Paessler and König, *Z. angew. Chem.*, 44, 288, 304, 1931. Elöd, *Koll. Beih.*, 19, 320, 1925; *Z. angew. Chem.*, 38, 199, 1925; 38, 837 and 1112, 1925; 40, 1240, 1927; *Festschr. Techn. Hochschule*, 490, 1925; Elöd and Pieper, *Z. angew. Chem.*, 41, 16, 1928; Elöd and Silva, *Z. physik. Chem.*, 137A, 142, 1928; *M.T.B.*, 10, 707, 1929. C. C. Schmidt, *Z. physik. Chem.*, 15, 60, 1894. W. M. Scott, C. Abt. I, 2406, 1926; Salvaterra, *M.*, 34, 255, 1913; *J. Physic. Chem.*, 2, 50. Pelet-Jolivet, *Die Theorie der Färbeprozesse*, 1911; P. Pfeiffer and Mitarb., *J. prakt. Chem.* (2), 126, 97, 1930. L. M. Chappmann and Mitarb., *J. biolog. Chem.*, 72, 707, 1927. Rawlins and Schmidt, *J. Biolog. Chem.*, 82, 709, 1929; 88, 271, 1930. Gortner, *J. Biol. Chem.*, 74, 409, 1927. Houch, *J. physic. Chem.*, 32, 161, 1928.

Hermann Mark (1895-1992)

- Studies and PhD in chemistry in Vienna
- 1927-1932 Assistant director at I.G. Farben Ludwigshafen, BASF
→ basic research about macromolecules
- 1927 habilitation and extraordinary professor in Karlsruhe
 - Analysis of crystals and molecular structures of natural polymers for a better usage in the technical sector
- Heavily involved in the discussion about the term macromolecules, accepted it around 1935
- Jewish, fled to Vienna and afterwards USA
- Founded the Institute of Polymer Research at the Polytechnic Institute in Brooklyn, New York
- Supervised Helmut Ringsdorf as Postdoc in New York

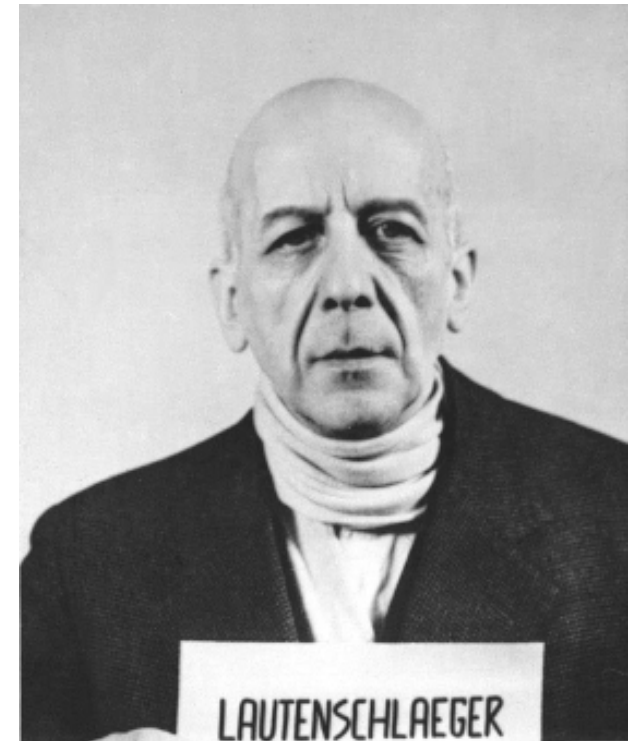


Timeline



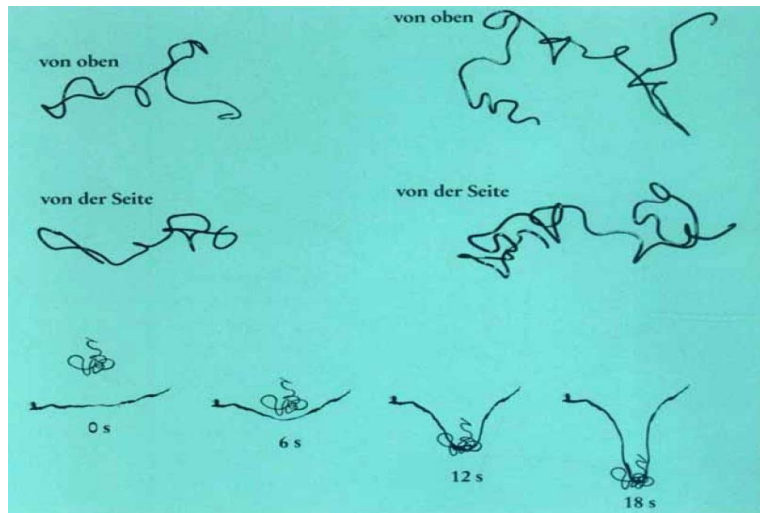
Carl Lautenschläger (1888-1962)

- 1910 assistant of Engler
- 1913 PhD „Auto-oxidation and polymerization of unsaturated hydrocarbons “ in Karlsruhe, joint PhD of Engler and Staudinger
- Published with Staudinger 1931 (!) articles from his Ph.D. thesis
- Concentrated on pharmazie, especially chemotherapeutics, afterwards
- Board member and plant manager I.G. Farben
- 1938 member of the NSDAP, leading function as „Wehrwirtschaftsführer“ (leader of an important factory for warfare)
- Lautenschläger was not convicted as a Nazi
- Wrote letter to support H. Staudinger in his work in Freiburg (1933) during dispute with Martin Heidegger, president Uni. Freiburg 1933-34



Werner Kuhn (1899-1963, swiss)

- 1930-1936 associate Professor in Karlsruhe
 - Work on the threadlike molecule
 - Publication of „Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösung“
→ molecules are loose coils, not rigid sticks
 - Coil Volume $\propto \sqrt{n}$, $\rightarrow \eta_{sp} \propto \sqrt{n}$
 - Left 1936 (Kiel), 1939 (Basel)
- Dispute with Staudinger: “Die Kuhnschen Knäuel sind uns hier ein Gräuel.”



Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen.

Von Werner Kuhn (Karlsruhe) (Eingegangen am 18. Mai 1934.)

Die Ansichten, welche bisher über die mutmaßliche Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen vorgebracht worden sind, gehen zum Teil stark auseinander, und die Frage ist infolge von neueren Untersuchungen über die Viskosität und die Strömungsdoppelbrechung in Solen mit langgestreckten, kugeligen, starren oder deformierbaren Teilchen in ein besonders interessantes Stadium gekommen. Man ist auf Grund solcher Betrachtungen in der Lage, anzugeben, wie z. B. die Viskosität in Abhängigkeit vom Molekulargewicht sich verhalten muß¹⁾, sobald man über die geometrische Form der Einzelteilchen bestimmte Annahmen macht. Durch Vergleich mit der Erfahrung ist dann zu entscheiden, ob die gemachten Annahmen zutreffen oder nicht.

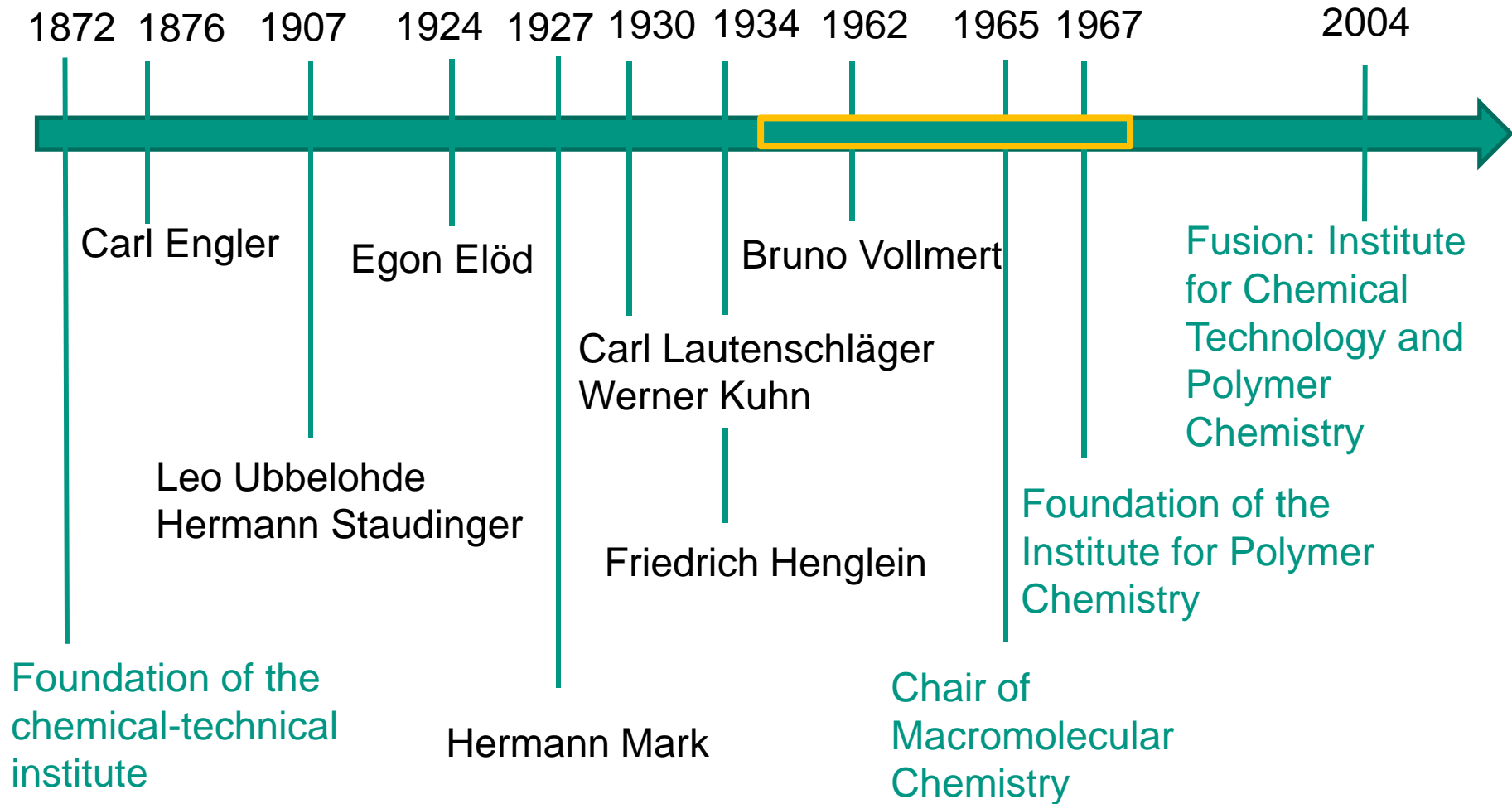
In dieser Weise kann mit Bestimmtheit die bis in die neueste Zeit von Staudinger ver-

tretene Vorstellung²⁾, daß die Moleküle hochpolymerer Stoffe, wie Kautschuk oder Zellulose, in Lösung als langgestreckte starre Fäden vorliegen, ausgeschlossen werden, und zwar auf Grund der von Staudinger selbst veröffentlichten Messungen über die Viskosität der Sole dieser Stoffe. Staudinger steht nämlich bei Kettenmolekülen in dem Bereich, in dem noch Molekulargewichte nach den thermodynamischen Methoden ermittelt werden können, fest, daß die spezifische Viskosität $\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$ gleich gewichtskonzentrierter Lösungen proportional dem Molekulargewichte der in Lösung gebrachten Stoffe zunimmt. Wären die Teilchen, wie Staudinger es annimmt, starr und gerade, so wäre $\frac{1}{c} \eta_{sp}$

¹⁾ W. Kuhn, Kolloid-Z. 52, 269 (1933).

²⁾ Vgl. z. B. H. Staudinger, Naturwiss. 22, 65, 84 (1934).

Timeline



Friedrich August Henglein (1893-1968)

- Studied Chemistry in Karlsruhe
- 1919 PhD in Heidelberg
- 1922 Habilitation in Danzig
- 1933 joined the combat group of german architects and engineers („Kampfbund Deutscher Architekten und Ingenieure“)
- 1934 professorship for technical Chemistry, director
- Followed Askenasy (Jew) who was forced to leave
- Retired in 1961
- Technical chemistry



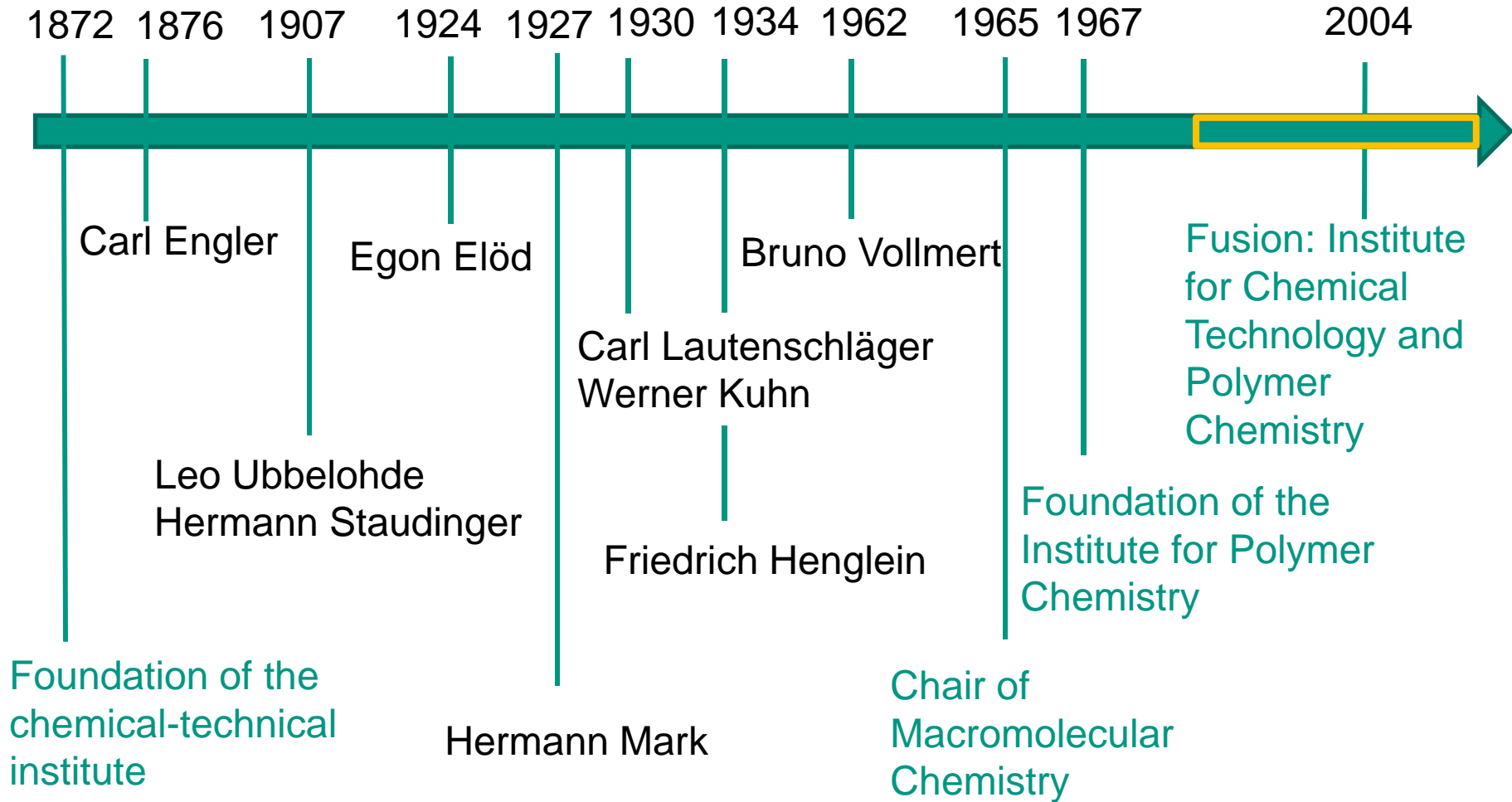
Henglein (left) with Staudinger (right).

Bruno Vollmert (1920-2002)

- Pilot (Stuka) in WW II, shoot down
- 1946 PhD in Karlsruhe
- 1951 Habilitation
- 1962 professor in Karlsruhe
- 1965 introduction of the field of macromolecular chemistry in Karlsruhe
- Until 1986 director of the Institut für polymer chemie
- Research: synthesis, characterization and reactions of macromolecules, GPC, microgels, macrocycles,
- Scientific dispute with M. Eigen (NP, Göttingen)



Timeline



1980-today:

no prof working on polymers: 1986 – 90 and 2003-2006

- 2004 Fusion to the Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry
- Including several professorships, names to be mentioned:
 - M. Ballauff (1990-2003), synthesis, colloids
 - H. Nimz (1968-1983), polymeric natural materials, Lignin
 - D. Schlüter (1991-1992), synthesis
 - G. Wenz (1993-2002), synthesis, cyclodextrin
 - S. Höger (2002-2006),
shape persistent macrocycles

- M. Wilhelm (2006-today), method developement & characterization
- C. Barner-Kowollik (2008-today), macromolecular architectures
- M. Meier (2010-today), synthesis, sustainability
- P. Theato (2017-today), synthesis



Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry

List of chemistry profs In 1910/1911, please note:

-Fritz Haber, NP 1919

-Hermann Staudinger, NP 1953

-Leopold Ruzicka,
Ph.D. student of Staudinger,
NP 1939

Staudinger lived in Stefanienstr. 40
in Karlsruhe (10 min walk)

Today there is a bar/Restaurant:
Badisch Brauhaus, you might
drink a beer there!

**Please enjoy your Christmas
party today!**

109

			Sprechzimmer		
Bau	Stock	Zimmer			
VI. Abteilung für Chemie.					
Ordentliche Professoren.					
*Bunte, Dr. Hans, Geheimer Hofrat, Direktor des chemisch-technischen Instituts. — Chemische Technologie. — Nowackanlage 13			V	I	—
*Engler, Dr. Karl, Geheimerat, Direktor des chemischen Instituts. — Chemie. — Kaiserstrasse 12			C	I	47
*Haber, Dr. Fritz, Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie. — Physikalische Chemie und Elektrochemie. — Baischstrasse 5			C	I	61 a
*Klein, Dr. Ludwig, Geheimer Hofrat, Direktor des botanischen Instituts und des botanischen Gartens. — Botanik. — Kaiserstrasse 2			B	I	—
Etatmässige ausserordentliche Professoren.					
*Paulcke, Dr. Wilhelm, Direktor des geol. und min. Instituts. — Geologie und Mineralogie. — Bachstrasse 28			H O	III	67
Nicht etatmässige ausserordentliche Professoren.					
Askenasy, Dr. Paul. — Elektrochemie. — Stefanienstr. 96			C	I	61
Dieckhoff, Dr. Emil, Assistent am chemischen Laboratorium. — Chemie und Pharmazie. — Rüppurrerstrasse 10			C	II	76
Eitner, Dr. Paul, Leiter der chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt. — Technische Chemie. — Vorholzstr 5			V	II	—
Gierke, Dr. Edgar. — Bakteriologie. — Bachstrasse			—	—	—
Herzog, Dr. Reginald Oliver. — Chemie und physiologische Chemie. — Edelsheimstrasse 3a			C	I	54
Kast, Dr. Hermann. — Chemie. — Stefanienstrasse 28			V	I	—
Schwarzmann, Dr. Max, Vorstand der mineralogisch-geologischen Abteilung des Grossherzoglichen Naturalienkabinetts. — Mineralogie. — Gartenstrasse 37			H O	III	68
Staudinger, Dr. Hermann, Assistent am chemischen Laboratorium. — Organische Chemie. — Stefanienstrasse 40			C	II	86
Wöhler, Dr. Lothar, Assistent am chemischen Institut. — Chemie. — Friedenstrasse 17			C	I	49
Privatdozenten.					
Just, Dr. Gerhard. — Physikalische Chemie und Elektrochemie. — Bismarckstrasse 16			C	I	61
Leiser, Dr. Richard. — Physikalische Chemie und Elektrochemie. — Bernhardstrasse 8			C	Souterrain	—
Mayer, Dr. Max (beurlaubt) — Chemische Technologie.			—	—	—
Skita, Dr. Aladar. — Technische Chemie. — Wendtstrasse 18			V	II	—
Steinkopf, Dr.-Ing., Wilhelm, Chemie. — Eisenlohrstrasse 33			C	I	63
Ubbelohde, Dr. Leo. — Chemische Technologie. — Friedenstr. 20			—	—	—
Mit der Abhaltung von Vorlesungen und Übungen betraut.					
Rupp, Gustav, Professor, Leiter der Grossherzoglichen Lebensmittelprüfungsstation. — Nahrungsmittelchemie. — Vorholzstrasse 4			G	I	—

Selected literature

- Ubbelohde: Oesper, R. E., *J. Chem. Educ.*, **1953**, 30, 414
- Staudinger: Mühlhaupt, R., *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1072
- Staudinger: Steinhofer, A., *Chem. unserer Zeit* **1967**, 4, 122
- Staudinger: Wilhelm, M., *Adv. Polym. Sci.* **2013**, 261, 53
- Condensed information about Staudinger:
Percec, V. (ed.), *Hierarchical Macromolecular Structures: 60 Years after the Staudinger Nobel Prize I*, Springer, Cham/Heidelberg/New York, 2013
- Kuhn: Kuhn, H., *Chem. unserer Zeit* **1985**, 19, 86
- Kuhn: Oesper, R. E., *J. Chem. Educ.* **1950**, 27, 416
- Wikipedia: “Carl Engler”, “Leo Ubbelohde”, “Egon Elöd”, “Hermann Mark”, “Carl Lautenschläger”, “Bruno Vollmert”, “Friedrich Henglein”

Many thanks to Maxi Hoffmann for help on this presentation