

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2024)04-0296-08

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024040296

超强酸催化的聚醚醚酮的咪唑官能化改性研究*

王昊, 祝铭, 秦颖, 张正辉**

(南阳师范学院, 南阳 473061)

摘要: 含咪唑结构的聚合物作为酸性或碱性燃料电池用离子交换膜材料, 得到了广泛关注, 然而能直接在芳香族聚合物中引入咪唑官能团的改性方法却很少。文章提出了一种超强酸催化的“咪唑甲基化反应”改性的新方法, 并通过2种含羟甲基的商业化咪唑化合物对商业化聚醚醚酮(PEEK)的改性进行了例证。通过¹H NMR证明了改性是通过咪唑化合物的羟甲基与PEEK主链中富电子芳环间的付氏烷基化反应进行的, 并且在超强酸三氟甲磺酸(TFSA)催化下能定量完成。

关键词: 超强酸, 咪唑, 聚醚醚酮, 改性, 离子交换膜

中图分类号: O631.3 **文献标志码:** A

1 前言

咪唑结构是一种独特的既能与酸又能与碱发生相互作用的“酸碱两性”芳杂环结构, 赋予含咪唑结构的聚合物优良的耐酸碱稳定性、耐高温等优点。同时, 咪唑结构还易于通过化学转化引入阴离子或阳离子荷电基团, 因此含咪唑结构的聚合物作为酸性或碱性燃料电池用离子交换膜材料得到了广泛关注^[1]。以聚苯并咪唑(PBI)为代表的主链型咪唑聚合物已经得到了一定程度的商业化应用。但PBI的合成困难、价格昂贵, 因此将咪唑结构连接到相对易得的聚合物, 特别是耐热、耐水解的芳香族聚合物的侧链, 是一种可能的替代路线。目前文献中报道了几种合成侧链含咪唑结构的芳香族聚合物的方法。最常用的一种方法是首先通过氯甲基化或溴甲基化在芳香族聚合物芳环上引入氯或溴甲基, 然后与咪唑化合物发生门舒特金(Menshutkin)反应以引入侧链咪唑结构(图1(a))^[2]。另一种可行

的方法是首先得到侧链含羧基的芳香族聚合物, 然后利用羧基与邻苯二胺类化合物间的环化反应引入侧链咪唑结构(图1(b))^[3]。国内长春应化所的张所波等开发了一种从单体出发的新方法, 即首先合成含咪唑基团的双酚单体, 然后通过与活性二氟芳基单体间的聚合反应得到侧链含咪唑基团的聚芳醚砜(图1(c))^[4-5]。

尽管基于这些侧链咪唑官能化的芳香族聚合物的离子交换膜表现出可观的性能, 所用合成方法却通常需要预先在芳香族聚合物侧链引入特定官能团(如氯/溴甲基、羧基等), 因此迫切需要开发更简洁的在芳香族聚合物侧链引入咪唑官能团的方法。

近年来, 以三氟甲磺酸(TFSA)为代表的超强酸在催化芳香族阴离子交换膜材料的合成中备受关注^[6-13]。相较于催化聚合, 关于超强酸催化芳香族聚合物改性方面的研究则很少。本实验室曾报道了TFSA催化的商业化聚醚醚酮(PEEK)的苯基化改性反应研究, 获得了性能优

* 收稿日期: 2023-11-30

基金项目: 国家重点研发计划课题(基金号 2022YFB3805301)。

作者简介: 王昊(2000—), 硕士研究生。

**通信作者: 张正辉, E-mail: zhangzh@mail.ustc.edu.cn

引用本文: 王昊, 祝铭, 秦颖, 张正辉. 超强酸催化的聚醚醚酮的咪唑官能化改性研究[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(4): 296-303.

Citation: WANG Hao, ZHU Ming, QIN Ying, ZHANG Zheng-hui. Functionalization of Poly(Ether Ether Ketone) with Imidazole Groups Catalyzed by Superacid[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(4): 296-303.

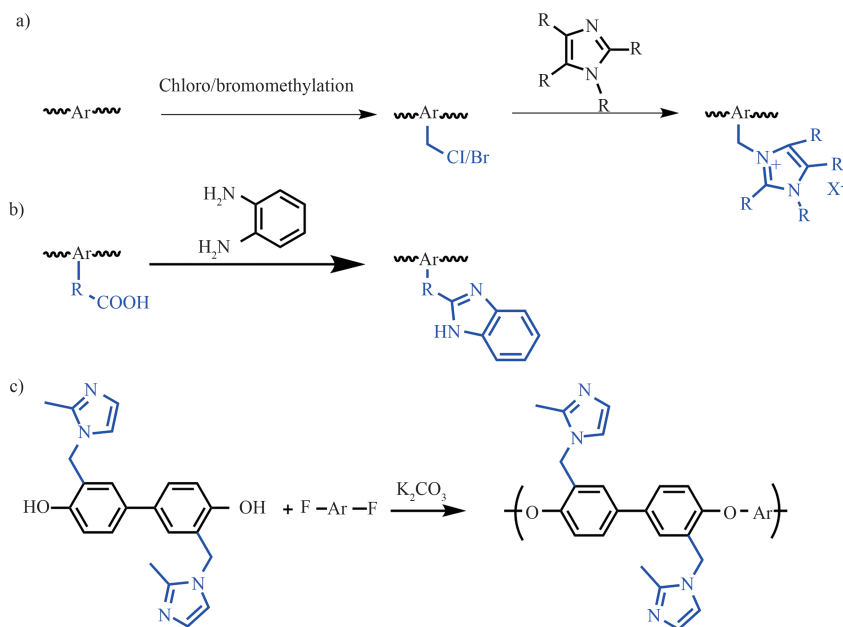


图1 文献中合成侧链含咪唑结构的芳香族聚合物的方法。

Figure 1 Synthetic methods of aromatic polymers containing side-chain imidazole groups in the literature.

异的侧链型阴离子交换膜材料^[14]。考虑到芳香族聚合物基体的种类丰富(如聚苯醚类、聚醚酮类、聚醚砜类、聚苯类等),超强酸催化的改性反应在合成芳香族阴离子交换膜材料领域有很大的发展空间。

基于上述背景,为了直接在芳香族聚合物侧链引入咪唑官能团,本文首次提出了一种超

强酸催化的“咪唑甲基化反应”的改性方法(图2),即咪唑羟甲基在超强酸的催化下与芳香族聚合物基体中的富电子芳环发生付氏烷基化反应,从而一步引入侧链咪唑结构。为了验证这一想法,本文以PEEK为基体,探究商业化的羟甲基咪唑类化合物在不同质子酸催化下对PEEK的改性能力。

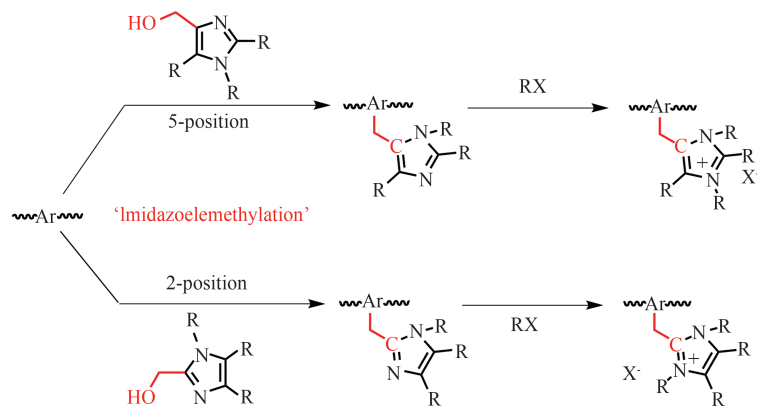


图2 芳香聚合物“咪唑甲基化反应”的改性方法。

Figure 2 Conceptual illustration of “imidazole methylation” modification of aromatic polymers.

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

主要仪器:真空干燥箱(DZF-6010)、分析天平(0.0001 g,梅特勒-托勒密)、移液枪(大龙)、集热式磁力搅拌器(DF-101S)、电热恒温

鼓风干燥箱(DZF-6020)。

主要试剂:聚醚醚酮(PEEK, Victrex®)、甲磺酸(MSA)、三氟甲磺酸(TFSA)、4-甲基-5-羟甲基咪唑盐酸盐(MIM₅)、1-甲基-2-羟甲基咪唑(MIM₂)、碘甲烷、无水碳酸钾、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)。除PEEK使

用前在 120 °C 下真空干燥 24 h 外, 其他试剂均直接使用。

2.2 合成过程

2.2.1 PEEK 的咪唑官能化改性

向 PEEK (1.0005 g, 含 3.47 mmol 重复单元) 的 TFSA 溶液 (10.0 mL) 中加入 MIM₂ (0.3893 g, 3.47 mmol), 80 °C 下磁力搅拌反应 20 h。冷却至室温后, 将反应液缓慢滴入大量水中, 所得血红色纤维状沉淀用热水浸泡至米白色, 再用稀氢氧化钠溶液 (0.5 mol/L) 浸泡约 4 h, 然后将其放入索氏抽提器中用水抽提至少 8 h, 最后干燥得到咪唑官能化的 PEEK 改性产物 IM₂-PEEK-*x*。采用同样的方法, 使用 MIM₅ 替代 MIM₂ 进行改性, 相应的产物记为 IM₅-PEEK-*x*。

2.2.2 咪唑官能化 PEEK 的季铵化反应

典型的实验步骤如下: 向 100 mL 圆底烧杯中加入上述 IM₂-PEEK-*x* (0.5000 g, 官能化程度 100%) 及 DMSO (10.0 mL), 室温下磁力搅拌溶解, 然后依次加入碳酸钾 (0.1808 g, 1.31 mmol) 与碘甲烷 (163 μL, 2.62 mmol), 在室温下避光搅拌反应 48 h。将反应液滴入水中, 所得沉淀用水反复洗涤, 最后真空干燥得到季铵化的 PEEK 改性产物, 记为 QIM₂-PEEK-*x*。

2.3 表征与测试

¹H (400 MHz) 核磁共振光谱 (NMR) 由

Avance 400 (Bruker, 德国) 记录, 溶剂为氘代二甲基亚砷 (DMSO-d₆, 含四甲基硅烷内标); 元素分析 (EA) 由 Unicube (Elementar, 德国) 测试; 热重分析 (TGA) 由 TGA Q5000 (TA, 美国) 在氮气气氛下测量, 温度范围为室温到 800 °C, 升温速率为 10 °C/min。

3 结果与讨论

3.1 咪唑官能化 PEEK 的合成与表征

3.1.1 咪唑官能化改性条件的筛选

如图 3 所示, 本文选择羟甲基分别在咪唑环 2-位和 5-位的 2 种商业化咪唑化合物 MIM₂ 和 MIM₅ 对 PEEK 进行改性, 期望咪唑羟甲基在质子酸催化剂的作用下得到咪唑亚甲基碳阳离子中间体, 然后与 PEEK 中的富电子芳环 (1,4-二氧-亚苯基单元) 发生亲电反应 (付氏烷基化反应), 从而分别得到 IM₂-PEEK-*x* 和 IM₅-PEEK-*x*。

显然, 质子酸催化剂对咪唑亚甲基碳阳离子中间体的形成至关重要, 因此本文首先重点考察不同质子酸催化剂 (同时作为溶剂) 的影响。如表 1 所示, 固定 MIM₂ 或 MIM₅ 与 PEEK 中 1,4-二氧-亚苯基单元的比例为 1:1, 当使用中等酸性的甲磺酸 (MSA) 时 (Entry 1、2), 所得产物在 DMSO 与 NMP 中看不出溶胀, 说明 PEEK 的改性程度 *x* 很低 (考虑到原始 PEEK 在 DMSO 与 NMP 中完全不溶解甚至不溶胀, 所以所得产物

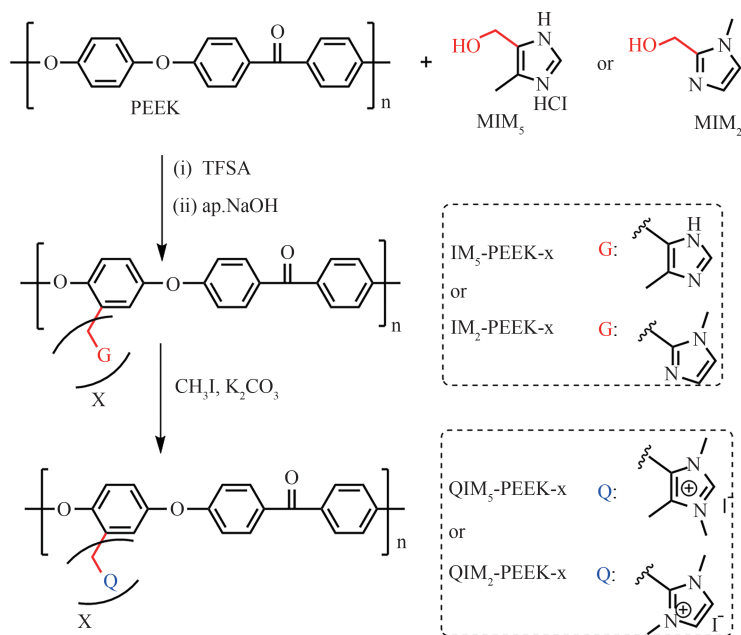


图 3 超强酸催化 PEEK 咪唑甲基化及其季铵化改性的合成。

Figure 3 Synthetic illustration of superacid-catalyzed imidazolomethylation of PEEK and subsequent quaternization modification.

在 DMSO 与 NMP 中的溶胀与溶解性可以作为定性判断改性程度的一种简便方法); 当使用超强酸 TFSA 与 MSA 的 1:1 (体积比) 共混酸时 (Entry 3、4), 无论改性试剂是 MIM₂ 还是 MIM₅, 改性产物都变得可溶于 DMSO 与 NMP。进一步地, N/C 元素分析表明两者都达到了较高的取代程度, 说明随着催化剂酸性的增强, MIM₂ 或 MIM₅ 中的羟甲基更易发生质子化而形成咪唑亚甲基碳阳离子, 从而促进付氏烷基化反应的发生。另外, MIM₅ 作为改性试剂时所取得的改性程度 ($x=87.5%$) 略高于 MIM₂ ($x=78.8%$), 这可能是因为相比于 2-位羟甲基, 5-位羟甲基本身所受咪唑环的吸电子作用更小, 同时还受 MIM₅ 中 4-位甲基的推电子作用, 更有利于咪唑亚甲基碳阳离子中间体的稳定; 当单独使用超强酸 TFSA 时 (Entry 5、6), 无论改性

试剂是 MIM₂ 还是 MIM₅, 都可实现定量取代。由此可知, 催化效率随酸性的增强而提高, 这应该是由质子酸酸性越强, 越有利于催化碳阳离子中间体的形成。因此, 从改性效率的角度出发, 将超强酸 TFSA 确定为最优选择。

在 TFSA 催化下, 通过调节改性试剂 MIM₂ 或 MIM₅ 与 PEEK 的比例 (Entry 7~10) 基本可以实现改性程度的定量调控。值得注意的是, 在质子酸的作用下, 咪唑环会荷正电, 所以理论上咪唑结构的引入会钝化相应的 PEEK 上的 1,4-二氧-亚苯基单元, 这可能会限制每个该单元上只能有 1 个咪唑取代基。然而, 事实上当 MIM₂ 与 PEEK 的摩尔比增加到 2:1 时 (Entry 11), 取代程度甚至能达到 122%, 这说明在超强酸 TFSA 的催化下每个 1,4-二氧-亚苯基单元上有实现多个咪唑取代基的潜力, 有利于后续应用。

表1 PEEK 咪唑甲基化改性条件的筛选^a

Table 1 Screening of conditions for imidazole methylation modification of PEEK^a

Entry	Solvent	Imidazole	Ratio ^b	Solubility ^c		EA			x^d
				DMSO	NMP	N%	C%	H%	
1	MSA	MIM ₂	1:1	-	-	n.d. ^e	n.d.	n.d.	n.d.
2	MSA	MIM ₅	1:1	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	MSA/TFSA ^f	MIM ₂	1:1	+	+	5.848	72.630	4.910	n.d. (79% ^g)
4	MSA/TFSA ^f	MIM ₅	1:1	+	+	6.186	70.850	4.983	92% (88% ^g)
5	TFSA	MIM ₂	1:1	+	+	n.d.	n.d.	n.d.	100%
6	TFSA	MIM ₅	1:1	+	+	n.d.	n.d.	n.d.	100%
7	TFSA	MIM ₂	2:3	+	+	n.d.	n.d.	n.d.	67%
8	TFSA	MIM ₅	1:2	+	+	n.d.	n.d.	n.d.	50%
9	TFSA	MIM ₂	1:3	±	+	2.733	75.721	4.553	n.d. (32% ^g)
10	TFSA	MIM ₅	1:4	±	±	2.186	77.478	4.617	n.d. (25% ^g)
11	TFSA	MIM ₂	2:1	+	+	n.d.	n.d.	n.d.	122%

^a 1 g PEEK 在 10 mL 溶剂中, 80 °C, 20 h; ^b MIM₂ 或 MIM₅ 与 PEEK 中对苯二酚单元的摩尔比; ^c + 可溶, - 未卷曲, ± 膨胀 (通过在 80 °C 下观察 0.01 g 聚合物在 5 mL 溶剂中的状态 2 h 来判断); ^d 根据 ¹H NMR 计算的取代度; ^e 未检测到; ^f 1:1 (按体积计); ^g 由 EA 测量的 N/C 摩尔比计算。

^a 1 g of PEEK in 10 mL of solvent, 80 °C, 20 h; ^b the molar ratio of MIM₂ or MIM₅ to the hydroquinone unit in PEEK; ^c + soluble, - unswollen, ± swollen (judged by observing the state of 0.01 g polymer in 5 mL solvent at 80°C for 2 h); ^d the degree of substitution calculated from ¹H NMR; ^e not detected; ^f 1:1 by volume; ^g calculated from N/C molar ratio measured by EA.

3.1.2 咪唑官能化改性 PEEK 的表征

除了通过溶解性和元素分析 (表 1) 初步判断改性反应的发生程度和改性产物中 N 元素的存在外, 本文通过 ¹H NMR 进一步确定改性产物的结构和改性程度。图 4 为改性产物 IM₂-PEEK- x 的代表性的 ¹H NMR。其中图 4(a) 中除了原本应归属于 PEEK 主链中羰基邻位芳环氢的峰 a (7.75 ppm) 外, 还显现出分别对应于咪唑侧基中亚甲基和甲

基的峰 b (3.96 ppm) 和峰 c (3.44 ppm)。由此, 改性程度 x 可以通过峰 b 与峰 a 的积分比进行定量计算。这说明改性反应如预想中一样, 是通过咪唑羟甲基与 PEEK 主链中富电子芳环间的付氏烷基化反应进行的, 并且在超强酸 TFSA 作用下改性程度 x 与添加比例基本一致 (表 1, Entry 7)。注意到图 4(a) 中峰 c 与水峰相邻, 易受水峰干扰, 因此向 DMSO-d₆ 溶剂中加入少量三氟乙酸, 尝试

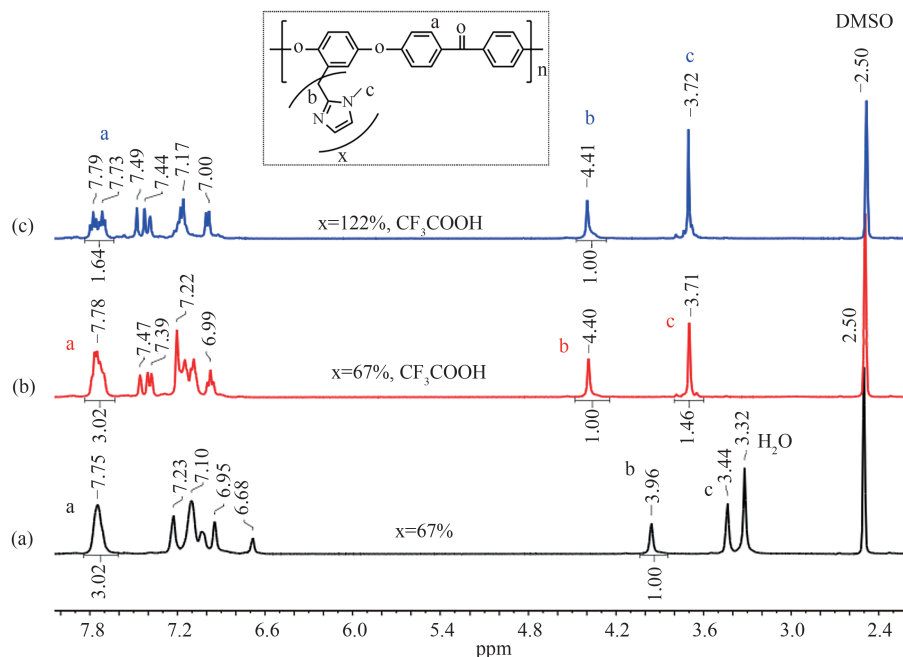


图4 改性产物 $\text{IM}_2\text{-PEEK-}x$ 的代表性的 $^1\text{H NMR}$, (a) $x=67\%$, DMSO- d_6 作为溶剂, (b) $x=67\%$, DMSO- d_6 与少量三氟乙酸作为溶剂, (c) $x=122\%$, DMSO- d_6 与少量三氟乙酸为溶剂。

Figure 4 $^1\text{H NMR}$ of $\text{IM}_2\text{-PEEK-}x$, (a) $x=67\%$, DMSO- d_6 as solvent, (b) $x=67\%$, DMSO- d_6 with a small amount of trifluoroacetic acid as solvent, (c) $x=122\%$, DMSO- d_6 with a small amount of trifluoroacetic acid as solvent.

排除水峰的干扰。如图4(b)所示, 少量三氟乙酸的加入确实消除了通常出现在3.3 ppm的水峰, 并且由于三氟乙酸对咪唑侧基的质子化, 咪唑侧基上的峰均明显向低场高位移处迁移, 而归属于羰基邻位芳环氢的峰a几乎不迁移, 这进一步佐证了改性产物的结构与预期一致。图4(c)展示了

$\text{IM}_2\text{-PEEK-}x$ ($x=122\%$) 的 $^1\text{H NMR}$, 与图4(b)相比, 归属于咪唑侧基的峰不变, 但芳环氢区域谱图变得更复杂, 应该是由添加比例为2:1时所生成的部分双取代结构造成的(表1, Entry 11)。

图5为改性产物 $\text{IM}_5\text{-PEEK-}x$ 的代表性的 $^1\text{H NMR}$ 。与图4(a)中 $\text{IM}_2\text{-PEEK-}x$ 的 $^1\text{H NMR}$ 类似,

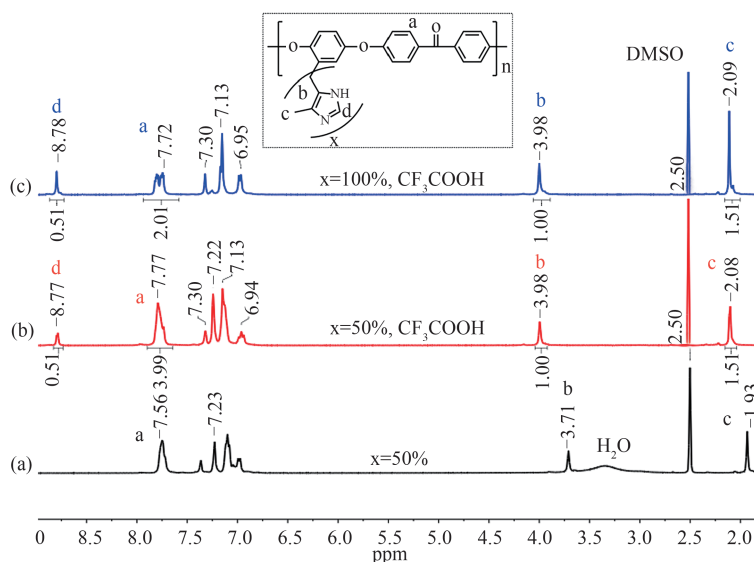


图5 改性产物 $\text{IM}_5\text{-PEEK-}x$ 的代表性的 $^1\text{H NMR}$, (a) $x=50\%$, DMSO- d_6 作为溶剂, (b) $x=50\%$, DMSO- d_6 与少量三氟乙酸作为溶剂, (c) $x=100\%$, DMSO- d_6 与少量三氟乙酸作为溶剂。

Figure 5 $^1\text{H NMR}$ of $\text{IM}_5\text{-PEEK-}x$, (a) $x=50\%$, DMSO- d_6 as solvent, (b) $x=50\%$, DMSO- d_6 with a small amount of trifluoroacetic acid as solvent, (c) $x=100\%$, DMSO- d_6 with a small amount of trifluoroacetic acid as solvent.

图5(a)中除了原本应归属于PEEK主链中羰基邻位芳环氢的峰a (7.75 ppm), 还显现出分别对应于咪唑侧基中亚甲基和甲基的峰b (3.71 ppm) 和峰c (1.93 ppm)。同样地, 当向DMSO-d₆溶剂中加入少量三氟乙酸时(图5(b)), 水峰消失, 并且咪唑侧基上的峰均由于质子化的吸电子作用而向低场高位移处迁移, 特别是咪唑环2-位氢能迁移到8.77 ppm(峰d)^[15]。通过峰b与峰a的积分比计算所得到的改性程度 x 也与添加比例基本一致(表1, Entry 6、8)。由此证明MIM₅改性所得产物的结构与预期一致, 并且在TFSA作用下定量进行。

改性产物的热稳定性通过热重分析(TGA)进行表征。如图6所示, 相比于PEEK原料, 咪唑官能化PEEK的热稳定性明显降低, 但仍然在一个较高的水平, 完全能满足离子交换膜的耐热性要求。图6中, PEEK原料直到近500 °C才开始分解, 而IM₂-PEEK-100%与IM₅-PEEK-100%均在300 °C左右开始发生明显的失重, 这应该是侧链的分解造成的。

3.2 季铵化咪唑官能化PEEK的合成

为了展示咪唑官能化PEEK用于离子交换膜的可行性, 进一步通过咪唑官能化PEEK与碘甲

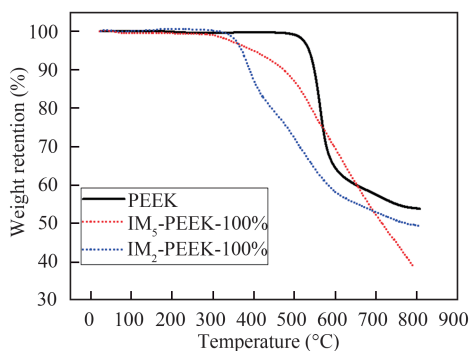


图6 PEEK、IM₅-PEEK-100%和IM₂-PEEK-100%的TG曲线.

Figure 6 TG curves of PEEK, IM₅-PEEK-100%, and IM₂-PEEK-100%.

烷的Menshutkin反应得到侧链含咪唑阳离子基团的PEEK改性产物QIM₂-PEEK- x 或QIM₅-PEEK- x (图3)。代表性的QIM₂-PEEK-67%与QIM₅-PEEK-50%的¹H NMR如图7所示, 相较于季铵化前, 季铵化后产物的¹H NMR中出现了由季铵化新引入的N-甲基的峰, 并且积分面积表明咪唑官能基本完全被季铵化。这不仅进一步验证了上一步中咪唑官能化PEEK结构的形成, 而且含固定阳离子基团的季铵化咪唑官能化PEEK可以用作阴离子交换膜材料。

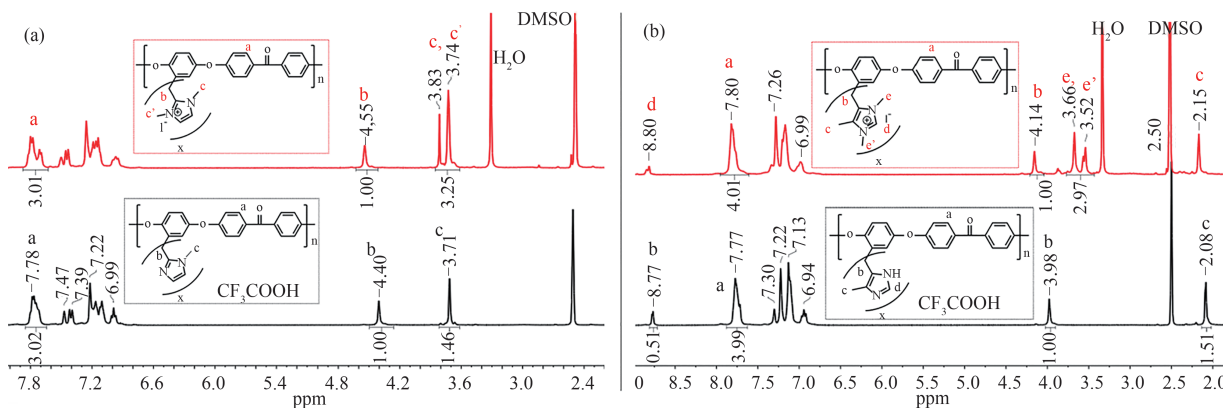


图7 代表性的(a) QIM₂-PEEK-67%的¹H NMR, (b) QIM₅-PEEK-50%的¹H NMR.

Figure 7 Comparison between ¹H NMR of (a) QIM₂-PEEK-67%, (b) QIM₅-PEEK-50%.

4 结论

本文提出了一种直接在芳香族聚合物侧链引入咪唑官能团的方法。通过羟甲基分别在咪唑环2-位和5-位的2种商业化咪唑化合物MIM₂和MIM₅对PEEK进行咪唑官能化改性, 结果发现, 随质子的酸性增强, 改性程度增加, 而

且MIM₅的活性强于MIM₂。通过¹H NMR证明了改性是通过咪唑化合物的羟甲基与PEEK主链中富电子芳环间的付氏烷基化反应进行的, 并且在超强酸TFSA作用下反应定量进行。基于此方法制备的含新型季铵化咪唑侧基的芳香族阴离子交换膜的性能与应用将在后续研究中报道。

参考文献

- 1 Kim H J , An S J, Kim J Y. Polybenzimidazoles for high temperature fuel cell applications [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, **2004**, 25(15): 1410-1413.
- 2 Zhang F X, Zhang H M, Qu C. Imidazolium functionalized polysulfone anion exchange membrane for fuel cell application [J]. *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21: 12744-12752.
- 3 Zhang Y, Shao K, Zhao C J. Novel sulfonated poly(ether ether ketone) with pendant benzimidazole groups as a proton exchange membrane for direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, **2009**, 194(1): 175-181.
- 4 Wang J, Zheng J F, Zhao Z. Synthesis and characterization of a novel poly(arylene ether sulfone)containing pendent imidazole groups for high temperature proton exchange membranes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22(42): 22706-22712.
- 5 Yang Y Q, Wang J, Zheng J F. A stable anion exchange membrane based on imidazolium salt for alkaline fuel cell [J]. *Journal of Membrane Science*, **2014**, 467(1): 48-55.
- 6 Wang J H, Zhao Y, Brian S. Poly(aryl piperidinium) membranes and ionomers for hydroxide exchange membrane fuel cells [J]. *Nature Energy*, **2019**, 4: 392-398 .
- 7 Andrit A, Pegah M B, Patric J. Polyfluorenes bearing N,N-dimethylpiperidinium cations on short spacers for durable anion exchange membranes [J]. *Macromolecules*, **2023**, 56 (3): 1165-1176.
- 8 Song W J, Peng K, Xu W. Upscaled production of an ultramicroporous anion-exchange membrane enables long-term operation in electrochemical energy devices [J]. *Nature Communications*, **2023**, 14: 2732.
- 9 杨宏欣, 葛亮, 徐铜文. 含双阳离子侧链结构阴离子交换膜的制备及酸回收性能研究[J]. *离子交换与吸附*, **2022**, 38(3): 193-204.
- 10 Chen N J, Hu C, Ho H W. Poly(alkyl-terphenyl piperidinium) ionomers and membranes with an outstanding alkaline-membrane fuel-cell performance of $2.58 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2021**, 60: 7710-7718.
- 11 Qin J Z, Chen L Z, Wu K. Electrochemical synthesis of ammonium from nitrates via surface engineering in Cu_2O (100) facets [J]. *Acs Applied Energy Materials*, **2022**, 5(1): 71-76.
- 12 Jin Y P, Wang T, Che X F. Poly(arylene pyridine)s: new alternative materials for high temperature polymer electrolyte fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, **2022**, 526: 231131.
- 13 Cetina-Mancilla E, Lilian O, Jorge B. Well-defined, linear, wholly aromatic polymers with controlled content and position of pyridine moieties in macromolecules from one-pot, room temperature, metal-free step-polymerizations [J]. *Polymer Chemistry*, **2020**, 11: 6194-6205.
- 14 Zhang Z H, Xiao X L, Yan X. Highly conductive anion exchange membranes based on one-step benzylation modification of poly(ether ether ketone) [J]. *Journal of Membrane Science*, **2019**, 3: 205-211.
- 15 Lin B C, Dong H L, Li Y Y. Alkaline stable C_2 -substituted imidazolium-based anion-exchange membranes [J]. *Chemistry of Materials*, **2013**, 25(9): 1858-1867.

Research paper

Functionalization of Poly(Ether Ether Ketone) with Imidazole Groups Catalyzed by Superacid

WANG Hao, ZHU Ming, QIN Ying, ZHANG Zheng-hui*
(Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China)

Abstract Polymers containing imidazole units have been attracting extensive attention as ion exchange membrane materials for acidic/alkaline fuel cells. However, modification methods capable of directly introducing imidazole groups onto aromatic polymers are scarce. Herein, a novel modification method, termed “imidazole methylation” and catalyzed by a superacid, has been proposed. This method is exemplified by the modification of commercial poly(ether ether ketone) (PEEK) using two types of commercial imidazoles, each containing one hydroxymethyl

group. ^1H NMR confirmed that the modification proceeded via Friedel-Crafts alkylation reaction between the hydroxymethyl group of the imidazoles and the electron-rich arenes of PEEK, and was completed quantitatively under the catalysis of the superacid trifluoromethanesulfonic acid (TFSA).

Keywords Superacid, Imidazole, PEEK, Modification, Ion exchange membrane