

文章编号: 1003-1480 (2022) 03-0070-05

反生化战剂武器及材料研究进展

代梦艳, 刘艳, 张鹏程

(军事科学院防化研究院, 北京, 102205)

摘要: 为提升对生化武器的生产、储存设施的打击能力, 系统综述了近年来的反战剂武器 (ADWs) 和反生化战剂材料的研究现状和发展趋势, 并介绍了已经合成表征的多种含卤素基团化合物的研究成果。指出含卤化合物特别是含碘含能化合物是未来 ADWs 装药的发展方向, 提升其能力水平和含碘量、加快消杀能力研究以及应用技术研究是未来工作的重点。

关键词: 反生化战剂武器 (ADWs); 生化战剂; 含卤含能材料; 含碘含能材料

中图分类号: TQ560.4 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.03.016

Research Progress of Agent Defeat Weapons and Materials

DAI Meng-yan, LIU Yan, ZHANG Peng-cheng

(Research of Chemical Defense Academy of Military Science, Beijing, 102205)

Abstract: In order to enhance the ability to attack the production and storage facilities of chemical and biological weapons, the research status and development trend of agent defeat weapons (ADWs) and agent defeat weapons materials in recent years were systematically reviewed. The research results of a variety of halogen-containing compounds that have been synthesized and characterized were introduced, and it was pointed out that halogen-containing compounds, especially iodine-containing compounds, are the development direction of ADWs in the future. Improving its ability level and iodine content, accelerating research on killing ability and application technology are the focus of future work.

Key words: Agent defeat weapons (ADWs); Biochemical warfare agents; Halogen-containing energetic materials; Iodine-containing energetic materials

随着互联网、社交媒体和多种数字平台技术的进步、世界经济的全球化, 以及高毒性化学品和相关生物技术的知识获取、材料和设备滥用, 恐怖分子获取和自制化学毒剂、运载工具的风险日趋增大, 已有大量证据表明多个组织和个人试图获取、制造和部署大规模杀伤性武器 (WMD)^[1], 由此而衍生的 WMD 扩散、小型化和滥用问题已经成为国家安全的现实威胁。1995 年的东京地铁袭击事件、2001 年的美国炭疽攻击事件、2015 年的金正男毒杀事件等为世界敲响了生化恐怖威胁的警钟。生化武器的生产、储存设施的打击方式与一般目标不同, 其具有打击效果的不确

定性、威胁的严重性和处置的紧迫性等特点, 特别是生化战剂泄漏及其次生灾害可能涉及的大面积感染、复杂地域环境条件等不可控因素, 都为生化应急处置和洗消带来了巨大挑战。当前针对生化威胁的洗消技术手段很多, 包括辐射、热、化学反应、生物技术、大气压等离子体喷射技术以及基于小型核武器的物理破坏等^[2-4]。但常规的洗消剂和洗消手段不适用于以远程投送方式攻击和摧毁生化武器弹药及其生产储存设施中的生化毒剂, 而传统的高能毁伤和破片毁伤弹药装药, 对其中的生化战剂只能实现有限的“热消解”, 无法实现对 WMD 的彻底摧毁^[5]。

收稿日期: 2021-08-16

作者简介: 代梦艳 (1981-), 女, 副研究员, 从事军事化学与烟火技术研究。

美国在20世纪末就开始致力于提升破坏核、生化目标的特定打击能力^[6],并开展了大量的反生化战剂武器(ADWs)和反生化战剂材料(即ADWs的反生化战剂装药材料)的研究工作。本文总结了反生化战剂武器以及反生化战剂材料的发展趋势和研究进展,基于目前已经制备的多种含卤含能化合物的能量水平、爆压爆速、感度、杀菌能力,指出含卤含能化合物,特别是含碘含能化合物,有望实现ADWs高能装药在摧毁武器结构本身的同时销毁其所携带的战剂,避免战剂分子扩散引起难以估计的附带损害。

1 反生化战剂武器的发展

反生化战剂武器(ADWs)的有效性定义为弹头破坏目标功能的同时,具有洗消目标内生生化战剂的能力,限制生化战剂无意释放而造成人员伤亡的可能^[7]。目前典型的反生化战剂武器包括:

(1) 高温燃烧武器(high temperature incendiary weapons, HTI)。其利用高温燃烧摧毁生化目标和战剂材料。2002~2004年美国海军和洛克希德马丁公司联合开展的反生化战剂弹头计划(The Agent Defeat War-head Project)^[8-9]中演示了高温燃烧弹J-1000,其装药为136kg的高卤酸盐/金属粉小球状混合物高温填料,通过高温燃烧反应生成氯气、氟气、盐酸以及氢氟酸等活性物质,摧毁生化武器制剂生产/储存设施以及大规模杀伤性武器目标,同时产生的负压可抑制生化战剂扩散,降低附带毁伤。

(2) 多抛射块战斗部武器。该武器用以避免大范围爆炸情况下摧毁设施中的生化战剂容器,防止生化战剂从设施中泄漏。Klapötke^[10]提出了与温压武器类似的ADWs装药结构。

(3) 装有硬目标灵敏引信和穿甲弹头的冲击波武器。弹药爆炸后能通过释放高功率微波能量破坏电力设施和指挥控制系统,对付贮存生化武器的设施时,该弹药可以通过破坏冷却系统和计算机系统,使生化武器失能,进而避免因常规轰炸而造成的生化战剂和放射性物质扩散^[11]。

(4) 核反战剂武器。其作用机理是建立在核爆效应基础上的包括高温、冲击波超压、瞬发辐射(强的核和电磁辐射)、火球热量、极超音速等离子体风以及由核蘑菇云放射出的缓发 γ 射线和中子辐射等综合效应。目前美国所进行的理论研究主要是用耦合中子-光子蒙特卡罗程序来计算核爆瞬发辐射(中子和 γ 射线)在各种形式的生化武器所含战剂内的能量淀剂(即辐射剂量)情况,从而为核反战剂武器对付生化武器的有效性提供理论依据^[11-12]。

2 反生化战剂材料

含能反生化战剂材料是反生化战剂武器的目标功能性装药材料,根据反生化战剂材料组成不同,可分为混合反生化战剂材料和含能反生化战剂化合物。

2.1 混合反生化战剂材料

混合反生化战剂材料是以不同组分混合形成的混合物配方。使用时组分间发生氧化还原反应,产生能够销毁生化战剂和武器设施的产物和热量。混合物配方中一般含有氧化剂,当配方中不含氧化剂时,使用时需外界供氧以维持氧化还原反应,因此混合反生化战剂材料一般按氧化剂种类分为3类:含能氧化剂类、非含能氧化剂类、外界供氧类。

2.1.1 含能氧化剂类

含能氧化剂类混合物配方组成以高氯酸盐、氯酸盐等氧化剂和金属为主,产生具有强反应性的热酸来洗消生化战剂。2002年美国海军与洛克希德马丁公司合作研发的反生化战剂弹头^[13]以高氯酸铵和铝为气体发生器装药主要组成,燃烧产生的氯化氢和水汽形成热盐酸,用于洗消被雾化的细菌孢子以及化学毒素。2004年报道的一种高温燃烧剂^[14],是由高燃速基质和低燃速颗粒组成的双模推进剂,其配方组成为高氯酸铵、铝粉和端羟基聚丁二烯,以燃速催化剂控制燃速,燃烧产生热盐酸。2005年、2009年研究者提出了由高温燃烧剂(HTI)装药构成的生化战剂清除武器系统^[15-16],由金属和氧化剂单元堆叠成重复列层,构成有效载荷,金属组分为硼、锂和钛等,氧化剂为高

氯酸锂、高氯酸铵或氯酸钠等，金属间反应产物再与氧化剂反应，产生高温、热脉冲、含氯化物（氯化氢、氯酸等）和 TiO_2 ，起到洗消生化战剂的作用。

2.1.2 非含能氧化剂类

非含能氧化剂类混合物配方中所用氧化剂不含能，通过碘酸盐、碘、 P_2O_5 等的氧化性与还原剂产生氧化还原反应产生热量、含碘产物和热酸，协同对孢子进行灭杀，达到杀灭微生物的目的。

2013年，Johnson 和 Higa^[17]提出利用非吸湿金属碘酸盐 AgIO_3 、 $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ 等作为氧化剂和铝混合成一系列配方，形成含碘铝热反应材料，对生物战剂进行破坏。Jian G 等^[18]也证实，纳米 Al/微米 I_2O_5 的铝热反应可产生活泼的含碘杀菌化合物。2014年，Aly Y 等^[19-20]研究了多种铝与碘机械混合的复合粉末（Al/ I_2 、Al/B/ I_2 ）的孢子灭活效果，发现碘、铝和硼三元复合物对孢子的杀菌效果较好，指出较低的燃烧速率以及含碘产物与孢子气溶胶混合越均匀杀菌效果越好。Nakpan 等^[21]扩展到镁基配方（Mg、Mg/S 和 Mg/B/ I_2 粉末），证实在更长的暴露时间（ $\geq 0.33\text{s}$ ）下杀菌效果很好。Zachariah 等^[22]合成了3种金属碘酸盐纳米粒子（ $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ ），通过测试发现它们具有良好的杀菌效果。通过金属氢化物与 P_2O_5 反应产生热磷酸，也可用于生物战剂洗消^[23]。Zachariah 等^[24]发现炭黑（CB）/ I_2O_5 的起始温度远低于 Al/ I_2O_5 和 Ta/ I_2O_5 的起始温度。当 CB 用作添加剂添加到其他燃料中，可以观察到整体起始温度降低，并且碘释放温度低于初生氧化剂的温度。

2.1.3 外界供氧类

2012年专利^[25]提到一种不含氧化剂组分的温压自持续反应性混合物，其一旦被点燃就自行反应，热量来自于金属间反应以及与空气中氧反应。

2.2 含能反生化战剂材料

近年来，ADWs 装药开始由混合物配方逐渐向组分简单的含卤含能反生化战剂化合物为主的材料方向发展，以期产生更有活性、更高效率的含卤化合物、过氧化物等物质^[10]。美国 DTRA 在 2007 年首先提出了研究新型含能材料的需求，要求同时具备高能和消毒功能，在爆炸同时能够对生化战剂进行洗消，

并已经开展了相关预研工作研究。这类材料称为含卤含能反生化战剂化合物^[5]。

2.2.1 含氟（F）化合物

D. Chapman^[26-29]认为 N,N-二氟胺衍生物炸药 HNFx 和 F8-PETA 可作为洗消有害生物战剂的材料，合成并实验验证了爆炸后的产物（HF、HCl）破坏生物战剂的可行性，确定其可作为 ADWs 装药。其中最典型和杀菌效果最好的为 HNFx，除了高温高压和产物中的氟化氢，其产物中还有更具瞬时反应性的含卤物质，如原子态的氟以及氟与孢子反应后所产生的副产物等。但 HNFx 存在感度高、制备成本高等不足，大大限制了其应用。为此，Chapman 进一步制备了含氟量高的 TFM-RDX^[28]，确定其作为 ADWs 装药的可能性，证实了 TFM-RDX 被制成塑性粘结炸药后能大幅度提高爆炸产物中的氟化氢含量（29.8 wt%）。

2.2.2 含氯（Cl）化合物

Chapman 等^[28]报道了 N,N-二氯胺（HCM）类含卤炸药。HCM 本身并不足以引爆，需要加入其他含能组分。HCM 和含能组分爆炸后残余的固态产物有灭杀孢子的作用，但在其爆炸气态产物暴露 5s 后，杀菌效果并不理想。

2.2.3 含碘（I）化合物

2007年，有报道具有唑类含能骨架的含碘含能材料的合成^[30]，此类材料最简单的是 2,4,5-三碘-1H-咪唑，经过硝化以及一系列反应后可得到多种衍生物，部分化合物具有良好的摩擦和撞击感度和高爆速。2013年 He C 等^[31]首先将碘代唑类化合物引入 ADWs，作为低爆压的反生物战剂材料，合成并表征了 15 种含碘共价化合物和 6 种碘氧（含 I-O 键）化合物，通过密度和生成焓预测爆轰性能，预测可能爆轰产物中含碘物质重量百分比（ I_2 、HI 和 I），指出 3 种可作为 ADWs 材料的化合物，见图 1。

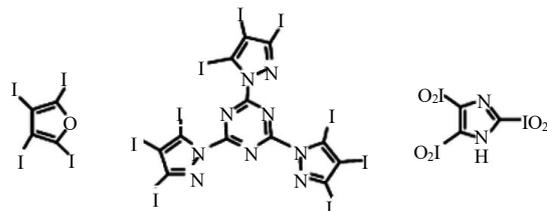


图 1 3 种可作为 ADWs 材料的化合物

Fig.1 Iodo and iodyl compounds of interest as ADWs

由于碘代唑类化合物具有含碘量高、分子自身能量水平低等特点。2017年, He C等^[32]为了提高碘代唑类化合物分子能量水平,并保持分子中原有的含碘量,设计并合成了一系列高能桥联的三碘咪唑和三碘吡唑,其中2种化合物的爆炸性能可与TNT媲美。

Zhao G等^[33-35]总结两代含碘含能反生物战剂材料特性,指出第2代功能性含能材料的一个重要特征是它们由2部分组成:灭菌结构单元和含能结构单元。为了平衡含碘含能材料的碘含量和爆炸性能,通过亲核取代反应将含能结构单元和灭菌结构单元偶联,设计并合成了功能性含能材料,包括1,3,5-三碘-2,4,6-三硝基苯及其亲核取代产物等。这些化合物均具有高密度(2.50~2.94g/cm³)和高碘含量(57.96%和76.32%),并且具有良好的爆炸性能,可作为ADWs装药。使用亲核取代反应将含能结构单元与富碘(灭菌)结构单元结合起来的方法,为修饰该类分子能量和杀菌性能提供了更多可能性。

2.2.4 含碘(I)且含氟(F)化合物

2011年Fischer等^[36]首次提出以既含碘(I)又含氟(F)的盐为灭杀生物战剂的杀菌剂主要成分,合成了2种二氟碘酸盐[NH₄⁺[IF₂O₂]⁻]和[C(NH₂)₃]⁺[IF₂O₂]⁻,确定了[C(NH₂)₃]⁺[IF₂O₂]⁻的晶体结构,以2种盐与起爆药重氮基乙二肟([N₃C=N-OH]₂)组成配方,设置对照组(主要成分是RDX和PTFE,RDX和PTFE组分爆炸后不能形成大量的HF)进行了爆轰实验,结果表明2种二氟碘酸盐比对照组具有更好的杀菌效果,通过计算表明所有的氟元素都转化为具有杀菌活性的HF,所有碘元素都转化为I和I₂,2种二氟碘酸盐的感度实验表明两者均不敏感。

3 结论

反生化战剂材料是为实现有效摧毁生化武器的目标,配合武器应用而研究的材料。反生化战剂材料根据武器的设计,相应有不同类型混合物配方,依据氧化剂类型分为含能氧化剂类、非含能氧化剂类、外界供氧类等。近年来,ADWs装药开始由最初通过高

温/强酸实现洗消作用的混合物配方,逐渐向组分简单的含卤含能反生化战剂化合物为主的材料方向发展,以期产生更有活性、更高产量的含卤素化合物、过氧化物等物质^[10]。由于含能反生化战剂化合物具有分子组成稳定、不需多组分混合装药使用、能有效释放含卤杀菌剂等特点,受到国内外学者的广泛关注。含卤含能反生化战剂化合物按照所含卤素不同分为含氟(F)、氯(Cl)、碘(I)和含2种及以上卤素的多种含卤素化合物。其中含碘含能反生化战剂材料具有极大的应用潜力,形成简单含能生化战剂化合物装药时,需平衡杀菌能力和能量以满足应用要求。

参考文献:

- [1] Tu A. Chemical and biological weapons and terrorism[M]. US: CRC Press, 2017
- [2] Richardt A, Blum M-M. Decontamination of warfare agents [M]. Germany: Wiley Online Library, 2008.
- [3] Vatansever F, Ferraresi C, De Sousa M V P, et al. Can biowarfare agents be defeated with light[J]. Virulence, 2013, 4(8): 796-825.
- [4] Blatchley Iii E R, Meeusen A, Aronson A I, et al. Inactivation of bacillus spores by ultraviolet or gamma radiation[J]. Journal of Environmental Engineering, 2005, 131(9): 1 245-1 252.
- [5] 陈鹏, 窦辉, 费腾, 等. 多碘含能反生物战剂合成研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 958-966.
- [6] Butcher M. What wrongs our arms may do: the role of nuclear weapons in counterproliferation[M]. US: Physicians for Social Responsibility, 2003.
- [7] Agent defeat weapon - air force requirements[EB/OL]. <https://www.globalsecurity.org/military/systems/munitions/adw-1.htm>.
- [8] Agent defeat weapon agent defeat warhead (ADW) [EB/OL]. <https://www.globalsecurity.org/military/systems/munitions/adw.htm>.
- [9] Agent defeat weapon - navy/DTRA[EB/OL]. <https://www.globalsecurity.org/military/systems/munitions/adw-4.htm>.
- [10] Klapötke T M. Chemistry of high-energy materials[M]. Germany: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017.

- [11] 谭碧生,彭汝芳,陈晓明,等.生化战剂剂方法[J].重庆大学学报(自然科学版),2006,29(8):127-130.
- [12] Schneider B R. Counterforce targeting capabilities and challenges[R]. Air Univ., Maxwell AFB AL, 2004.
- [13] Jones J W. Agent defeat warhead device:US,6382105 B1[P]. 2002-05-07.
- [14] Miskelly Jr H L. Solid propellant formulations and methods and devices employing the same for the destruction of airborne biological and/or chemical agents:US,20040112487 A1[P].2004-08-31.
- [15] Gotzmer C, Mayersak J, Kim S S. Biological and chemical agent defeat system: US,6945175 B1[P]. 2005-09-20.
- [16] Baker J J, Gotzmer C, Gill R, et al. Agent defeat bomb: US, 7568432 B1[P]. 2009-08-04.
- [17] Johnson C E, Higa K T. Iodine-rich biocidal reactive materials[J]. Mrs Proceedings , 2013(1 521):307-312.
- [18] Jian G, Chowdhury S, Feng J, et al. The ignition and combustion study of nano-Al and iodine pentoxide thermite[C] //8th US National Combustion Meeting. Park City: UT, 2013.
- [19] Aly Y, Zhang S, Schoenitz M, et al. Iodine-containing aluminum-based fuels for inactivation of bioaerosols[J]. Combustion and Flame, 2014, 161(1): 303-310.
- [20] Grinshpun S A, Yermakov M, Indugula R, et al. Aluminum-based materials for inactivation of aerosolized spores of bacillus anthracis surrogates[J]. Aerosol Science and Technology, 2017, 51(2): 224-234.
- [21] Nakpan W, Grinshpun S A, Yermakov M, et al. Inactivation of aerosolized surrogates of bacillus anthracis spores by combustion products of aluminum-and magnesium-based reactive materials: effect of exposure time[J]. Aerosol Science and Technology, 2018, 52(5): 579-587.
- [22] Wang H, Jian G, Zhou W, DeLisio JB, Lee VT, Zachariah MR. Metal iodate-based energetic composites and their combustion and biocidal performance[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(31):17 363-17 370.
- [23] Sheridan E W. Energetic material composition:US,08414718 B2 [P]. 2013-09-14.
- [24] Wu T, Wang X, DeLisio JB, Holdren S, Zachariah MR. Carbon addition lowers initiation and iodine release temperatures from iodine oxide-based biocidal energetic materials[J]. Carbon, 2018(130):410-415.
- [25] Zavitsanos P D, Rozanski A J, Manion T. Thermobaric materials and devices for chemical/biological agent defeat: US,8118955 B2[P]. 2012-02-21.
- [26] Klapötke T M, Chapman R D. Progress in the area of high energy density materials[J]. Structure and Bonding, 2015(172): 49-63.
- [27] Chapman R D. Organic difluoramine derivatives, high energy density materials[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007.
- [28] Chapman R D, Hollins R A, Groshens T J, et al. N, N-dihaloamine explosives as harmful agent defeat materials[R]. Naval Air Warfare Center Weapons Div China Lake CA, 2014.
- [29] Chapman R D. Halogenated explosives to defeat biological agents [R]. Naval Air Warfare Center Weapons Div China Lake CA, 2015.
- [30] Jadhav H, Talawar M, Sivabalan R, et al. Synthesis, characterization and thermolysis studies on new derivatives of 2,4,5-trinitroimidazoles: potential insensitive high energy materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1-2): 192-197.
- [31] He C, Zhang J, Shreeve J N M. Dense iodine - rich compounds with low detonation pressures as biocidal agents[J]. Chemistry - A European Journal, 2013, 19(23): 7 503-7 509.
- [32] He C, Zhao G, Hooper J P, et al. Energy and biocides storage compounds: synthesis and characterization of energetic bridged bis (triazoles)[J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(21): 13 547-13 552.
- [33] Zhao G, He C, Zhou W, et al. Control of biohazards: a high performance energetic polycyclized iodine-containing biocide [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(14): 8 673-8 680.
- [34] Zhao G, He C, Kumar D, et al. 1, 3, 5-triiodo-2, 4, 6-trinitrobenzene (TITNB) from benzene: balancing performance and high thermal stability of functional energetic materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2019(378): 122 119.
- [35] Zhao G, He C, Kumar D, et al. Functional energetic biocides by coupling of energetic and biocidal polyiodo building blocks[J]. Chemical Engineering Journal, 2019(368): 244-251.
- [36] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. Synthesis and characterization of guanidinium difluoroiodate, $[C(NH_2)_3]^+ [IF_2O_2]^-$ and its evaluation as an ingredient in agent defeat weapons[J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2011, 637 (6): 660-665.