

Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2015.19.4.069>

## 친환경 산화제 HNF 합성 및 결정화 연구

김진아<sup>a,\*</sup> · 김민준<sup>a</sup> · 민병선<sup>b</sup>

### Synthesis and Crystallization of Hydrazinium Nitroformate(HNF) as Eco-friendly Oxidizer

Jina Kim<sup>a,\*</sup> · Min Jun Kim<sup>a</sup> · Byoung Sun Min<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Energetic Materials & Pyrotechnics Department, Hanwha Corporation Defence R&D Center, Korea

<sup>b</sup>1<sup>st</sup> Directorate, The 4<sup>th</sup> R&D Institute, Agency for Defense Development, Korea

\*Corresponding author. E-mail: [jinakim@hanwha.com](mailto:jinakim@hanwha.com)

#### ABSTRACT

Recently, environmental sustainability of the transitional explosives and propellants is an issue of growing importance in energetic materials. For examples, ammonium perchlorate(AP) as an solid propellants oxidizer could create a poisonous gas and atmospheric pollutions, such as HCl. Among the several oxidizers, hydrazinium nitroformate(HNF) is an effective candidate substance for eco-friendly oxidizer, which has high density, pressure index, and less smog generating property during combustion for the Divert and Attitude Control System(DACS). This study was confirmed a synthesis through various conditions, was performed for the essential data of solubility the crystallization process. Also, crystallization process such as cooling, drowning-out and sonication were performed.

#### 초 록

최근 기존 화약과 추진제의 환경 지속성은 에너지 물질 분야에서 중요한 이슈로 부각되고 있다. 예를 들어 고체추진제의 산화제인 ammonium perchlorate(AP)는 염산과 같은 독성 가스와 대기 오염을 발생시켜 환경적 문제를 야기한다. 산화제 중 hydrazinium nitroformate(HNF)는 높은 밀도와 압력 지수를 가지고 있으며, 연속 가변형 추력기 시스템(DACS)에서 연소하는 동안 소규모의 연기를 배출하는 성질을 가지고 있기 때문에 환경 친화적으로 효과적인 후보 물질이다. 본 발표에서는 다양한 조건을 통하여 합성법을 적립하였으며, 결정화 과정에 필수적인 자료인 용해도 연구에 대해 수행하였다. 또한 결정화 방법 중 냉각법, 침전법, 초음파를 이용한 연구도 수행하였다.

Key Words: Oxidizer(산화제), Nitroform(나이트로폼), Synthesis(합성), Crystallization(결정화)

Received 26 December 2014 / Revised 16 June 2015 / Accepted 19 June 2015

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

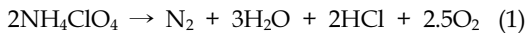
[이 논문은 한국추진공학회 2014년도 추계학술대회(2014. 12. 17-19,

강원랜드 호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

#### 1. 서 론

현재 추진제로 가장 많이 쓰이는 ammonium

perchlorate(AP)가 환경적인 문제로 대두 되고 있어 대체할 수 있는 친환경 화약에 대한 연구의 관심이 증대되고 있다. AP의 경우 경제적이고 좋은 성능, 그밖에 많은 물리화학적 장점을 지니고 있어 로켓 추진제로서 가장 많이 쓰이지만, 분해 시 많은 양의 hydrochloric acid(HCl) 가스가 발생하여 위치노출이나 환경적으로 치명적인 단점을 가지고 있다(Eq. 1).



또한, Divert Attitude Control System(DACS)에 적용되는 추진제는 핀틀 또는 구동부품의 crippling erosion을 방지하기 위해 금속연료는 부식성 연소가스를 방출하는 산화제의 사용이 제한되며 효과적인 추력변화를 제공하기 위해서는 압력지수 0.7 이상의 추진제가 요구되고 있다. 요구에 따라 부식성 연소가스를 방출하지 않는 친환경 산화제임과 동시에 높은 밀도( $1.86 \text{ g cm}^{-3}$ )와 높은 압력지수 0.8 이상을 가지는 hydrazinium nitroformate (HNF)의 연구 필요성이 대두되었다[1]. HNF와 같이 nitroformate 음이온을 함유하는 에너지 물질은 110여년전 독일의 화학자 Hanzsch에 의해 처음으로 합성되었으

나, 당시 실용화 단계에는 미치지 못하였다[2].

1960년대 초반부터 현재까지 미국, 독일, 네덜란드, 러시아 등 선진국에서 HNF에 대한 많은 연구를 진행함으로써 AP 대체 추진제로 각광받고 있다. 또한 이 물질은 좋은 oxygen balance (OB)와 고에너지 고밀도 물질로서의 물리적 특성 때문에 지속적인 관심을 받고 있다[3].

2006년에 Klapötke는 다양한 nitroform salts를 합성, 에너지적 특성 분석을 보고하였고, 합성된 고에너지 염들과 비교하였다(Fig. 1). 먼저 acetic anhydride와 100%  $\text{HNO}_3$  반응시켜 액체 tetranitromethane(2)를 합성하였다. 이 tetranitromethane(2)는 KOH를 사용하여 potassium nitroformate(3)을 얻었다. 물질 3은 매우 불안정하여 낮은 온도에서도 장시간 저장하는 것이 불가능하다. 물질 3을 바로 황산으로 산성화하여 nitroform(4)으로 변환시켰다. 강한 산성을 띠는 물질 4는 많은 에너지를 함유하는 염기성 물질과 반응시켜 다양한 salts를 합성할 수 있다. 또 다른 방법으로는 metathesis를 이용하였는데 먼저 silver nitroformate(5)를 합성하였고, 여기에 여러 가지 고에너지 할로젠 염과 반응시켜서 nitroform(4)보다 안정한 에너지 salts로 변환시켰다[2-9].

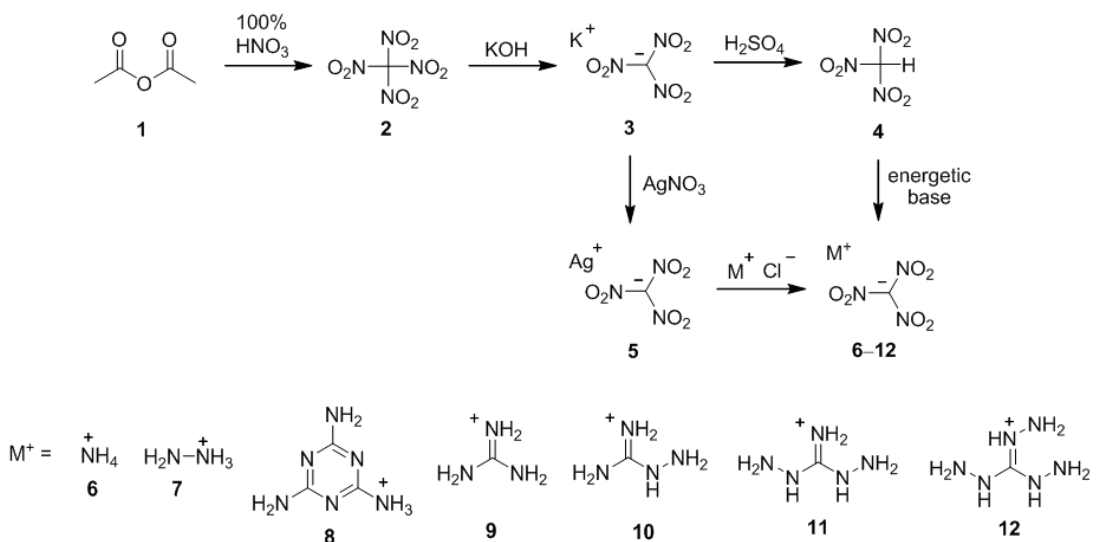


Fig. 1 Synthesis of nitroform salts.

HNF(7)의 단결정 구조는 1967년 Dickens에 의해서 처음으로 보고되었다. 그 이후 2007년에 Klapötke가 조금 더 명확하고 구체화 하여 보고 하였다. Ethyl acetate로 재결정하여 단결정 x-ray 구조 분석을 통해 계산된 밀도는 1.93 g/cm<sup>3</sup>이다. HNF는 space group P21/n에서 각각의 unit cell 마다 4개의 분자가 들어 있다.

HNF의 합성법으로 크게 두 가지로 분류된다. isopropyl alcohol (IPA)과 acetic anhydride (AA)를 각각의 시작물질로 순수한 nitroformate를 합성한 후에, hydrazine을 첨가하여 HNF를 합성한다.

합성된 HNF는 결정화단계를 거치게 된다. 에너지 활성물질은 결정성 입자 상태로 최종용도에 쓰인다. 즉, 대부분의 경우에서 에너지 활성물질은 고분자 결합제(polymer binder)에 분산된 상태로 군용 무기 체계의 조성으로 이용된다. 그러므로 조성물의 성능은 에너지 활성물질의 화학적 특성과 함께 물리적 특성에 좌우된다. 에너지 물질의 화학적 특성은 대표적 순도가 있으며, 물리적 특성은 입자의 형상, 평균 입경, 입도 분포이다. 결정성에 따른 조성물의 점도, 경화 시간, 점탄성 계수, 인장력 및 압축 강도의 변화를 확인한 연구도 진행될 만큼 중요한 요소로 자리 잡았다.

본 연구에서는 HNF의 막대형 결정의 종대형 비율(aspect ratio)을 조절하는 결정화를 위한 기초연구단계로 용해도를 측정하여 용매를 선정하고 결정화연구를 진행하였다.

및 HNF 합성법을 개발하여 발표하였다.

이 연구를 통하여 발표된 합성법은 다음과 같다. 98% HNO<sub>3</sub>와 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 IPA의 nitration을 수행한 후, 얼음을 이용하여 생성물을 quenching하고, 묽은 NaOH 용액과 물로 세척한다. 다음으로 수증기 증류법으로 NF/H<sub>2</sub>O/CICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl을 증류하고, sodium sulfate로 건조시켜 NF/CICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl 용액을 생성시킨다. 이 합성법을 통하여 Frankel의 방법과 동일하게 25% 수율의 결과를 나타내었다[10,11].

보고된 Talawar의 논문[12] 반응 조건을 배경으로 실험을 실시하였다. Nitration 반응 시, 용매 없이 100% 질산을 이용했을 경우, 또한 용매를 1,2-dichloroethane을 이용했을 경우 모두 steam distillation(수증기 증류)을 진행하였지만, NF를 합성하지 못하였다. 또한 nitration의 경우 반응온도를 일정하게 유지하기 위해 이중 자켓 반응기로 진행했음에도 같은 결과를 나타내었다.

다양한 원인들로부터 이러한 현상이 발생 가능하지만, 본 연구에서는 55°C에서 5시간 동안 교반시킨 후 묽은 NaOH와 물로 각각 세척을 하는 과정에서 생성물인 NF가 용해되었을 가능성이 가장 크다. 반응은 한 단계로 진행되지만 중간 과정으로 여러 번 세척을 하고 증류를 하면서 NF를 잃었을 것으로 판단된다. 이러한 판단 근거로 NF는 강산으로 물과 유기용매에 모두 용해가 되기 때문이다. 따라서 이러한 결과들로부터 Talawar의 합성 방법을 본 연구에 적용하는 것은 제약이 많을 것이라 판단하였다.

2. 결과 및 토의

2.1 Isopropyl alcohol(IPA)을 출발물질로 사용한 합성법  
최근 인도의 Pune 대학에서 Talawar와 Frankel의 합성법을 참고하여 Fig. 2와 같은 NF

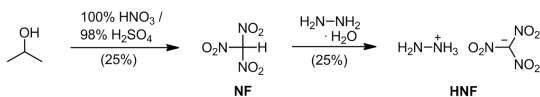


Fig. 2 Synthesis of NF[12].

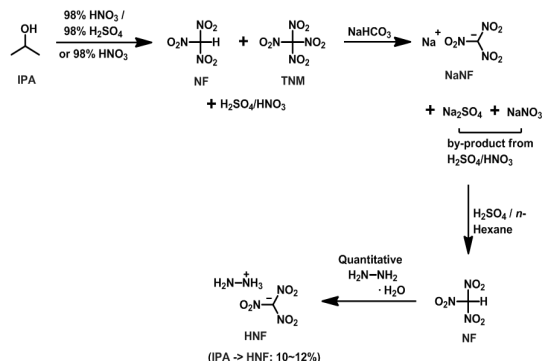


Fig. 3 Synthesis of HNF from IPA.

따라서 본 연구에서는 단계를 추가하여 NF와 HNF를 합성하였다(Fig. 3).

IPA를 시작으로 nitration 반응 시에, 다양한 농도의 질산과 황산을 사용하였다. (1) 98% HNO<sub>3</sub>/98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) 98% HNO<sub>3</sub> (3) NaNO<sub>3</sub>/98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 와 수증기 증류의 경우를 보았으며, 최종 생성물인 HNF에 대한 각각의 수율은 10~12%, 10~15%, 12%로 얻을 수 있었다.

## 2.2 Acetic anhydride(AA)를 출발물질로 사용한 합성법

출발 물질을 AA로한 합성법은 단단계 합성법이지만 tetranitromethane(TNM)과 Potassium nitroformate(KNF)와 같이 NO<sub>2</sub>기를 많이 함유하고 있어 위험한 물질이 생성된다. 하지만 명확한 합성법으로 각 단계별 정제가 용이하며 IPA를 사용한 합성법보다 22~24%로 높은 수율을 나타냈다(Fig. 4).

HNF의 NMR 분석은 DMSO-d<sub>6</sub>를 용매로 사용하여 측정하였다. <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼에서는 hydrazinium 양이온에서만 수소가 존재하기 때문에 6.9 ppm 부근에서 1 개의 시그널이 관측되었다(Fig. 5). <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼에서도 마찬가지로 1 개의 시그널이 관측되었다(Fig. 5). HNF 화합물에서 하나의 NO<sub>2</sub> 작용기가 H로 치환된 hydrazinium dinitromethanide(HDM)와 비교하였을 때 전기음성도 차이로 보다 낮은 자장에 피크가 위치한 것을 확인할 수 있었다[13]. Nitroform에 있는 탄소는 주변에 있는 3개의 NO<sub>2</sub> 작용기로 인한 강력한 전기음성도로 분자 내 전자 밀도를 매우 낮게 한다. 이때의 시그널

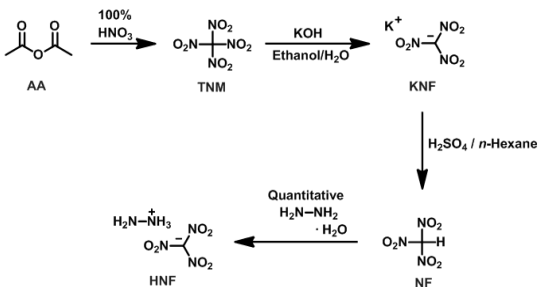


Fig. 4 Synthesis of HNF from AA.

은 150.8 ppm에서 나타났다.

<sup>15</sup>N NMR 스펙트럼에서 질소는 총 5개가 존재하고 두 종류의 질소로 나타났으며 각각의 시그널은 -29.3 ppm과 -330.4 ppm 으로 확인함으로써 HNF의 구조를 규명할 수 있었다.

HNF의 Differential Scanning Calorimeter (DSC) 분석결과로, 녹는점은 126°C, 분해점 128°C로 관측되었으며, Thermogravimetric(TG) 분석을 통해 131°C에서 급격한 질량 감소를 확인할 수 있었다. IR 분광분석결과는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 3126 cm<sup>-1</sup> 에서 N-H기와 1220 cm<sup>-1</sup> 과 953 cm<sup>-1</sup>에서 NO<sub>2</sub>작용기를 확인할 수 있었다.

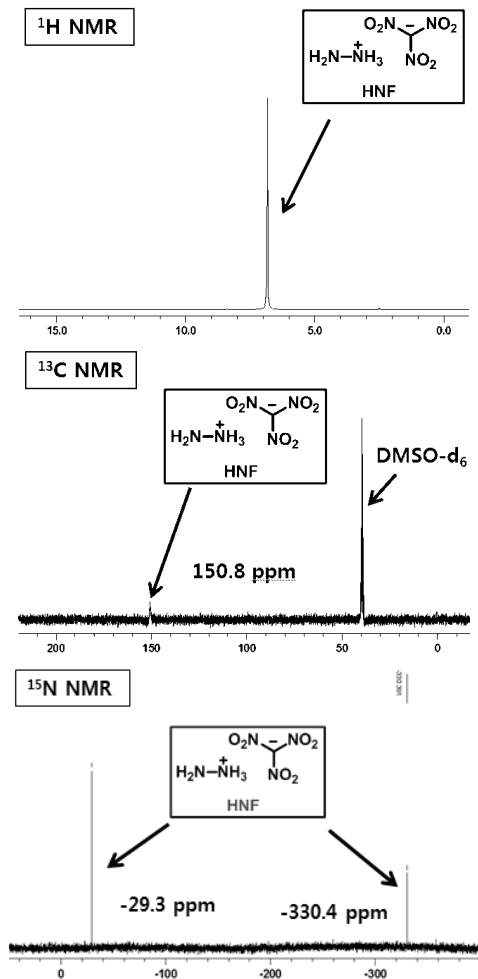


Fig. 5 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N NMR spectra of HNF[7].

### 2.3 Hydrazinium nitroformate (HNF)의 분석

녹는점과 열분해온도는 Differential Scanning Calorimeter, Thermogravimetric(METTLER TOLEDO DSC)으로 측정하였으며, 승온 간격은 분당 10°C의 속도로, 아르곤(Ar) 기체를 50 ml/min의 유량으로 설정하고 분석하였다. IR 분광분석은 고체화약 측정을 위한 ATR을 사용하였으며 Nicolet사 분광장비를 이용하였다(model iS10).  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  NMR 분광 분석은 300 MHz (Bruker AVANCE 300) 핵자기공명 분광기를 사용하였고, DMSO- $d_6$ 를 용매로 사용하여 측정하였다.

합성된 HNF의 물리적 특성으로는 문헌값과 RDX를 대비하여 비교하였다(Table 1)[7]. 생성열 계산은 Gaussian 09 프로그램을 사용하였고, structure와 frequency의 geometric optimization

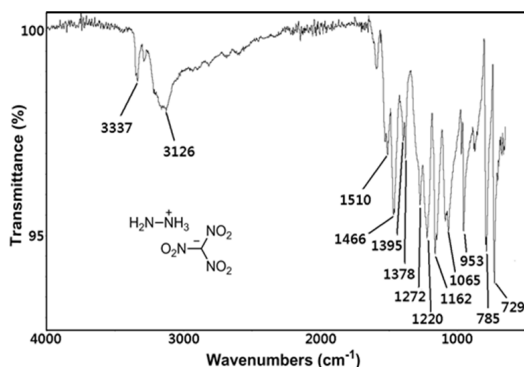


Fig 6. IR spectrum of HNF.

은 6-31+G\*\* 레벨로 B3LYP를 사용하였다.

Single-point energy는 MP2/6-311++G\*\* 레벨로 계산하였다. Energy(MP2 /6-31+G\*\*), 그리고 다른 여러 가지 factor(MP2 /6-31+G\*\*)의 조합으로 얻었다. 폭발 압력과 폭발 속도의 계산은 여기에서 얻은 생성열과 밀도의 파라미터를 이용한 EXPLO5로 하였다. BAM drop hammer를 이용하여 측정된 HNF의 충격 감도는 4 J로 RDX (7.4 J) 보다 민감하였고, BAM friction tester를 이용하여 측정된 HNF의 마찰 감도는 28 N으로 RDX(120 N) 보다 매우 민감한 것으로 나타났다.

Table 1에서 볼 수 있듯이, 문헌값의 HNF와 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 사용빈도가 높은 RDX와 비교를 하였을 때 높은 밀도를 가지며 폭발속도와 압력에서 높은 수치를 가지고 있다. 하지만 감도나 열에 대한 안정성은 떨어지는 것으로 HNF의 민감도, 즉 안정성에 대해 확인할 수 있었다[14,15].

### 2.4 Hydrazinium nitroformate(HNF)의 결정화

HNF에 대한 결정화 연구를 하기 전에 용해도 측정을 하여야 한다. 일반적으로 HNF는 막대모양으로 결정이 형성되며, 이 형상을 개선하기 위해서는 다양한 결정화법이 필요하다. 용매는 알콜류인 methanol과 ethanol을 사용하였으며 고정된 온도에 소량의 용질을 첨가하며 용해도를 측정하는 isothermal method로 측정하였다.

Table 1. Physical properties of HNF[7].

Compound	density <sup>a</sup> [g cm <sup>-3</sup> ]	T <sub>m</sub> <sup>b</sup> [°C]	T <sub>dec</sub> <sup>b</sup> [°C]	ΔH <sub>f</sub> <sup>c</sup> [Kcal. mol <sup>-1</sup> ]
HNF(this work)	1.88	128	131	-13
HNF(other work)	1.86~1.94	128	132	0.8~2.3
RDX	1.82	206	230	16
Compound	P <sup>d</sup> [GPa]	vD <sup>e</sup> [m. s <sup>-1</sup> ]	IS <sup>f</sup> [J]	FS <sup>g</sup> [N]
HNF(this work)	35.4	8858	4	28
HNF(other work)	34.3	8948~9286	2~4	16~36
RDX	35.2	8977	7.4	120

<sup>a</sup> X-ray density (25°C). <sup>b</sup> Melting and thermal decomposition temperature under nitrogen gas (DSC, 10°C min<sup>-1</sup>). <sup>c</sup> Heat of formation (calculated via Gaussian 09). <sup>d</sup> Calculated detonation pressure (EXPLO5 V5.05). <sup>e</sup> Calculated detonation velocity (EXPLO5 V5.05). <sup>f</sup> Impact sensitivity (BAM drop hammer). <sup>g</sup> Friction sensitivity (BAM friction tester).

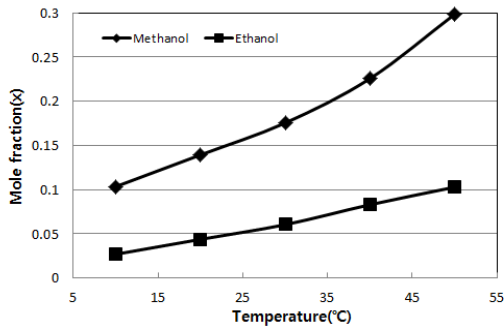


Fig. 7 Solubility of HNF.

Table 2. Enthalpy of Dissolution.

	MeOH	EtOH
$\Delta_{\text{diss}}H$ (KJ. mol <sup>-1</sup> )	19.77	25.35
$\Delta_{\text{diss}}S$ (KJ. mol <sup>-1</sup> )	736.85	868.04

Methanol의 경우 ethanol보다 HNF에 대한 용해도가 높은 것으로 확인하였다(Fig. 7).

각각의 용해도에 대한 엔탈피 값은 Van't Hoff equation으로 확인하였다(Table 2).

각 용매에 대한 용해도 반응은  $\Delta_{\text{diss}}H$  (KJ. mol<sup>-1</sup>) > 0 발열반응(exothermic)으로 온도를 높일수록 더 많은 양의 HNF를 용해시킬 수 있었다. 또한 용해 반응은  $\Delta_{\text{diss}}S$ (KJ. mol<sup>-1</sup>) > 0 으로 자발적인 반응이다.

합성된 HNF의 형상은 Fig. 8에서 나타낸 바와 같이 막대모양이거나 판상형으로 불규칙하게 존재하는 것을 확인하였다. 알콜류를 용매로 선정하여 다양한 냉각속도, 분당 0.5 K~2 K로 냉각 결정화를 진행하였을 때에도 막대모양의 기존모양을 유지하였다.

단일 용매에서의 냉각결정화는 교반방의 종류 및 교반속도, 냉각속도에 따른 형상은 큰 차이를 볼 수 없었다.

따라서, 반응매 첨가에 따른 형상의 변화를 확인하였다. 기존에 발표된 HNF 결정화의 반응매로는 carbon tetrachloride (CCl<sub>4</sub>)를 많이 사용하고 있었다[16].

하지만 CCl<sub>4</sub>는 몬트리올 의정서 규제일정에 따라 오존층 파괴물질로 분류되어 신규 생산 및

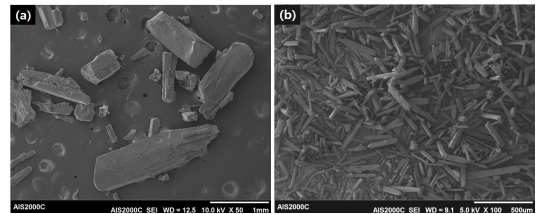


Fig. 8 SEM image of HNF(a) as synthesized and (b) cooling recrystallization.

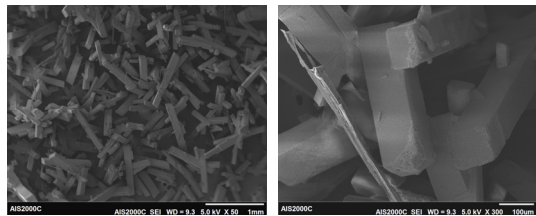


Fig. 9 SEM image of HNF(Drowning-out).

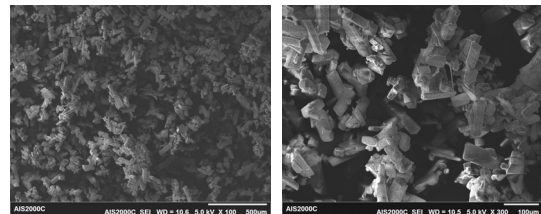


Fig. 10 SEM image of HNF(Sonication).

수입이 전면 금지되어 대체 물질에 대해 가능성 테스트를 진행하였다. 결과적으로 용매는 methanol과 반응매는 hexane으로 선정하였으며, 형상은 중대형 비율(aspect ratio)이 단축의 길이는 102.40 μm 장축의 길이는 393.67 μm로, 대략 1:4의 결정이 생성되었다(Fig. 9).

초음파를 이용한 HNF의 결정화도 진행해보았다. 초음파를 이용하여 한 결정화는 중대형 비율(aspect ratio)이 1:2.5 정도로 줄어들었지만 입도와 형상이 균일하지 못하였으며 입자들의 응집현상(aggregation)이 관찰되었다. 분산제 첨가와 같은 추가적인 조건 변경 실험을 진행할 예정이다(Fig. 10).

### 3. 결 론

본 연구에서는 IPA 및 AA를 출발 물질로 NF 및 HNF 합성 및 정제기술을 확보하였다. IPA를 시작으로 얻은 HNF의 총 수율은 12%이며 AA로 시작한 반응경로로는 최대 22-24%의 수율로 HNF를 얻었다. AA 합성 경로는 단계 마다 분리 공정이 명확하여 마지막까지 고순도의 HNF를 합성할 수 있었다.

용매는 methanol과 ethanol 중 ethanol이 더 낮은 용해도를 보이며, 각각의 엔탈피 값은 19.77, 25.35 KJ. mol<sup>-1</sup>로 모두 발열반응으로 나타났다. 현재까지는 결정이 종대횡 비율(aspect ratio)이 1:4 정도까지 진행이 되었으며, 최적의 결정 상태를 위한 연구가 지속적으로 진행될 예정이다.

#### 후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소(계약번호 UD110093CD)의 연구비 지원에 의한 연구 결과임. 기초연구에 도움을 주신 주영혁 박사님께 감사드립니다.

#### References

- Giles, J., "Green Explosive: Collateral Damage," *Nature*, Vol. 427, No. 6975, pp. 580-581, 2004.
- Hantzsch, A. and Rinckenberger, A., "Ueber Nitroform," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Vol. 32, No. 1, pp. 628-641, 1899.
- Krause, H.H., *Energetic Materials(Ch.1)*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2005.
- Klapötke, T.M., Minar, N.K. and Stierstorfer, J., "Investigations of Bis(methyltetrazolyl) Triazines as Nitrogen-rich Ingredients in Solid Rocket Propellants - Synthesis, Characterization and Properties," *Polyhedron*, Vol. 28, No. 1, pp. 13-26, 2009.
- Schischkoff, L., "Ueber das Nitroform," *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, Vol. 103, No. 3, pp. 364-366, 1857.
- Goebel, M., Klapötke, T.M. and Mayer, P., "Crystal Structures of the Potassium and Silver Salts of Nitroform," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 632, No. 6, pp. 1043-1050, 2006.
- Goebel, M. and Klapötke, T.M., "Potassium-, Ammonium-, hydrazinium-, Guanidinium-, Aminoguanidinium-, Diaminoguanidinium-, Triaminoguanidinium- and Melaminium nitroformate - Synthesis, Characterization and Energetic Properties," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 633, No. 7, pp. 1006-1017, 2007.
- Huang, Y., Gao, H., Twamley, B. and Shreeve, J.M., "Synthesis and Characterization of New Energetic Nitroformate Salts," *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 14, No. 1, pp. 2025-2030, 2007.
- Wetterholm, G.A. and Nilsson, E.L., "Method for Recovery of Nitroform from a Reaction Mixture Containing Nitric acid and Nitroform," US2658084, 3 Nov. 1953.
- Frankel, M.B., Raniere, F.D., Thompson, W.W., Witucki, E.F. and Woolery, II, D.O., "Process for Nitroform Isolation," US4147731, 3 Apr. 1979.
- Frankel, M.B., Gunderloy, Jr., F.C. and Woolery, II, D.O., "Production of Trinitromethane," US4122124, 24 Oct. 1978.
- Jadhav, H.S., Talawar, M.B., Dhavale, D. D., Asthana, S.N. and Krishnamurthy, V.N., "Synthesis, Characterization and Thermal Behavior of Hydrazinium Nitroformate (HNF) and Its New N-alkyl Substituted Derivatives," *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 12, No. 2, pp. 187-192, 2005.
- Joo, Y.H. and Min, B.S., "Denitration of

- Hydrazinium Nitroformate to Form Hydrazinium Dinitromethanide," *New Journal of Chemistry*," Vol. 38, No. 1, pp. 50-54. 2014.
14. de Klerk, W.P.C., van der Heijden, A.E.D.M. and Veltmans, W.H.M., "Thermal Analysis of the High-Energetic Material HNF," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 64, No. 3, pp. 973-985, 2001.
15. Dendage, P.S., Sarwade, D.B. and Mandale, A.B., "Characterization and Thermal Analysis of Hydrazinium Nitroformate (HNF)," *Journal of Energetic Materials*, Vol. 21, No. 3, pp. 167-183, 2003.
16. Schöyer, H.F.R., Welland-Veltmans, W.H.M., Louwers, J., Korting, P.A.O.G., van der Heijden, A.E.D.M., Keizers, H.L.J. and van den Berg, R.P., "Overview of the Development of Hydrazinium Nitroformate-Based Propellants," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 18, No. 1, pp. 138-145, 2002.