

УДК 541.64:536.7:539.2

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК¹

© 1997 г. Е. Р. Зубарев, Р. В. Тальрозе, Н. А. Платэ

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук

117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 18.12.96 г.

Принята в печать 20.12.96 г.

На примере радиационно и химически спищих акриловых сополимеров на основе 4-(4-циано-4'-дифенилокси)бутилакрилата и 2-гидроксиэтилакрилата изучено влияние условий формирования сетки, ее топологии и структуры узлов на фазовый переход нематик–изотропная фаза. В отличие от химического процесса только при радиационном спищивании сополимеров удается создать полимерную ЖК-сетку, в которой роль спишивок как дефектов сведена к минимуму за счет накопления последних в микрообластях, обединенных мезогенсодержащими звеньями. При этом ярко проявляется эффект спишивки в стабилизации нематической или изотропной фазы за счет фиксации определенной конформации полимерного клубка.

ВВЕДЕНИЕ

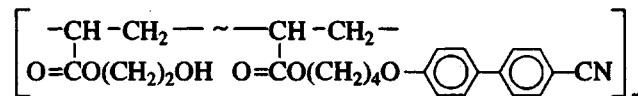
Жидкокристаллические полимерные сетки представляют собой особый класс ЖК-систем, в которых наиболее ярко проявляется взаимное влияние ЖК-порядка и цепного строения макромолекул в условиях обратимой высокоэластической деформации. Первые представители ЖК-сеток на основе спищих гребнеобразных полисилоксанов были синтезированы в 1981 г. Finkelmann и др. [1], и с этого момента процесс накопления информации о структуре и свойствах таких систем начал бурно развиваться как в экспериментальном [2, 3], так и в теоретическом направлениях [4–6].

Теоретическое описание термодинамических характеристик ЖК-сеток связано с установлением влияния условий формирования сетки на температуру фазового перехода. Феноменологическая теория Warner [7], которая базируется на фундаментальных принципах Ландау–де Женна [6] и предсказывает влияние условий на температуру фазового перехода, реально не нашла своего экспериментального подтверждения.

Причину указанного несоответствия следует, по-видимому, искать в одновременном наличии двух противоположных тенденций, сопровождающих процесс спишивания, а именно: стабилизирующего фактора спишивки за счет фиксации определенной конформации полимерного клубка и деструктурирующей роли спишивки как дефекта, нарушающего нематический порядок.

Цель настоящей работы – исследование влияния условий формирования сетки, ее топологии и структуры узлов на фазовый переход нематик–изотропная фаза.

В качестве основных объектов исследования были выбраны ЖК-сетки, полученные на основе нематических гребнеобразных сополимеров 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и 4-(4-циано-4'-дифенилокси)бутилакрилата (ЦДБ) различного состава



Выбор данных объектов определялся следующим рядом причин. Во-первых, известно, что соответствующий нематический гомополимер имеет достаточно высокую температуру стеклования (56°C) [8], что в свою очередь позволяет "замораживать" наведенную внешним полем ориентацию путем охлаждения образца до комнатной температуры. Во-вторых, как было показано в работе [9], акриловый гомополимер, содержащий четыре группы CH₂ в гибкой связке и цианобифенильные мезогенные фрагменты, обладает нематической фазой и способен к радиационному спишиванию. В-третьих, наличие гидроксилсодержащих звеньев обеспечивает формирование сетки в результате химической реакции с участием спишающего агента. Тем самым исследуемая система в целом позволяет провести сравнение структур, полученных в различных условиях спишивания.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32590а) и Фонда Фольксваген (1/71 344).

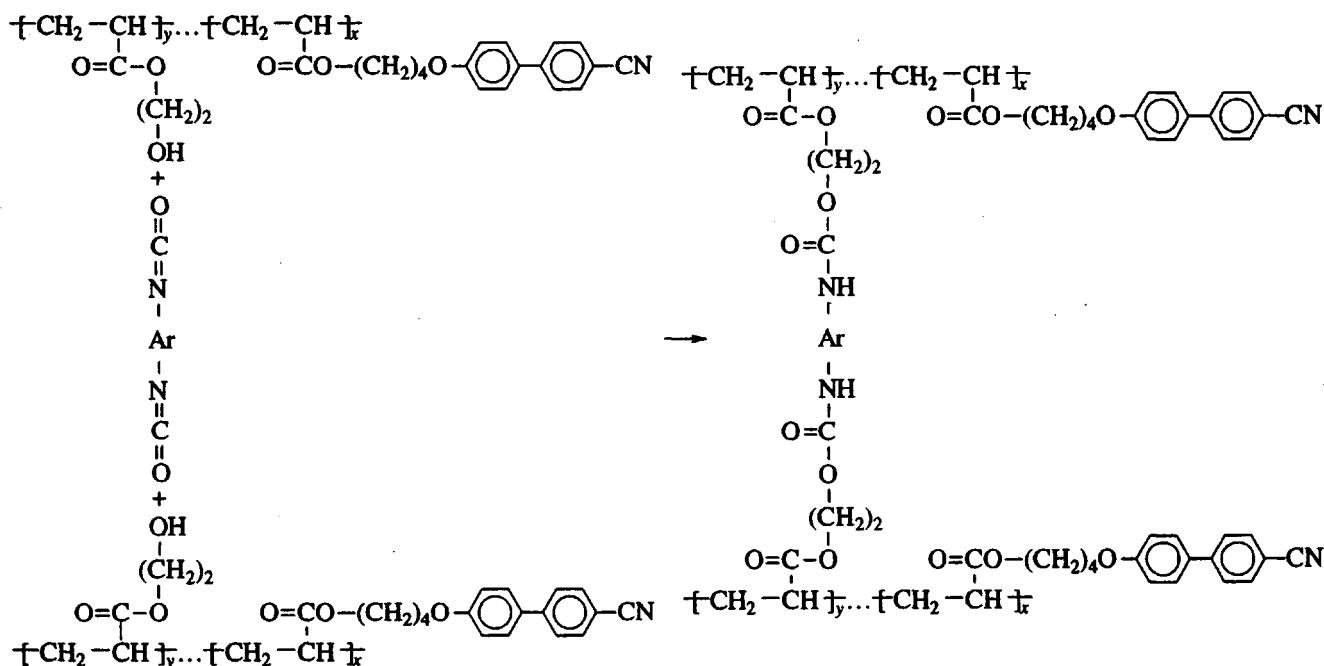
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономера проводили по методике [10]. Гомо- и сополимеры различного состава получали сополимеризацией соответствующих мономеров в хлорбензоле при 65°C в течение 35 ч. В качестве инициатора использовали 2,2'-азоизобутиронитрил (0.1% от общего веса мономеров). Полимеры осаждали метанолом из раствора в 1,2-дихлорэтане и ацетонитриле (4 : 1 по объему). Выход гомо- и сополимеров составлял 60%.

Идентификацию сополимеров осуществляли методом ИК-спектроскопии. Состав сополимеров определяли методом УФ-спектроскопии, используя значение коэффициента экстинкции, установленного для гомополимера в работе [11].

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе "Waters" с дифференциальным рефрактометром "R401". Результаты представлены в табл. 1.

Реакцию химического сшивания проводили по схеме



где $\text{Ar} = \text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---}$.

Порошок сополимера растворяли в смеси 1,2-дихлорэтана и ацетонитрила (4 : 1 по объему) и добавляли раствор сивающего агента – 4,4'-метилдифенилдиизоцианата (МДИ) в той же смеси растворителей. После получения гомогенного раствора смесь растворителей отгоняли. Сополи-

мер, содержащий сшивающий агент, сушили в вакууме при комнатной температуре. После полного удаления растворителя образец помещали в термокамеру, где сшивание протекало либо в фазе жидкого кристалла ($T = 20^\circ\text{C}$), либо при температуре изотропного расплава, на $5-10^\circ\text{C}$ выше точки просветления в течение 1 ч. Протекание реакции контролировали методом ДСК по исчезновению пика плавления сшивающего агента, а также по набуханию образцов в смеси 1,2-дихлорэтана и ацетонитрила.

В условиях экспериментально установленного исчерпания золь-фракции и сшивящего агента плотность сшивки рассчитывали из стехиометрических соотношений по формуле

$$M_c = m_{\text{сп}}/2v_{\text{МДИ}},$$

где m – масса сополимера, $v_{\text{МДИ}}$ – число молей сшивющего агента.

Справедливость использования этой формулы была установлена в результате сопоставления

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров

Состав сополимера ($x:y$)*	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{P}_n
85 : 15	1.8	3.08	620
90 : 10	1.4	3.92	470
95 : 5	1.8	3.45	580

* Здесь и в табл. 2 x и y — мольные доли звеньев с цианофункциональными группами и 2-гидроксиэтилакрилата соответственно.

рассчитанных значений M_c с соответствующими величинами, полученными из измерений эластического модуля при $T > T_{\text{пр}}$.

Для осуществления процесса сшивания под действием γ -излучения порошок сополимера помещали в ампулы, которые затем вакуумировали в течение 1 ч при температуре изотропного расплава при 0.133 Па. Ампулы запаивали и облучали дозами от 0.1 до 3 МГр при комнатной температуре и при 120°C (на 5–10° выше $T_{\text{пр}}$). Мощность дозы составляла 0.048 МГр/ч (γ -излучение ^{60}Co). Величину гель-дозы определяли стандартным образом [10] из кривых зависимости гель-фракции от дозы. Соответствующие значения гель-дозы приведены в табл. 2. Для характеристики плотности сшивки в сетках, образованных под действием γ -облучения, использовали параметр M_c , рассчитанный по формуле [12]

$$\overline{M}_c = \frac{9.65 \times 10^3}{RG_c},$$

где R – доза облучения, G_c – выход сшивания.

Фазовое поведение исследованных систем изучали на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler" марки TA-4000 с нагревательной ячейкой DSC-30. Кривые ДСК получали при скорости нагревания 15, 10, 5 и 2 град/мин для каждого исследованного образца. Температуру фазового перехода определяли в результате линейной экстраполяции зависимости положения пика на температурной шкале от скорости нагревания к нулевому значению последней. Точность эксперимента составляла $\pm 0.5^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 2, нематическая фаза, присущая мезогенсодержащему гомополимеру [8], сохраняется для сополимеров в широком интервале составов [13]. При этом имеет понижение $T_{\text{пр}}$ по мере увеличения содержания звеньев ГЭА. Наблюдаемый эффект не может быть связан с зависимостью температуры фазового перехода от ММ, так как исследованные системы характеризуются близкими значениями M_w (табл. 1), а является прежде всего результатом введения немезогенных фрагментов, нарушающих нематическое упорядочение. Учитывая роль инородных звеньев в цепи нематического полимера, мы ограничили область использованных систем сополимерами, содержащими не более 15% звеньев ГЭА. Данная система позволяет формировать трехмерную сетку с помощью как химического, так и радиационного сшивания (рис. 1).

Следует отметить, что формирование сетки в результате химической реакции с молекулами сивающего агента является хорошо изученным и широко применяемым способом получения

Таблица 2. Температуры фазовых переходов сополимеров различного состава

Состав сополимера ($x : y$)	$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$
100 : 0	124	59
95 : 5	115	57
90 : 10	112	57
85 : 15	110	56
80 : 20	107	54
60 : 40	93	54
40 : 60	76	45
20 : 80	Мезофазы нет	37

обычных и ЖК-эластомеров [2, 3]. Положение и структура узла в этом случае определены достаточно строго, так как сшивание может происходить лишь по гидроксильным группам.

В то же время радиационное сшивание, уже применявшееся ранее в случае гребнеобразных ЖК-гомополимеров [10], имеет свою специфику по сравнению с химическим сшиванием. Этот метод позволяет не вводить в систему "инородные" фрагменты молекулы сивающего агента, способные в значительной степени влиять на свойства получаемой сетки. Вместе с тем недостатком указанного метода является его неспецифичность, поскольку в случае ЖК-гомополимеров нельзя однозначно сказать, какие именно группы или участки макромолекулы являются ответственными за формирование трехмерной сетки.

Рассмотрим фазовое поведение ЖК-эластомеров, полученных химическим сшиванием сополи-

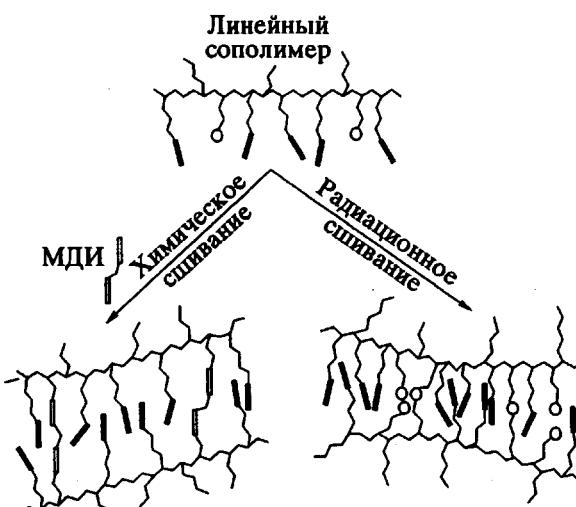


Рис. 1. Схема формирования ЖК-сетки в различных условиях сшивания.

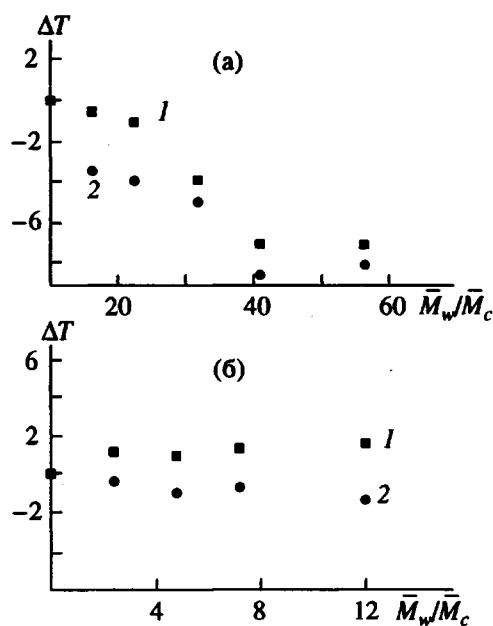


Рис. 2. Зависимость сдвига температуры просветления T_{np} в спищих сетках по отношению к T_{np} линейной системы от плотности спишки для образцов, полученных химическим спишиванием сополимера в нематической фазе при 20°C (1) и в изотропном расплаве при 120°C (2). Мольное соотношение ЦДБ : ГЭА = 85 : 15 (а) и 90 : 10 (б).

мера, содержащего 15% ГЭА. На рис. 2а приведена зависимость сдвига температуры фазового перехода ΔT сетки по отношению к T_{np} исходного линейного сополимера от плотности спишки для образцов, спищих в нематической и изотропной фазах.

В случае химического спишивания наблюдается понижение температуры фазового перехода нематик–изотропная фаза как при спишивании в изотропном расплаве, так и в жидкокристалле. Понижение T_{np} тем больше, чем выше плотность спишки ЖК-эластомера. Однако при этом падение T_{np} для образцов, спищих в нематической фазе, существенно меньше, чем в случае образцов, полученных в изотропном расплаве для всех исследованных значений плотности спишки.

Такой характер изменения T_{np} можно объяснить тем, что введенные в систему спишки в основном играют роль дефектов, нарушающих ЖК-упорядочение мезогенных фрагментов. Именно поэтому рост плотности спишки вызывает все большее понижение температуры просветления. В то же время отчетливо проявляется стабилизирующая роль спишек, находящая свое отражение в существенно меньшем понижении T_{np} для образцов, спищих в нематической фазе. Однако влияние спишек как дефектов преобладает над стабилизирующим эффектом, что связано, по-видимому, с высокой концентрацией спишек,

а также с большими размерами и жесткой структурой узлов сетки.

Следует заметить, что для наименьшего исследованного значения плотности спишки ($M_w/M_c = 12$) наблюдается лишь незначительное понижение T_{np} для образцов, спищих в ЖК-фазе (рис. 2а). Тем самым можно предположить, что в области малых концентраций спишек ($M_w/M_c < 12$) роль последних как дефектов сведена к минимуму. Другими словами, это позволяет наблюдать стабилизирующий эффект спишка в "чистом виде".

Рассмотрим в этой связи зависимость величины сдвига температуры фазового перехода ΔT от плотности спишки в интервале $2 < M_w/M_c < 12$ для образцов, полученных спишиванием линейного сополимера, содержащего 10% звеньев ГЭА (рис. 2б).

Образцы, спищие в жидкокристалле, демонстрируют повышение температуры просветления, в то время как сетки, полученные в изотропном расплаве, характеризуются падением ΔT . Эти результаты качественно совпадают с теоретическими предсказаниями Warner и др. [7] и подтверждают высказанное выше предположение, хотя наблюдаемые изменения температуры фазового перехода весьма малы. Столь слабый эффект можно также интерпретировать в рамках этой теории, предсказывающей пропорциональную зависимость между сдвигом ΔT и количеством введенных спишек.

Отметим, что стремление свести к минимуму роль спишек как дефектов за счет уменьшения их концентрации одновременно влечет за собой значительное понижение стабилизирующего эффекта. Тем самым химическое спишивание не позволяет в полной мере разделить противоположные эффекты влияния спишек на фазовый переход.

Более однозначным с этой точки зрения оказалось радиационное спишивание. Известно, что процесс спишивания акриловых гомополимеров с цианбифенильными мезогенными группами характеризуется высокими гель-дозами, что связано со стабилизирующим действием этих групп по отношению к γ -излучению [9]. Введение гидроксилсодержащих звеньев в полимерную цепь и увеличение их содержания вызывает значительное падение гель-дозы R_g (рис. 3). Например, введение 15% звеньев ГЭА вызывает понижение гель-дозы более чем в 10 раз по сравнению с R_g гомополимера. Это означает, что энергия, поглощенная которой приводит к образованию одной поперечной спишки на среднестатистическую макромолекулу, существенно уменьшается по мере увеличения содержания звеньев ГЭА. Иначе говоря, в сополимере существуют группы, более чувствительные к γ -излучению, чем фрагменты гомополимера. Очевидно, что в данном случае

роль центров сшивания могут играть гидроксильные группы.

Следовательно, в изучаемых системах удается реализовать ситуацию, когда формирование сетки происходит за счет одних и тех же групп как для химического, так и для радиационного сшивания (рис. 1). Однако структура узла сетки принципиально различна. В случае химического сшивания – это жесткий, объемный фрагмент молекулы МДИ, в то время как при γ -облучении сшивка должна образовываться в результате рекомбинации возникающих в системе радикалов. Последние могут получаться при разрыве связи С–ОН или при отрыве протона гидроксильной группы с последующим образованием пероксидного фрагмента.

Термические свойства ЖК-эластомеров, синтезированных в результате γ -облучения, значительно отличаются от свойств сеток, полученных химическим сшиванием. На рис. 4 приведена зависимость ΔT от плотности сшивки (M_w/M_c) для образцов, радиационно сшитых в жидкокристалле при 20°C. Во всей исследованной области значений плотности сшивки $T_{\text{пр}}$ сеток выше, чем у исходного линейного сополимера. При этом даже небольшое количество сшивок ($M_w/M_c = 2$) вызывает скачок температуры просветления на $5 \pm 1^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение концентрации сшивок в широком диапазоне ($2 < M_w/M_c < 25$) практически не влияет на температуру фазового перехода полученных ЖК-сеток, которая остается постоянной в пределах точности эксперимента и имеет значение на 4–5°C выше исходной величины для линейного сополимера.

Переход к исследованию процесса радиационного сшивания в области высоких температур (выше $T_{\text{пр}}$) показал, что величина гель-дозы не зависит от температуры. Это привело к выводу о том, что возможное изменение конформации макромолекулярного клубка выше и ниже $T_{\text{пр}}$ не влияет на механизм процесса сшивания и позволяет провести корректное сопоставление свойств ЖК-эластомеров, полученных при сшивании сополимера в жидкокристалле и изотропном расплаве.

На рис. 4б показана зависимость ΔT для ЖК-эластомеров, синтезированных в результате γ -облучения линейного сополимера состава 95 : 5. Образцы, сшитые в нематической фазе, демонстрируют рост температуры просветления, в то время как сетки, приготовленные в изотропном расплаве, характеризуются уменьшением $T_{\text{пр}}$. Эти результаты находятся в полном соответствии с теоретическими предсказаниями Warner [7]. Следует обратить особое внимание и на тот факт, что столь значительные эффекты отклонения температуры просветления в сторону как более высоких, так и более низких температур наблюдаются при очень ма-

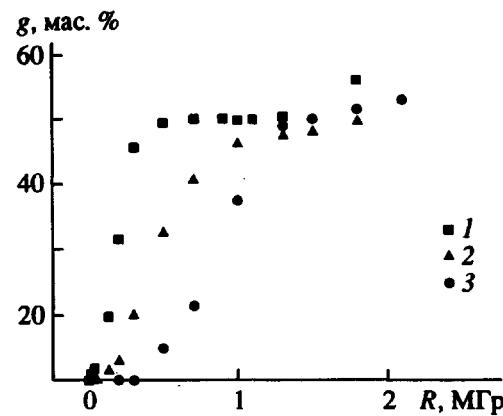


Рис. 3. Зависимость выхода гель-фракции от дозы облучения для сополимеров состава 85 : 15 (1), 90 : 10 (2) и 95 : 5 (3).

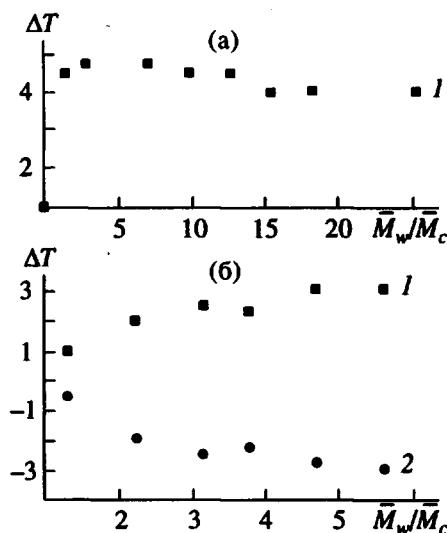


Рис. 4. Зависимость сдвига температуры просветления в сшитых сетках по отношению к $T_{\text{пр}}$ линейной системы от плотности сшивки для образцов, полученных радиационным сшиванием сополимеров в нематической фазе при 20°C (1) и в изотропном расплаве при 120°C (2). Мольное соотношение ЦДБ : ГЭА = 85 : 15 (а) и 95 : 5 (б).

лой плотности сшивки ($1 < M_w/M_c < 5.5$). При этом по-прежнему абсолютная величина ΔT , начиная с некоторого малого значения M_w/M_c (около 3), перестает зависеть от концентрации сшивок.

Для объяснения приведенных результатов следует напомнить, что в случае радиационно сшитых сеток в нематической фазе гомополимеров проявляется явно выраженная тенденция к понижению $T_{\text{пр}}$ [10], указывающая на активную роль сшивки как дефекта. Это существенно отличает сетки на основе гомополимеров от образцов, полученных сшиванием сополимеров с невысоким содержанием (от 5 до 15%) звеньев ГЭА.

Причину такого различия следует, по-видимому, искать в изменении мест локализации сшивок при переходе от гомо- к сополимеру и в изменении механизма процесса сшивания, который протекает в сополимерах с участием гидроксильных групп немезогенных звеньев. Можно предположить, что в силу существенного отличия в строении ГЭА и ЦДБ в сополимерах существуют микрообласти с повышенной концентрацией звеньев различного сорта. По этой причине радиационное облучение приводит к образованию и накоплению сшивок в микрообластях, обогащенных звеньями ГЭА. Эти области "экранируют" узлы сетки от мезогенных групп, не позволяя им выполнять роль дефекта, нарушающего нематическое упорядочение. В результате образующиеся сшивки "работают" лишь как элементы, стабилизирующие нематическую (облучение в жидкокристалле) или изотропную (сшивание при $T > T_{\text{пр}}$) фазы. Тем самым реализуется ситуация, когда роль сшивок как дефектов практически полностью устранена, и стабилизирующий эффект проявляется в "чистом виде". Как следствие, наблюдается хорошее качественное соответствие с теоретическими предсказаниями [7].

Приведенное предположение находит свое подтверждение и в независимости $T_{\text{пр}}$ получаемых сеток от плотности сшивки. Последнее может быть связано с тем, что накопление узлов действительно происходит в локализованных микрообластях, поэтому даже значительное увеличение общей концентрации сшивок практически не влияет на температуру просветления ЖК-фазы. Вместе с тем наблюдаемый сдвиг $T_{\text{пр}}$ обеспе-

чивается фиксацией исходной анизотропной или изотропной конформации клубка.

По существу, мы пришли к заключению, что радиационно сшитая система характеризуется не-гомогенным распределением сшивок в объеме макроскопического образца. Здесь следует отметить, что наблюдаемое соответствие экспериментальных данных теоретически предсказанному для радиационно сшитых сеток является лишь качественным. Напомним, что в теории Warner [7] величина ΔT прямо пропорциональна количеству введенных сшивок, что не соответствует приведенной экспериментальной зависимости. Это связано с тем, что теория никак не учитывает пространственное распределение узлов сетки. Следовательно, при описании фазового поведения нематических ЖК-сеток необходимо рассматривать степень гомогенности распределения сшивок по объему, значительное влияние которой впервые показано в наших экспериментах.

В то же время, если вернуться к радиационно сшитым гомополимерам, образование узлов, расположенных в непосредственном контакте с мезогенными группами, может происходить только за счет разрыва связей C-H и рекомбинации соответствующих радикалов в основной цепи и полиметиленовой развязке. В любом случае такие узлы будут нарушать нематическое упорядочение и, как следствие, понижать $T_{\text{пр}}$ конечной системы по сравнению с исходной, что и наблюдалось в эксперименте [10]. Схематическое изображение такой ЖК-сетки, получаемой при радиационном сшивании гомополимеров, представлено на рис. 5, где отмечены наиболее вероятные участки образования узлов сетки.

Возникает вопрос, почему химически сшитые системы, в которых образование узлов идет с участием тех же гидроксильных групп, ведут себя иначе по сравнению с радиационно сшитыми сополимерами. Это может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, молекулы сшивающего агента МДИ имеют большие размеры, одновременно сочетающиеся с жесткой структурой, и, как следствие, полное "экранирование" таких узлов не происходит. Во-вторых, легко заметить очевидное сходство химического строения МДИ и мезогенных фрагментов. По этой причине молекулы сшивающего агента способны проникать в микрообласти с повышенной концентрацией мезогенодержащих звеньев, которые включают в себя некоторое количество звеньев ГЭА. Эта тенденция должна увеличиваться с ростом концентрации сшивок, что находит свое отражение в резком падении $T_{\text{пр}}$ по мере возрастания плотности сшивки.

Суммируя, можно заключить, что фазовое поведение ЖК-эластомеров определяется соотношением между стабилизирующей и нарушающей

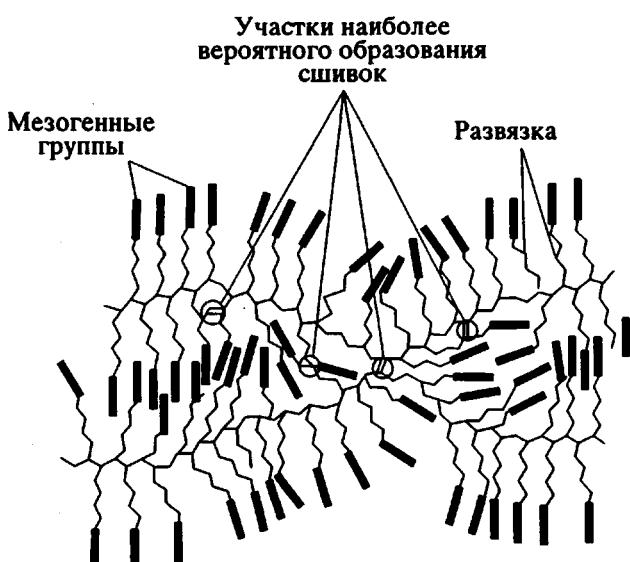


Рис. 5. Схема формирования ЖК-сетки в гомополимерах под действием γ -облучения.

ЖК-упорядочение ролью сшивок. Кроме того, значительное влияние оказывает пространственное распределение узлов сетки, т.е. ее топология, а также структура самой сшивки. В случае радиационного сшивания сополимеров роль сшивок как дефектов сводится к минимуму за счет накопления последних в микрообластях, обедненных мезогенсодержащими звеньями. Именно в этом случае удается наблюдать качественное соответствие с теоретическими предсказаниями. Фиксация анизотропной конформации клубка в нематической фазе способствует ее стабилизации, что находит отражение в росте температуры фазового перехода нематик–изотропный расплав, в то время как фиксация изотропного клубка в расплаве стабилизирует изотропную фазу и, как следствие, понижает $T_{\text{пр}}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Finkelmann H., Kock H., Rehage G. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1981. V. 2. P. 317.
2. Zentel R., Benalia M. // Makromol. Chem. 1986. B. 88. S. 665.
3. Davis F., Gilbert A., Mann J., Mitchell G. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986. V. 7. P. 1333.
4. De Gennes P.G., Hebd C.R. // Seances Acad. Sci. 1975. V. 28. P. 101.
5. De Gennes P.G. The Physics of Liquid Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1974.
6. De Gennes P.G. Polymer Liquid Crystals. New York: Acad. Press, 1982.
7. Warner M., Gelling K., Vilgis T. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 4408.
8. Gubina T.I., Kise S., Kostromin S.G., Talroze R.V., Shibaev V.P., Platé N.A. // Liq. Cryst. 1989. V. 4. P. 197.
9. Talroze R.V., Gubina T.I., Shibaev V.P., Platé N.A. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1990. V. 11. P. 67.
10. Губина Т.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.
11. Костромин С.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1982.
12. Чарлэби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Иностр. лит., 1962.
13. Zubarev E.R., Talroze R.V., Yuranova T.I., Vasilets V.N., Platé N.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1996. V. 17. P. 43.

The Phase Behavior of Nematic Liquid-Crystalline Polymer Networks

E. R. Zubarev, R. V. Tal'roze, and N. A. Platé

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, 117912 Moscow, Russia*

Abstract—The effect of the conditions of network formation, its topology, and the structure of junctions on the phase transition nematic–isotropic phase was studied for radiation and chemically cross-linked acrylic copolymers based on 4-(4-cyano-4'-biphenyloxy)butyl acrylate and 2-hydroxyethyl acrylate. In contrast to the chemical process, only radiation-induced cross-linking of the copolymers allows one to obtain a polymer LC network in which the role of cross-linkages as defects is minimized because of their accumulation in microregions depleted of mesogene-containing units. In this case, the effect of cross-linkage in the stabilization of the nematic or isotropic phase is marked due to fixation of a certain conformation of polymer coil.