

*Genuine und modifizierte Eigenschaften (speziell Bioaktivitäten)
und technologische Funktionen sowie physikalisch-mathematische Modellierungen
hydrokolloidaler Zustände und strukturwandelnder Prozesse (insbesondere
Phasenübergänge) in biotisch und technisch-technologisch bedeutsamen
Biopolymeren.*

*(Einblicke in Probleme, wissenschaftliche Erfordernisse und Interpretationen zu eigenen
Versuchen mit ‚smarten‘ Hydrogelen)*

Lutz-Günther Fleischer (MLS)

Der Vortrag will resümierend einige relevante Einblicke in die mehrere Jahrzehnte währenden gemeinsamen interdisziplinären Untersuchungen des Referenten mit anderen Fachvertretern und Kooperationspartnern aus wissenschaftlichen Institutionen sowie unterschiedlichen Technologiebereichen zu wichtigen Biopolymeren vermitteln: A- und B-Gelatinen, Zymogele aus dem stratum corneum des Pilotwals *Globicephala melas*, bioaktive β -(1→3),(1→6)-Glucane aus *saccharomyces cerevisiae*, bioaktive Hyafem-Composite (β -Glucane/Hyaluronat). Nach dem obwaltenden Verständnis gehört zu den **Biopolymeren** eine kaum überschaubare Menge und Vielfalt funktionstragender komplexer Homo- und Co-Polymere biogenen Ursprungs bzw. Composite daraus. In pflanzlichen oder tierischen Zellen in Form von Di-, Oligo- und Polysacchariden (mit α - und β -glycosidischen Bindungen), Oligo- und Polypeptide, Proteinen, Nukleinsäuren, Lipiden etc. synthetisiert, übernehmen sie originär strukturbildende, stabilisierende, steuernde und regelnde Funktionen von der zellulären Ebene über die Organe bis zum kompletten Organismus. Sie wirken als stoffliche, energetische (Glykogen, Stärke, Fette etc.) und informationelle Speicher (genetisch, hormonell, zentralnervös), agieren im Stoffwechsel (beim Stofftransport und der Stoffwandlung), beim Energietransport und der Energiewandlung sowie im noch immer unterschätzten kooperativen Informationswechsel. So werden in den biotischen Systemen zahlreiche koordinierende Prozesse (vor allem humoralen und insbesondere hormonellen Charakters), die in den innerorganismischen hierarchischen Ebenen sowie zwischen den organismischen Subsystemen oder Organen ablaufen, *reguliert*, innerhalb des Organismus vermittelte oder aus der Mit- und Nahwelt des Organismus übertragene selektive Reize *integriert* (darunter Afferenzen) sowie sämtliche motorischen Eigenleistungen des Organismus angeregt und situativ angepasst. Eine wissenschaftlich und anwendungstechnisch herausragende Gruppe bilden die Hydrogele. Einige **Hydrogele** mit spezifischen Polymernetzwerkstrukturen werden als ‚intelligent‘ bezeichnet. (engl. *smart* oder *stimuli-responsive hydrogels*) Sie weisen ein sogenanntes *smartes* Verhalten auf, indem sie *stimulierend* unter bestimmten Bedingungen mit physikalischen, chemischen und biochemischen Einwirkungen [in Form von Differenzen und Gradienten physikalischer Größen sowie Reizen der inneren Umgebung (Mitwelt) oder der äußeren Umgebung (Nahwelt)] reaktiv oder sensibel reagieren, z.B. selektiv mit ausgeprägten Volumenänderungen auf

Differenzen und Gradienten physikalischer Umgebungsgrößen. *Sensitivitäten* sind insbesondere gegenüber Temperaturen, Spannungen (hauptsächlich dem Druck) und Deformationen jeder Art, Ionenstärken, Stoffkonzentrationen und dem pH-Wert erzielbar.(siehe Tab. 1)

| Wirkprinzip | physikalisch | chemisch | biochemisch |
|---------------------|--|-------------------------------|--------------------------------------|
| Sensor/Aktor | <i>mechanisch:</i> Spannungen, Deformationen | Spezifische Reagenzien | Enzyme, Hormone |
| Sensor/Aktor | <i>thermisch:</i> Temperatur, Druck | Charakteristische Ionen | biospezifische Affinitätsliganden |
| Sensor/Aktor | <i>Felder:</i> gravitativ, elektrisch, magnetisch | Katalysatoren, Inhibitoren | andere bioaktive Stoffe |
| Sensor/Aktor | <i>Strahlung:</i> elektromagnetisch (UV, sichtbar, IR) Teilchenstrahlung | Ionenstärke, Konzentration | |
| Sensor/Aktor | Informationswechsel | | |

Tabelle 1: Auswahl stimulierender Mit- und Nahwelteinwirkungen

Unter Umständen sind typischerweise Schwellenwerte für die verschiedenartigen physikalischen, chemischen und biochemischen ‚Reize‘ zu überwinden. Auch die smarten Hydrogele sind Polymere, deren Moleküle über Nebervalenzen (Wasserstoff-Brücken-Bindungen, *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen und Coulombschen Kräften) physikalisch oder/und über Hauptvalenzen chemisch zu einem charakteristischen dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Und sie lassen sich stofflich und funktionell modifizieren. So entwickelten Stuttgarter Forscher im „Projekthaus NanoBioMater“ Hydrogele mit integrierten biokompatiblen Gerüststrukturen. Diese Bio-Materialien sollen für Innovationen in der Umwelt- und Nahrungsmittelanalytik

sowie für medizinische Anwendungen genutzt werden. Auf der Basis der Hydrogele sind diagnostische Biosensoren ebenso ausführbar wie Implantate für die kontrollierte Freigabe medizinischer Wirkstoffe. Smarte Hydrogele besitzen integrierte Aktor-Sensor-Funktionen, d.h., sie vereinen in einem einzigen Element die Sensoren und die Aktoren. Biotechnologisch wird dies Prinzip z.B. im Chemostaten für kontinuierliche Kulturen von Mikroorganismen, wie Bakterien und Phytoplankton ausgenutzt.¹ Andere neuartige Hydrogele können z.B. als Funktionsmaterialien für photoempfindliche Polymer-Enzym-Schalter und intelligente Polymer-Matrices dienen. Derartige Fähigkeiten und Potenzen der skizzierten biotischen Strukturen und Funktionalitäten sind gegenwärtig nanotechnisch-technologisch von besonderem Interesse. All das sind gute Gründe, sich noch intensiver den Hydrogelen: ihren Eigenschaften und verschiedenartigen Beeinflussungs- und Anwendungsmöglichkeiten zuzuwenden. Eine überragende Bedeutung unter den Hydrogelen kommt der Gelatine als Modellsubstrat und wegen ihres Eigenwerts mit einer Vielfalt von Applikationen zu. Sie wird im Vortrag exponiert.

Annotation zum physikalischen Fundament des Themas

(mit Bezugnahmen auf die Evolution der Basis-Begriffe Entropie und Information)

Als Metaphern des Denkens bilden die Begriffe *Entropie und Information* den theoretischen Kern der Experimente und Betrachtungen. Genutzt und erörtert werden modifizierte entropische und informationelle Konzepte als verallgemeinerungsfähige Denk- und Werkzeuge. Um- und Vorsicht sind dabei ratsam:

„Unser Denken ist ein kühnes, riskantes Spiel, weil auch unser Denken, genau wie unser Schicksal, nicht erhaben ist über den unberechenbaren Zufall“².

Entropien und Informationen sind *originär* zwei exponierte, zustands- und prozessbeschreibende Grundgrößen der Physik, und *verallgemeinert* zwei *fundamentale ‚Perspektiven‘* unter denen sich unterschiedliche Entitäten sinnverwandt erfassen lassen. Inzwischen ist das - stets zielgerichtete - menschliche Handeln darin einbegriffen (beachte Kognitionstechnologien)

Sie reflektieren *Zusammenhangs- und Transformationsverhältnisse in der Natur und in der Technik/Technologie* mit emergenten, kooperativen und komplementären Beziehungsstrukturen, mit Verschränkungen und Beschränkungen für die Leben tragenden und die unbelebten komplexen Systeme.

Beide Kategorien beweisen ihre beachtliche theoretische und praktische Leistungsfähigkeit für den Aufbau, die Stabilisierung, die u.U. bedingte Steuerung und Regelung sowie den Erhalt und die Veränderung von deterministischen und stochastischen Strukturen sowie jene, diese Effekte auslösenden und bestimmenden Prozesse. Sie gehören deshalb zu den überragenden Themenfeldern und

¹ Dem stationär durchströmten Kulturgefäß (Chemostat) wird das Nährmedium kontinuierlich mit konstanter Flussrate zugeführt und das umgesetzte Medium mit den darin suspendierten Organismen kontinuierlich abgeführt (dynamisches Gleichgewicht)

² Michel de Montaigne (1533 - 1592), französischer Philosoph und Essayist, eigentlich Michel Eyquem, Seigneur de Montaigne.

vornehmlichen Beweggründen speziell der Naturwissenschaften und der Technikwissenschaften.

Entropien und Informationen ist ein *Doppelcharakter* eigen. Sie sind ‚*modus-operandi-Systeme*‘ sowie ‚*opus-operantis*‘. D.h., einerseits reflektieren sie phänomenologisch (und/oder statistisch) direkt die Geschehnisse: die auf theoretischen Annahmen beruhende Art und Weise der Realisierung der Bewegungen/Veränderungen – bis zur ursächlich in verschiedene Etappen/Phasen gegliederten Evolution (als einer Art ‚Selbstverbesserung‘ unter der Regentschaft des unberechenbaren Zufall und der Selbstorganisation) sowie dem menschlichen Denken und Handeln. Andererseits erfassen und bewerten sie den Prozesscharakter, die Prozessrichtung und deren Auswirkungen. Beide Aspekte unterliegen dem *Zufälligen*, *enthalten nur schwer Trennbares* (*Verknüpftes, Verzweigtes, Verschränktes, Emergentes*), und sie sind wesensgemäß für mittlere und längere Zeiträume nur *sehr unvollkommen vorhersagbar*.

1865 wurde der *Entropie-Begriff* von Rudolf Clausius zunächst in der phänomenologischen Thermodynamik generiert und danach für sie intern weiterentwickelt: W. Gibbs 1875, L. Boltzmann 1877, M. Planck 1905 etc.

Im Jahr 1886 schrieb Ludwig Boltzmann: „*Der allgemeine Lebenskampf* der Lebewesen ist [...] nicht ein *Kampf um* die Grundstoffe – auch nicht um Energie, welche [...] in jedem Körper reichlich vorhanden ist, sondern ein *Kampf um die Entropie*, welche durch den Übergang der Energie von der heißen Sonne zur kalten Erde disponibel wird“ (zititiert bei Broda 1975, S. 3)

Die verallgemeinernde und deshalb breit nutzbare statistische Betrachtungsweise³ offeriert wertvolle *Entropie-Perspektiven und Maße* für:

³ Ein definierter **Makrozustand** (exakter: eine **makroskopische Zustands-Beschreibung**) wird im Allgemeinen von einer unvorstellbar großen Zahl (der Komplexionenzahl - etwas irreführend auch thermodynamische Wahrscheinlichkeit *W* genannt) immanenter **Mikrozustände** (exakter: einer **mikroskopischen Zustands-Beschreibung**) realisiert.

Wenige gemessene bzw. vorgegebene thermodynamische Parameter: *thermische und energetische Zustandsgrößen*, wie Temperatur, Druck, Volumen, gebundene und freie Energien sowie die Entropie, kennzeichnen (neben der Masse oder der theoretisch bevorzugten äquivalenten Teilchenmenge) den Makrozustand vollständig.

Zur adäquaten Darstellung des Mikrozustandes, einer mikroskopischen Zustands-Beschreibung, bedürfte es der detaillierten Angabe aller Lage- und Impulskoordinaten der Teilchen bzw. der vollständigen Charakterisierung des (fast) stationären Quantenzustandes. **Die thermischen und energetischen Zustand-/Messgrößen sind demgemäß Mittelwerte.**

Nach den Modellvorstellungen von Willard Gibbs (1839-1903), die sich in praxi ausnahmslos bewährt haben, wird ideell ein Ensemble aus hypothetisch unendlich vielen, makroskopisch gleich konstituierten Systemen gebildet und dafür postuliert:

- In einem Ensemble thermisch isolierter Systemen sind alle (quantenmechanisch erlaubten) Mikrozustände (*i*) gleichwahrscheinlich. Es gilt demzufolge für alle *i*: $p_i = p = \text{const.}$
- Für makroskopische Eigenschaften/Größen (und deren Messwerte) kann der *zeitliche Mittelwert* dem Mittelwert über eine hypothetisch unendlich Zahl unabhängiger Systeme im Ensemble, dem *Ensemblemittelwert*, gleichgesetzt werden. (Ergodenhypothese)

Die **Quantenzustände** werden mit der Quantenzahl, der Wellenfunktion und der Energie *E* beschrieben. Die möglichen Mikrozustände eines Systems können theoretisch aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung bestimmt werden. Man erhält $E_i = E_i(V, N_B, N_C, \dots)$ als Funktion des Volumens und der Zusammensetzung. Die Temperatur, der Mittelwert der Translationsenergie der Teilchen, erscheint als Zustandsgröße nur in der makroskopischen Betrachtungsweise. Für die innere Energie *U* folgt als Mittelwert von E_i $U = \langle E_i \rangle = \sum p_i \cdot E_i$
Die Summe erstreckt sich über alle quantenmechanisch erlaubten *i* Zustände.

- die Kontingenz/Zufälligkeit/Unordnung in einem System, einer Zufallsvariablen oder eines Modells. (~ Ordnungsgrad, treffender: *Strukturiertheit, Organisiertheit*)
- die Neigung zum Übergang zu tatsächlich realisierbaren (zumindest denkbaren) Systemzuständen und zugleich kennzeichnende Übergangswahrscheinlichkeiten. (~ Prozessgeschwindigkeit)
- die mittlere (durchschnittliche) Wahrscheinlichkeit/Unsicherheit des nächsten Ereignisses und des nachfolgenden Systemzustandes.
(~ Prozessrichtung)

Im 20. Jahrhundert entwuchs die Entropie (nicht zuletzt mit Hilfe ihrer statistischen Deutung) rasch und beträchtlich ihrem thermodynamischen Ursprungsfeld:

1948 C. Shannon: Adaptive Deklaration der (*Informations*)Entropie H als informationstheoretischem Maß für den *Erwartungswert des mittleren Informationsgehaltes* $I(p) = -\log_2 p_z$ einer Nachricht mit der Wahrscheinlichkeit p_z eines diskreten Zeichens/Zustandes/-Ereignisses z . Für die (*Informations*)Entropie resultiert $H = \sum p_z \cdot I(p) = -\sum p_z \cdot \log_2 p_z = -\sum p_z \cdot \log p_z$ (z steht in dem speziellen Zusammenhang für Zeichen und Zustand)

1948 verbindet N. Wiener die Kategorien *Information* und *Entropie* mit *Organisation* und daher *Evolution*. Eine bestimmte Informationsmenge ist nach seiner Darstellung die *negative Menge* der üblicherweise als Entropie definierten Quantität in vergleichbarer Situation.

1966 äußert der Mathematiker und Schüler J. Schumpeters, *Nicholas Georgescu-Roegen*, im Buch "Analytical Economics", erstmals seinen nachhaltigen *kategorischen Leitgedanken*, „dass der *ökonomische Prozess* in allen seinen materiellen Bestandteilen entropisch ist“ und erklärt daraus eine Reihe relevanter Aussagen für sozioökonomische, technoökonomische Prozesse und andere Geschehnisse im Wirtschaftsleben.

W. Ebeling, der gegenwärtig die Entropie mit einem drastischen Prädikat belegt: „Entropy is like head of Janus!“ ordnet ihr drei Grundfunktionen zu: *value of energy*, *amount of Information*, *measure of disorder and complexity*. Er konstatiert grundsätzlich zur Begriffserweiterung: „Wir verfügen seither (bezogen auf Clausius, Erläuterung der Vf.-LGF) mit dem Entropie-Begriff über ein adäquates Maß für Chaos und Ordnung. Im Zuge der modernen Entwicklungen der Theorie der Selbstorganisation und der Chaosforschung sowie der Informationstheorie hat der Entropie-Begriff auch neue Dimensionen gewonnen, die auch das Problem der Vorhersage betreffen (Ebeling, Engel und Herzel, 1990; Ebeling und Feistel, 1994). Der Begriff der Selbstorganisation lässt sich theoretisch auf verschiedenen Ebenen beschreiben. Auf jeder dieser Ebenen spielt die Entropie als ein allgemeines Ordnungsmaß eine wichtige Rolle (Ebeling und Feistel, 1982, 1994). Jeder der möglichen Beschreibungsebenen entspricht ein eigener charakteristischer Zustandsbegriff. Daraus leiten sich auch verschiedene Entropiebegriffe ab“.

Trotz der anhaltenden zweckmäßigen Weiterentwicklung des Entropiebegriffs – leider dann und wann mit Tendenzen zum Hype - gibt es nur einen fundamentalen Typ

entropischer Gesetzmäßigkeit, allerdings deutlich verschiedene Wirkungsbedingungen und dem gemäßige Explikationen, die von den Erscheinungsformen *differenziert* werden: geschlossene und offene Systeme, äußere Einwirkungen mit und ohne innere Veränderungen, statische und dynamische Gleichgewichte (stationäre Zustände verschiedener Ordnung), Prozesse, die gleichgewichtsnah und gleichgewichtsfern (demgemäß linear oder nichtlinear) verlaufen, Stabilität sowie Fluktuationen mit und ohne Amplifikation, Synergie und Autarkie der stochastischen und deterministischen Mikroprozesse, Notwendigkeiten und Zufälle, um nur einige grundsätzliche - vor allem für die Behandlung der komplexen und komplizierten biotischen, ökonomischen und ökologischen Systeme unverzichtbare - Einflüsse zu nennen.

Das evolvierende Entropiekonzept ist in all seinen Elementen und Funktionen höchst wahrscheinlich *rhizomorph*: als Wertmaß der Energie, Menge der Information, Qualität der Unordnung/desorganisierten Struktur und Indikator der Prozesse. Das Rhizom *Entropiekonzept* ist ein verzweigtes, verästeltes, in sich verflochtenes System zur Wissensorganisation. *Im* Rhizomorph (Original und Modell/Metapher) *verweben sich Einheit und Vielheit bikohärent*. Das eine existiert weder vor oder über dem anderen, noch hebt das eine das andere auf. Es gibt Keines ohne das andere und es existiert keine Zentralperspektive. In den Fokus der Beobachtung und Interpretation der Rhizomatik treten folglich statt der Einheit Vielheiten, die Plateaus genannt werden. Diese Plateaus definieren sich als Vielheiten, die mit anderen nahe der Oberfläche verlaufenden ‚unterirdischen Stängel‘ so verbindbar werden, dass sich ein reales oder ideelles Rhizom bildet und ausbreitet. Die Rhizomazität funktioniert generell nach den Prinzipien (Theoremen) der *Konnexion* und der *Heterogenität*. Jeder Punkt des Netzwerks kann demzufolge beliebig mit jedem anderen Punkt verbunden werden.

Auf der statistischen Betrachtungsweisen basierend werden im Vortrag eine, zur Thermodynamik kompatible, *dimensionslose Entropie* in Beziehung mit adäquaten rheologischen Daten ‚smarter‘ Hydrokolloide und praktisch bedeutsamen Anwendungen von Gelatinen vorgestellt. Exponiert sind quantifizierte Zeitreihen für die Kinetik der thermisch induzierten Strukturbildung - insbesondere die Sol-Gel-Transformation (Phasenwechsel 2. Ordnung) - unter unterschiedlichen Bedingungen - und deren vereinheitliche Bewertung.

Prinzipiell lassen sich mit entropischen und informationellen Modellen graduierbare komplexe Zustände, der Prozesscharakter, die Prozessrichtung, die Geschwindigkeit, die Intensität und die Wirkmächtigkeit der räumlichen und zeitlichen Veränderungen beschreiben, beurteilen und (wie letztendlich angestrebt) vergleichbar quantifizieren.

Informationen sind in der Regel *Informationsträgern*: Stoffen, Energien und Bewegungsgrößen ($m \cdot w_m$) *superponiert*, aufgeprägt wie Schrift auf dem Papier und Bildkompositionen auf einem Malgrund oder ihnen *inhärent, immanent* (wie eingeprägte Strukturen und Muster jeder Art). Sie werden bewusst übermittelt oder unbewusst transferiert, ausgesandt.

Demgemäß ist die *Information* elementar ein *Maß für die Konfiguration* (d.h. die Form, Mode, Anordnung, Konstellation), ein *Gradmesser der Organisiertheit und Strukturiertheit* (*~gespeicherte=aktuelle Information*), d.h. dem Grad der *Ordnung* von

Zuständen und Prozessen in der Menge der semiotischen Struktureinheiten sowie der Menge und Qualität ihren Relationen (Beziehungen, Verhältnisse) überdies für die *Ungewissheit/Unbestimmtheit* bzw. die *Gewissheit/Bestimmtheit* (~potentielle Information) und schließlich für resultierende Aktionen der Systeme.

Die für *die Information* anzubietende *Arbeitsdefinition*, die den aktuellen Erkenntnisstand zu den Erscheinungsformen und Ausprägungen (des vermutlich autologischen) Definiendums im breiten Wortsinn ‚aufheben‘ (beseitigen, bewahren, auf ein höheres Niveau befördern) könnte, lautet: *Information (In-Formatio)* – Fundamentale physikalische Kategorie, *sich im basalen stochastischen Prozess der Selbstorganisation* mittels des *Informationswechsels* formierende und organisierende komplexe Struktur höherer Ordnung mit der Fähigkeit zur funktionalen Rückkopplung sowie einer inhärenten und/oder superponierten, (wenigsten intersubjektiven) semiotischen Semantik (*Zeichenbedeutung*) und handlungsaktivierenden *Zeichenwirkungen* (Pragmatik, Praxis) Diese *trialektische Information* besitzt drei eigentümliche, aber komplementäre und nur theoretisch zu trennende, Glieder: folgerichtig einen *syntaktischen (Struktur)*, einen *semantischen (Bedeutung)* und einen *pragmatischen (Wirkung)* Aspekt (vergleiche K. Fuchs-Kittowski: Information - neither matter nor mind - on the essence and on the evolutionary stage conception of information, Page 551-570, Published online: 04. Jun 2010)

Im Kontext mit den Entropie- und Informationskonzepten ist es unerlässlich, die unterstellten *Merkmale Komplexität und Kompliziertheit* zu erläutern.

Im umgangssprachlich häufig synonymen Gebrauch der zentralen Begriffe für das Organisationsniveau *Komplexität* und *Kompliziertheit* offenbart sich das generelle Problem der ‚Trennschärfe‘ der Begriffsinhalte. Wesentliche Teile der Charakteristika der *mutuellen Komplexität (Sonderfall)* und *Kompliziertheit (Normalfall)* sind adäquat. Das Einende und Trennende sei anhand der allgemeineren (d.h. im Vergleich zur organisierten Komplexität) unspezifischen Kompliziertheit dargestellt, die stets auf ein Defizit hinweist. Zur Diskussion wird vorgeschlagen: *Kompliziertheit* – relationales komparatives Kriterium/ ggf. Maß für die Menge und *qualitative Verschiedenartigkeit (Diversität, Varietät, Heterogenität)* der Struktur- und Funktionselemente, ihrer Relationen sowie der Funktionalität der Netzwerke und Verknüpfungen (Funktionsvielfalt, -umfang, -charakter, Emergenzen, Prozesscharakter, Nichtlinearitäten, Feedback) auf den im System/Organismus als Entwicklungsergebnis entstanden Entwicklungsniveaus/ Emergenzebenen. Der morphosyntaktisch *markierte* (präzisierende, spezifische, ausgefallener) komplementäre *Begriff Komplexität* reflektiert höhergradig Organisiertes (higher order), im Idealfall Metromorphes (≈ ‚Maßgeschneidertes‘, made-to-measure) und bietet so einen zentralen Referenzpunkt für alle Real- und Theoriensysteme.

Beide Termini formieren unterschiedliche paarige Antonyme. Korreliert sind einerseits die *polbildende*, markierte (präzisierende) Komplexität und die markierte (präzisierende) Elementarität, andererseits die *prinzipiell skalierbaren und graduierbaren* unspezifischen *Normalfälle Kompliziertheit und Einfachheit*.

